

Acta Cryst. (1965). **19**, 870

Die Elementarzelle des Quecksilber(II)-acetats. Von H. PUFF, G. LORBACHER und R. SKRABS, *Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel, Kiel, Olshausenstr. 40–60, Deutschland*

(Eingegangen am 26. Mai 1965)

Zur Bestimmung der kristallographischen Daten des Quecksilber(II)-acetats, die wir zum Vergleich bei unseren Untersuchungen über ternäre Quecksilberchalkogen-acetate (Becker, 1965) benötigten, verwendeten wir blättchenförmige Einkristalle, die durch langsames Abkühlen einer bei 50 °C gesättigten und schwach mit Essigsäure angesäuerten Lösung von $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ p.a. (Fa. Merck) erhalten wurden. Die Kristalle waren gegen Tageslicht und besonders gegen Röntgenstrahlen sehr empfindlich, was schnelles Justieren und kurze Belichtungszeiten erforderlich machte.

Mit den aus Drehkristall-, Präzessions- und Weissenbergaufnahmen (0. und 1. Schichtlinie) erhaltenen angenäherten Konstanten einer monoklinen Elementarzelle wurde die Pulver-Diffraktometeraufnahme eines Präparates indiziert, das nach den Ergebnissen der Analyse [Hg: gef. 62,79% (ber. 62,95%); C: 15,22% (15,07%); H: 1,92% (1,90%)] frei von basischem Acetat und anderen Verunreinigungen war. Bei dieser Aufnahme wurde die Lage der Reflexe durch Zumischen von Bleinitrat [$a=7,8568$ Å (Swanson, Gilfrich & Ugrinic, 1955)] geeicht. Daraus ergaben sich durch eine Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate die genauen Werte der Gitterkonstanten zu:

$$a=4,62_0, b=20,14_2, c=7,15_8 \text{ \AA}; \beta=107,9_5^\circ.$$

Die b -Achse ist Blättchennormale. Aus dem Literaturwert der Dichtezahl $D^{23}=3,286$ (Brauer, 1962) errechnet man die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z=3,94 \approx 4$. Die röntgenographisch bestimmte Dichte beträgt $d_{\text{roe}}=3,33 \text{ g.cm}^{-3}$.

Die Auslöschungsbedingungen

hkl in allen Ordnungen vorhanden

$h0l$ in allen Ordnungen vorhanden

$0k0$ nur mit $k=2n$ vorhanden

zeigen, dass als Raumgruppen

$P2_1/m$ (C_{2h}^2 , nr. 11) und $P2_1$ (C_2^2 , nr. 4)

in Frage kommen.

Eine Bestimmung der Atomlagen ist von uns nicht beabsichtigt.

Literatur

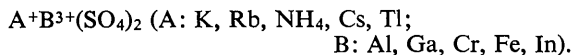
- BECKER, H. (1965). Staatsexamensarbeit Kiel.
BRAUER, G. (1962). *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 2. Aufl., S. 979. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag.
SWANSON, H. E., GILFRICH, N. T. & UGRINIC, G. M. (1955). *Nat. Bur. Stand. Circular*, 539, 5.

Acta Cryst. (1965). **19**, 870

Über trigonale Doppelsulfate. Von W. FRANKE und G. HENNING, *Freie Universität Berlin, Mineralogisches Institut, Berlin-Lichterfelde-West, Deutschland*

(Eingegangen am 12. Mai 1965)

Die Anhydrate der Alaune haben die allgemeine Formel:



Vegard & Maurstad fanden 1928 bei der Untersuchung der KAl -, NH_4Al -, KCr - und NH_4Fe -Verbindung als wahrscheinliche Raumgruppe $P321$ (D_3^2) (trigonal), Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle = 1. Hinweise auf eine sechszählige Symmetrie der Kristalle finden sich bereits bei Klobb (1893), der einige Vertreter aus dem Schmelzfluss herstellte.

Die den oben angegebenen 25 Kationenkombinationen entsprechenden Doppelsulfate wurden durch thermischen Abbau der jeweiligen Alaune bei 350 °C dargestellt. $KIn(SO_4)_2$ wurde durch langsames Eindampfen einer stark schwefelsauren Lösung der entsprechenden Zusammensetzung bei 120 °C und Waschen des Niederschlags mit Alkohol erhalten.

Tabelle 1. Gitterkonstanten und Achsenverhältnisse

Formel	a_0	c_0	c/a
$CsAl(SO_4)_2$	4,757 Å	8,817 Å	1,853
$RbAl(SO_4)_2$	4,738	8,320	1,756
$TlAl(SO_4)_2$	4,726	8,381	1,773
$NH_4Al(SO_4)_2$	4,716	8,270	1,753
$KAl(SO_4)_2$	4,709	7,984	1,695
$CsGa(SO_4)_2$	4,789	8,873	1,853
$RbGa(SO_4)_2$	4,782	8,310	1,737
$TlGa(SO_4)_2$	4,756	8,374	1,761
$NH_4Ga(SO_4)_2$	4,754	8,318	1,750
$CsCr(SO_4)_2$	4,815	8,860	1,840
$RbCr(SO_4)_2$	4,773	8,359	1,751
$TlCr(SO_4)_2$	4,770	8,397	1,760
$NH_4Cr(SO_4)_2$	4,768	8,295	1,740
$KCr(SO_4)_2$	4,743	8,058	1,699
$CsFe(SO_4)_2$	4,901	8,805	1,797
$RbFe(SO_4)_2$	4,857	8,338	1,717
$TlFe(SO_4)_2$	4,813	8,283	1,721
$NH_4Fe(SO_4)_2$	4,839	8,291	1,713

Mit Ausnahme der Indiumverbindungen, sowie des Kalium-Gallium- und des Kalium-Eisen-Doppelsulfats liessen sich die Pulverdiagramme (Zählrohr-Diffraktometer, Cu $K\alpha$, bzw. Fe $K\alpha$) aller Doppelsulfate einwandfrei trigonal indizieren.

Ein Vergleich der Intensitätsverhältnisse und der Gitterkonstanten zeigt, dass alle Verbindungen isotyp sind.

Die entsprechenden d -Werte und Intensitäten werden im X-ray Powder Data File 1966 erscheinen.

Die Molvolumina zeigen additive Beziehungen, die Differenzen aller Wertepaare, die durch das Auswechseln zweier bestimmter Kationen gekennzeichnet sind, erweisen sich als näherungsweise konstant. Statt des Molvolumens wurde mit dem Volumen der Elementarzelle gerechnet. Beim Einbau diadocher Bausteine unter Wahrung einer mittleren Packungsdichte von 50 % sollte die Zunahme des Zellvolumens gleich der doppelten Differenz der Eigenolumina der zu vertauschenden Bausteine sein, also

$$dV = (8\pi/3) \cdot (r_1^3 - r_2^3)$$

(Ionenradien nach Ahrens). Die Volumeninkremente bei Vertauschung der einwertigen Kationen zeigen eine gute Übereinstimmung mit diesem Modell (Tabelle 2).

Die Inkremente bei Übergängen zwischen dreiwertigen Kationen verlaufen gleichsinnig mit denen der entsprech-

enden Alaune (Haussühl, 1961) und sind von gleicher Grössenordnung. Mit dem oben angeführten Modell stimmen diese Inkremente nicht überein, auch die Annahme der Additivität der Ionenradien analog zum Verlauf der Inkremente bei den Alkalihalogeniden vom Steinsalz-Typ führt zu keiner Übereinstimmung.

Die Berechnung unter der Annahme starrer Ionenkugeln ergibt je nach Verbindung eine Packungsdichte zwischen 62 % und 67 %. Die Raumerfüllung steigt mit abnehmendem Radius sowohl des einwertigen als auch des dreiwertigen Kations.

Für das Volumen sind fast ausschliesslich die grossen Ionen des Sauerstoffs und des Alkalimetalls massgebend. Die beobachteten Volumeninkremente beim Übergang zwischen einwertigen Kationen lassen sich (wie Tabelle 2 zeigt) nur mit einer Packungsdichte von 50 % vereinbaren. Dies dürfte auf die unterschiedliche Polarisierbarkeit von Sauerstoff- und Alkalimetallion zurückzuführen sein; die nur schwach polarisierbaren, quasi härteren positiven Ionen fügen sich nur unter Schaffung grösserer Zwischenräume in das Gitter ein.

Diese Überlegung ist auf die wesentlich kleineren dreiwertigen Kationen nicht übertragbar. Es ist deshalb einleuchtend, dass die Annahme einer mittleren Packungsdichte die Volumeninkremente hier nicht zu erklären vermag.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Ihre finanzielle Unterstützung.

Tabelle 2. Vergleich der berechneten und beobachteten mittleren Volumeninkremente beim Übergang zwischen einwertigen Kationen (Einheit: 10^{-24} cm³).

	$dV_{\text{beobachtet}}$	$dV_{\text{berechnet}}$
K-Cs	20,1	19,3
NH ₄ -Cs	14,2	14,5
Rb-Cs	12,1	12,4
K-Rb	8,1	6,9
K-NH ₄	6,1	4,8
NH ₄ -Rb	2,0	2,1

Literatur

- AHRENS, L. H. (1952). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155.
 HAUSSÜHL, S. (1961). *Z. Kristallogr.* **116**, 371.
 KLOBB, T. (1893). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **117**, 311.
 VEGARD, L. & MAURSTAD, A. (1928). *Z. Kristallogr.* **69**, 519.

Notes and News

Announcements and other items of crystallographic interest will be published under this heading at the discretion of the Editorial Board. The notes (in duplicate) should be sent to the General Secretary of the International Union of Crystallography (D. W. Smits, Rekencentrum der Rijksuniversiteit, Grote Appelstraat 11, Groningen, The Netherlands). Publication of an item in a particular issue cannot be guaranteed unless the draft is received 8 weeks before the date of publication.

The Transactions of the American Crystallographic Association

The American Crystallographic Association is starting a new publication entitled *The Transactions of the American Crystallographic Association*. The publication will report symposia at ACA meetings. The first volume reports the symposium on 'Accuracy in X-ray intensity measurement' which was held at Suffern, New York, in February 1965. The editor of this first issue is Dr Sidney Abrahams.

The publication will be distributed free to members of the A.C.A. Libraries and non-members may obtain copies from the Polycrystal Book Service, P.O. Box 11567, Pittsburgh, Pennsylvania 15238. The price of the first issue is \$3.50.

International Mineralogical Association

During the Fifth General Congress in Cambridge, England, symposia will be held on the following topics on 31 August, 1 and 2 September 1966:

- Crystal growth, with special reference to minerals, or bonding forces in mineral structures. Organizer: Prof. R. Kern, Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Université de Nancy, France.
- Pyroxenes and amphiboles. Organizer: Dr P. Gay, Department of Mineralogy and Petrology, Downing Place, Cambridge, England.
- Other topics of interest to mineralogists. Organizers: Dr Brian Mason, Smithsonian Institution, U.S. National Museum, Washington D.C., U.S.A. (for contributions from the Western hemisphere) and Dr Henrich Neumann, Mineralogisk-Geologisk Museum, Oslo, Norway (for contributions from the Eastern Hemisphere).

Abstracts, of a length of approximately 250 words, of papers to be presented to these symposia should be sent to the organizers concerned before 30 April 1966. Further details about the meetings can also be obtained from any of these organizers.