

Die Struktur von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Von DORA BEDLIVY* und ANTON PREISINGER

Mineralogisches Institut der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 2. November 1963)

Abstract

Crystals of $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ have the lattice parameters

$$\begin{array}{l} \text{and} \\ a = 9,33_1, \quad c = 12,85_0 \text{ \AA}, \\ a = 9,49_6, \quad c = 13,05_7 \text{ \AA}, \end{array}$$

space group $P4_322-D_4^7$ ($P4_122-D_4^3$), $Z = 4$. The structures have been determined by two-dimensional Fourier and (F_o-F_c) syntheses along [001] and [100]. Each Na ion is surrounded by six water molecules. These Na–H₂O octahedra form two different types of chains $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]$ and $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]$, both along [001]. The chains are linked to each other by hydrogen bonds, O–H \cdots O and O–H \cdots S and O–H \cdots Se, respectively.

Auszug

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - und $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Kristalle besitzen die Gitterkonstanten

$$\begin{array}{l} \text{und} \\ a = 9,33_1, \quad c = 12,85_0 \text{ \AA}, \\ a = 9,49_6, \quad c = 13,05_7 \text{ \AA}, \end{array}$$

die Raumgruppe $P4_322-D_4^7$ ($P4_122-D_4^3$), $Z = 4$. Die Strukturen wurden mittels zweidimensionaler Fourier- und (F_o-F_c)-Synthesen parallel [001] und [100] bestimmt. Jedes Na-Ion ist von sechs Wassermolekülen umgeben. Diese Na–H₂O-Oktäeder bilden zwei verschiedene Ketten, $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]$ und $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]$, die parallel [001] liegen. Die Ketten sind durch O–H \cdots O- und O–H \cdots S- bzw. O–H \cdots Se-Wasserstoffbrücken miteinander verbunden.

Einleitung

Das Natriumsulfid bildet eine Reihe von Hydraten, von denen das 9-Hydrat bis zu einer Temperatur von +48°C als stabile Phase auftritt (GMELIN, S. 477). Ebenso stellt das Natriumselenid-9-Hydrat

* Sonst Museo Bernardino Rivadavia, Buenos Aires, Argentinien.

eine bei Zimmertemperatur stabile Phase dar. Älteste Versuche über die Bildung von Natriumsulfid stammen von BERTHOLLET, 1798, Angaben über die Darstellung des $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ von BERZELIUS, 1826, und über das $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ von FABRE, 1887. Die Dichte wurde erstmals von FILHOL, 1847 mit $\rho = 2,471$, jedoch ohne genaue Formel angegeben. Dieser Wert wurde bis zu seiner Richtigstellung durch A. GRUND und A. PREISINGER 1951, in der Literatur angeführt. Die ersten kristallographischen Messungen wurden am $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ von RAMMELSBURG 1866 ausgeführt. Die Gitterkonstanten und die Raumgruppe des $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurde von A. GRUND und A. PREISINGER 1951 bestimmt. Der strukturelle Aufbau des $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurde von A. PREISINGER 1955 gegeben. Die Isotypie des $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ mit dem $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurde von D. BEDLIVY und A. PREISINGER 1961 und D. BEDLIVY 1961 festgestellt. In den gleichen Arbeiten wurde auch die Isotypie der 5-Hydrate des Na_2S , Na_2Se und Na_2Te und deren Gitterkonstanten und Raumgruppe, sowie die Struktur des $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ mit einem R -Wert von 0,16 angeführt.

Experimentelles

Im Handel erhältliches $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck) wird mit 75–78%igem Alkohol überdeckt und im Wasserbad langsam auf 50°C erwärmt (GMELIN, S. 478). Es bildet hierbei eine farblose Flüssigkeit, die sich bei längerem Stehen an der Luft schwach gelb färbt. Diese Lösung wird warm filtriert, eine kleine Menge des Filtrates auf ein vorgewärmtes Uhrglas gebracht und langsam abgekühlt. Hierbei kristallisiert das $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in farblosen, länglichen, tetragonal prismatischen Kristallen aus. Haben die Kristalle einen Durchmesser von 0,2 mm erreicht, wird ein Kristall mit der Mutterlauge in eine Kapillare aus für Röntgenstrahlen durchlässigem Glas eingesogen und diese mit Stearin luftdicht verschlossen. Der tetragonale Kristall liegt in der Kapillare nach der c -Achse orientiert. Dieses rasche Einschließen in die Kapillare ist notwendig, da das $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ an der Luft zersetzt wird. Der eingeschlossene Kristall kristallisiert weiter, bis er die Gestalt des Kapillarzyinders annimmt.

Das 9-Hydrat des Na_2Se wird durch Einleiten von H_2Se in NaOH unter N_2 -Atmosphäre dargestellt, der Selenwasserstoff durch Zersetzen von Al_2Se_3 mittels wäßriger HCl (L. MOSER und E. DOCTOR, 1921; G. R. WAITKINS und R. SHUTT, 1946). Das $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ fällt bei $+10^\circ\text{C}$ als feinkristalliner Niederschlag aus. Zur Herstellung von Einkristallen wird die NaOH -Vorlage während des Einleitens von

H_2Se auf $+50^\circ\text{C}$ erwärmt. Beim langsamen Abkühlen fallen feine Kristallnadeln des $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aus. Läßt man diese Kristalle samt Lösung ohne Luftzutritt ungefähr 3 Wochen bei einer Temperatur von $+15^\circ\text{C}$ stehen, so wandeln sich die feinen Kristallnadeln des 5-Hydrates in Kristalle des $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ um (D. BEDLIVY, 1961). Das Einbringen von Einkristallen in Kapillaren für röntgenographische Aufnahmen muß in einer Schutzgasatmosphäre (N_2) erfolgen, da sich die Kristalle sowie die Mutterlauge an der Luft sehr schnell unter Ausscheidung von rotem Se zersetzen.

Es werden Pulveraufnahmen und Einkristallaufnahmen der $(hk0)$ -, $(hk1)$ - und $(hk2)$ -Reflexe mittels einer Weissenberg-Kamera mit Nigefilterter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) und Einkristallaufnahmen der $(h0l)$ -Reflexe mittels einer Buerger-Kamera mit Zr-gefilterter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$) gemacht. Die verwendeten Kristalle sind zylindrisch mit einem Durchmesser von 0,2 mm und einem $R\mu_{\text{Cu}} = 0,35$ ($R\mu_{\text{Mo}} = 0,04$) für $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und einem $R\mu_{\text{Cu}} = 0,58$ ($R\mu_{\text{Mo}} = 0,35$) für $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Die Intensitäten der Pulveraufnahmen werden mit einem Mikrophotometer gemessen. Für die Bestimmung der Intensitäten der Einkristallaufnahmen wird die „multiple Filmmethode“ verwendet, so daß etwa 12 Einzelbeobachtungen pro F_{hkl} möglich sind. Für das $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ werden 243 Reflexe geschätzt, für das $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 131 Reflexe. Die Reduktion der Intensitäten auf die Berechnung der Strukturformfaktoren erfolgt mit Hilfe der *International Tables*, 1959.

Alle strukturellen Berechnungen werden auf dem Magnettrommel-Rechner IBM 650 ausgeführt. Das Fouriersynthese-Programm ist von QUITTING, Darmstadt, und das Strukturformfaktor-Programm sowie das Abstands- und Winkel-Programm von SHIONO, Pittsburg, geschrieben worden.

Gitterkonstanten und Raumgruppe

In Tab. 1 werden die ersten 65 Reflexe des $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ mit ihren beobachteten und berechneten d -Werten angeführt. Die größte Intensität wird jeweils mit 100 angenommen. In Tab. 2 sind die Gitterkonstanten, die Achsenverhältnisse und die Dichten sowie der optische Charakter beider Substanzen angegeben.

Aus den systematischen Auslöschungen, $(00l)$ nur mit $l = 4n$ vorhanden, ergibt sich als charakteristische Raumgruppe für beide Substanzen $P4_322-D_4^7(P4_122-D_4^3)$. Der Zellinhalt beträgt vier Formeleinheiten.

Tabelle 1. Pulveraufnahmen von Na₂S · 9H₂O und Na₂Se · 9H₂O

Na ₂ S · 9H ₂ O						Na ₂ Se · 9H ₂ O							
1/1 ₁	d _o	d _c	hkl	1/1 ₁	d _o	d _c	1/1 ₁	d _o	d _c	hkl	1/1 ₁	d _o	d _c
30	9,33	9,32	100	31	9,51	9,50	26	2,52	2,52	303	-	-	2,56
50	7,55	7,55	101	100	7,72	7,71	65	2,48	2,48	105	38	2,52	2,52
-	-	6,60	110	7	6,69	6,70	25	2,43	2,43	313	20	2,47	2,47
75	5,86	5,86	111	-	-	5,97	82	2,40	(2,40 322)	-	-	2,44	(2,44 2,43)
25	5,29	5,29	102	80	5,40	5,39	21	2,334	2,333	400	15	2,375	2,376
-	-	4,66	200	-	-	4,75	35	2,299	(2,302 224)	20	2,339	(2,340 2,338)	
-	-	4,60	112	-	-	4,71	-	-	2,296	401	-	-	2,301
35	4,39	4,39	201	49	4,47	4,47	-	-	2,260	410	-	-	2,287
22	4,18	4,17	210	48	4,25	4,25	32	2,244	(2,250 205)	20	2,279	(2,272 2,270)	
25	3,97	3,97	211	58	4,05	4,04	-	-	2,215	323	-	-	2,254
-	-	3,89	103	-	-	3,96	-	-	2,199	330	-	-	2,239
45	3,77	3,77	202	85	3,85	3,85	32	2,194	(2,235 304)	20	2,279	(2,272 2,270)	
-	-	3,59	113	30	3,64	3,65	-	-	2,230	411	-	-	2,254
5	3,50	3,50	212	10	3,57	3,56	-	-	2,193	402	52	2,228	(2,231 2,225)
-	-	3,30	220	10	3,35	3,36	32	2,194	(2,193 402)	52	2,228	(2,231 2,225)	
85	3,21	(3,21 004)	221	95	3,26	(3,26 3,25)	-	-	2,188	215	-	-	2,210
-	-	3,16	203	-	-	3,21	-	-	2,173	314	-	-	2,210
43	3,11	3,11	300	60	3,17	3,17	7	2,135	2,135	412	4	2,177	2,178
10	3,03	(3,04 3,02)	301	-	-	3,09	20	2,088	2,087	420	28	2,122	(2,123 2,120)
75	2,99	2,99	213	93	3,04	3,04	-	-	2,085	106	-	-	2,115
22	2,95	(2,95 2,94)	310	-	-	3,01	35	2,061	2,060	421	40	2,097	2,096
22	2,88	(2,89 2,88)	311	4	2,93	(2,94 2,93)	-	-	2,049	403	-	-	2,084
100	2,80	2,80	302	58	2,85	2,85	29	2,021	(2,027 2,027)	225	25	2,058	(2,061 2,053)
11	2,68	2,68	312	5	2,73	2,73	6	2,002	2,002	413	23	2,039	2,038
55	2,64	2,64	304	13	2,70	2,69	-	-	2,015	324	-	-	2,022
25	2,61	2,61	223	60	2,65	(2,66 2,64)	-	-	1,985	422	-	-	2,015
62	2,59	2,59	320	60	2,65	2,64	41	1,945	(1,947 1,938)	315	33	1,975	(1,978 1,971)
45	2,54	(2,55 2,54)	321	53	2,59	(2,59 2,58)	-	-	1,985	305	-	-	2,015

Tabelle 2. Gitterkonstanten, Achsenverhältnis, Dichte und optischer Charakter von Na₂S · 9H₂O und Na₂Se · 9H₂O

	Na ₂ S · 9H ₂ O	Na ₂ Se · 9H ₂ O
a	9,331 ± 0,001 Å	9,496 ± 0,001 Å
c	12,850 ± 0,002 Å	13,057 ± 0,002 Å
a:c	1 : 1,377	1 : 1,375
ρ röntg.	1,426	1,620
ρ pyknom.	1,40 (A. GRUND und A. PREISINGER, 1951)	
a:c morph.	1 : 1,388 (√2 · 0,982) (RAMMELBERG, 1866)	
opt. Charakter	einachsige +	einachsige +

Strukturbestimmung

Patterson-Projektionen parallel [001] und [100] werden für beide Verbindungen berechnet. Durch Vergleich der Patterson-Projektionen wird die Lage des S bzw. Se bestimmt. Mit Hilfe der „isomorphen Ersatzmethode“ werden die Phasen für das Na₂S · 9H₂O ermittelt. Die damit gerechneten Fourier-Synthesen parallel [001] und [100] ergeben die Aufteilung der Atome auf die folgenden Punktlagen

(Tab.3): S auf $4b$, Na_I auf $4b$, Na_{II} auf $4a$, O_I auf $4c$ und $\text{O}_{II}-\text{O}_V$ auf die allgemeine Punktlage $8d$. Die aus den Fourier-Synthesen resultierenden Parameter ergeben beim Vergleich der berechneten mit den

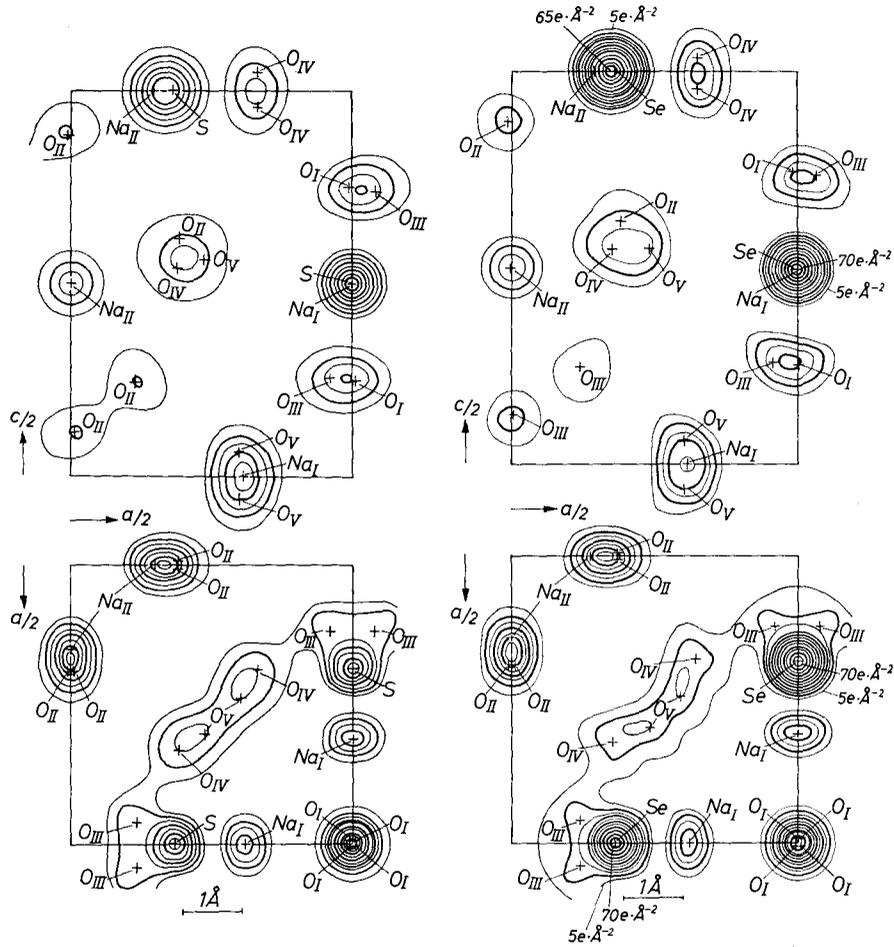


Abb. 1

Abb. 2

Abb.1. Absolute Fourierprojektion von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ parallel $[001]$ und $[100]$. Die Atomlagen sind durch Kreuze markiert. Die Höhenschichtlinien 5, 15, 25, 35 und $45 e \cdot \text{\AA}^{-2}$ sind schwach ausgezogen, die Höhenschichtlinien 10, 20, 30, 40 und $50 e \cdot \text{\AA}^{-2}$ sind stärker hervorgehoben.

Abb.2. Absolute Fourierprojektion von $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ parallel $[001]$ und $[100]$. Die Atomlagen sind durch Kreuze markiert. Die Höhenschichtlinien 5, 15, 25, 35, 45, 55 und $65 e \cdot \text{\AA}^{-2}$ sind schwach ausgezogen, die Höhenschichtlinien 10, 20, 30, 40, 50, 60 und $70 e \cdot \text{\AA}^{-2}$ sind stärker hervorgehoben.

beobachteten Strukturfaktoren einen R -Wert von 0,16 (D. BEDLIVY, 1961, D. BEDLIVY und A. PREISINGER, 1961).

Mit Hilfe von mehreren Zyklen von $(F_o - F_c)$ -Synthesen parallel [001] und [100] wird der R -Wert im Bereich bis zu $(\sin \theta)/\lambda = 0,65 \text{ \AA}^{-1}$ auf 0,075 verbessert. In analoger Weise wird für das $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ vorgegangen. Abb. 1 und 2 zeigen die absolute Fourierprojektion parallel [001] und [100] für $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 3. Punktlagen der Raumgruppe $P4_322-D_4^7$

8 d	$x y z$;	$\bar{x} \bar{y} \frac{1}{2} + z$;	$\bar{y} x \frac{3}{4} + z$;	$y \bar{x} \frac{1}{4} + z$;
	$\bar{x} y \bar{z}$;	$x \bar{y} \frac{1}{2} - z$;	$\bar{y} \bar{x} \frac{3}{4} - z$;	$y x \frac{1}{4} - z$;
4 c	$x x \frac{3}{8}$;	$\bar{x} \bar{x} \frac{1}{8}$;	$x \bar{x} \frac{7}{8}$;	$\bar{x} x \frac{5}{8}$;
4 b	$\frac{1}{2} x 0$;	$\frac{1}{2} \bar{x} \frac{1}{2}$;	$x \frac{1}{2} \frac{1}{4}$;	$\bar{x} \frac{1}{2} \frac{3}{4}$;
4 a	$0 x 0$;	$0 \bar{x} \frac{1}{2}$;	$x 0 \frac{1}{4}$;	$\bar{x} 0 \frac{3}{4}$;

Geht man von der Annahme aus, daß sich die Gestalt des Wassermoleküls in Hydraten wenig ändert und trägt für das Wassermolekül die Abstandswerte $\text{O}-\text{H} = 0,99 \text{ \AA}$, $\text{H}-\text{H} = 1,58 \text{ \AA}$ und $\text{H}-\text{O}-\text{H} = 106^\circ$ (M. ATOJI und R. E. RUNDLE, 1958) auf, und zwar so, daß die H-Atome in die Nähe der Verbindungslinie eines benachbarten Wassermoleküls oder S-Ions zu liegen kommen, so findet man in der $(F_o - F_c)$ -Synthese (Abb. 3) die H-Atome in der Nähe der positiven Elektronendichten.

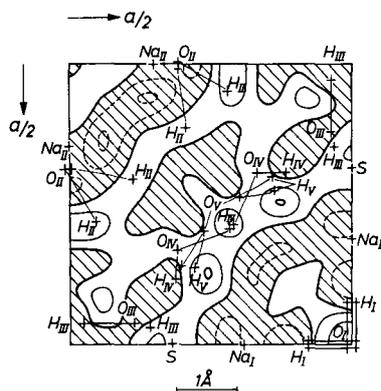


Abb. 3. $(F_o - F_c)$ -Synthese parallel [001] von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. F_c sind ohne Berücksichtigung der H-Atome berechnet. Gebiete negativer Differenzdichte sind schraffiert. Die Nulllinie ist stark ausgezogen, die Höhenschichtlinien sind schwach gezeichnet, und zwar $-0,5$ und $-1,0 e \cdot \text{ \AA}^{-2}$ gestrichelt und $+0,5$ und $+1,0 e \cdot \text{ \AA}^{-2}$ voll. Die Atomlagen sind durch Kreuze markiert. Die H-O-Bindungen sind innerhalb der Wassermoleküle durch Striche verbunden.

Tabelle 4
Parameterwerte und Temperaturfaktoren für $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$				$\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$			
	x	y	z	B	x	y	z	B
S bzw. Se	0,500	0,186	0,500	1,2	0,500	0,183	0,500	1,6
Na_I	0,500	0,309	0,000	1,9	0,500	0,308	0,000	2,0
Na_{II}	0,147	0,000	0,750	1,6	0,143	0,000	0,750	1,6
O_I	0,506	0,506	0,125	1,4	0,505	0,505	0,125	1,4
O_{II}	0,190	0,993	0,559	1,7	0,188	0,994	0,563	1,8
O_{III}	0,459	0,115	0,123		0,464	0,120	0,122	
O_{IV}	0,331	0,186	0,728		0,324	0,178	0,730	
O_V	0,300	0,238	0,280		0,299	0,242	0,279	

In Tab. 4 sind die Parameterwerte und isotropen Temperaturfaktoren (B) für beide Verbindungen angeführt. Als mittlere Fehler der Parameter ergeben sich aus einer Fehlerabschätzung nach H. LIPSON und W. COCHRAN (1953) für das $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ für S $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$, für Na $5,4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ und für O $5,1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$, für das $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ für Se $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$, für Na $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ und für O $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$.

Tabelle 5. $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Vergleich der F_o - und F_c -Werte für die (hkl)- und ($h0l$)-Reflexe

hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c
1 0 0	25,1	-21,5	4 3 0	32,1	-33,6	3 0 1	18,5	-17,9	4 0 5	63,6	-62,7
2 0 0	4,8	6,2	5 3 0	40,2	40,0	4 0 1	55,5	-50,9	5 0 5	17,2	-17,0
3 0 0	82,0	-85,8	6 3 0	48,9	-44,2	5 0 1	35,7	-36,1	6 0 5	14,2	18,9
4 0 0	87,4	84,6	7 3 0	4,7	-5,5	6 0 1	41,9	39,5	7 0 5	13,3	15,3
5 0 0	22,7	-25,6	8 3 0	11,1	-10,7	7 0 1	6,0*	12,1	1 0 6	6,0*	-5,4
6 0 0	104,7	106,6	9 3 0	12,7	-10,5	8 0 1	6,0*	-2,0	2 0 6	81,5	83,2
7 0 0	7,9	-7,8	10 3 0	26,6	-27,1	1 0 2	25,5	-27,0	3 0 6	6,0*	-8,8
8 0 0	10,5	10,4	11 3 0	5,0*	-0,1	2 0 2	55,5	57,1	4 0 6	59,2	59,7
9 0 0	5,0*	-5,2	4 4 0	10,4	-8,9	3 0 2	96,1	-96,5	5 0 6	6,0*	0,8
10 0 0	60,4	60,8	5 4 0	25,6	-23,5	4 0 2	67,5	66,4	6 0 6	6,0*	4,0
11 0 0	5,0*	-2,1	6 4 0	25,6	25,5	5 0 2	25,1	25,5	7 0 6	10,0	-15,6
1 1 0	4,5	7,6	7 4 0	5,0*	-4,7	6 0 2	6,0*	-8,9	1 0 7	21,5	-25,0
2 1 0	29,4	50,7	8 4 0	15,6	-13,1	7 0 2	42,5	-43,7	2 0 7	6,0*	7,1
3 1 0	55,8	51,9	9 4 0	18,5	-17,5	8 0 2	39,4	40,6	3 0 7	6,0*	12,9
4 1 0	4,5	4,9	10 4 0	17,3	10,9	1 0 5	9,8	-8,2	4 0 7	6,0*	-1,5
5 1 0	35,5	35,2	11 4 0	6,9	-8,1	2 0 5	20,0	22,5	5 0 7	17,6	-22,0
6 1 0	9,5	7,8	5 5 0	6,5	6,8	3 0 5	61,6	56,9	6 0 7	13,1	10,9
7 1 0	25,0	21,6	6 5 0	11,0	13,0	4 0 5	20,2	-20,5	0 0 8	102,2	105,6
8 1 0	8,5	6,8	7 5 0	13,1	14,6	5 0 5	21,4	-24,9	1 0 8	39,7	40,6
9 1 0	7,0	9,6	8 5 0	10,7	10,2	6 0 5	6,0*	-10,4	2 0 8	28,2	-28,8
10 1 0	14,1	-16,3	9 5 0	5,0*	2,5	7 0 5	6,0*	1,1	3 0 8	58,2	54,0
11 1 0	5,0*	2,8	10 5 0	5,0*	-1,5	8 0 5	6,0*	-7,2	4 0 8	19,8	-18,1
2 2 0	14,8	-17,0	6 6 0	60,9	58,8	0 0 4	120,0	125,5	5 0 8	40,4	43,9
3 2 0	86,6	-85,4	7 6 0	14,6	-17,1	1 0 4	22,2	-16,0	6 0 8	46,8	-42,9
4 2 0	37,6	-39,6	8 6 0	5,0*	3,8	2 0 4	75,6	72,5	1 0 9	30,0	28,4
5 2 0	5,8	3,9	9 6 0	10,1	-11,7	3 0 4	19,6	-16,4	2 0 9	20,5	24,5
6 2 0	5,0*	5,8	10 6 0	22,5	21,9	4 0 4	34,9	-33,1	3 0 9	17,3	-18,9
7 2 0	5,0*	4,6	7 7 0	6,4	9,9	5 0 4	19,9	-16,5	4 0 9	23,3	-26,9
8 2 0	24,7	-22,3	8 7 0	15,5	15,1	6 0 4	66,5	-62,8	1 0 10	16,8	-16,8
9 2 0	4,9	-6,8	9 7 0	9,6	11,4	7 0 4	6,0*	5,5	2 0 10	59,3	60,7
10 2 0	5,0*	-0,5	8 8 0	26,2	-27,2	1 0 5	78,9	80,5	3 0 10	6,0*	13,0
11 2 0	6,1	19,0	1 0 1	25,1	25,5	2 0 5	65,4	65,5	4 0 10	56,2	58,4
3 3 0	55,8	-60,7	2 0 1	58,0	59,8	3 0 5	6,0*	5,5			

Tabelle 6. $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Vergleich der F_o - und F_c -Werte für die (hk1)- und (hk2)-Reflexe

h k l	F_o	A_c	B_c	h k l	F_o	A_c	B_c	h k l	F_o	A_c	B_c
1 0 1	25,1	25,3		2 2 1	50,6	36,2	-36,2	7 4 1	21,0	13,0	-17,1
2 0 1	39,2	39,8		3 2 1	28,6	-14,4	-21,0	8 4 1	28,0	-2,9	28,2
3 0 1	17,9	-17,9		4 2 1	56,7	-39,1	-36,5	9 4 1	8,5	7,5	-7,5
4 0 1	58,0	-50,9		5 2 1	13,9	-3,6	15,3	10 4 1	16,7	-13,2	9,6
5 0 1	34,8	-36,1		6 2 1	19,4	10,3	-14,9	11 4 1	12,4	-4,1	-13,0
6 0 1	44,5	39,5		7 2 1	15,6	18,5	4,4	5 5 1	15,3	-13,9	13,9
7 0 1	9,7	12,2		8 2 1	38,8	18,0	-36,6	6 5 1	29,2	-22,6	14,5
8 0 1	5,0*	-2,0		9 2 1	5,0*	-4,7	-0,4	7 5 1	5,0*	2,5	2,6
9 0 1	5,0*	-0,6		10 2 1	19,8	-15,7	-14,1	8 5 1	5,0*	-4,4	7,4
10 0 1	9,9	-9,9		11 2 1	11,7	5,0	12,3	9 5 1	10,0	7,0	3,6
11 0 1	12,7	-13,8		3 3 1	17,5	10,9	-10,9	10 5 1	13,6	10,3	11,2
1 1 1	41,5	26,6	-26,6	4 3 1	14,0	4,8	-14,1	6 6 1	5,0*	0,4	-0,4
2 1 1	23,7	9,1	-24,3	5 3 1	15,6	4,2	-13,0	7 6 1	22,5	18,2	12,3
3 1 1	23,0	7,6	-18,5	6 3 1	27,2	-25,2	4,1	8 6 1	17,4	0,2	-14,1
4 1 1	36,4	38,4	-3,3	7 3 1	5,0*	-7,8	3,6	9 6 1	6,2	-3,6	1,3
5 1 1	34,5	-32,4	-18,3	8 3 1	12,0	11,1	-5,5	10 6 1	8,1	-8,1	-1,7
6 1 1	43,5	-23,1	-37,9	9 3 1	9,8	9,4	0,5	7 7 1	6,6	-4,6	4,6
7 1 1	15,4	-12,0	-7,4	10 3 1	6,0	9,1	2,6	8 7 1	10,4	8,9	0,8
8 1 1	5,0*	6,3	0,6	11 3 1	5,0	4,2	2,1	9 7 1	6,5	3,7	6,8
9 1 1	9,3	3,7	7,1	4 4 1	87,0	-60,7	60,7	8 8 1	6,9	6,7	-6,7
10 1 1	25,0	16,9	-19,1	5 4 1	16,6	-2,7	-15,4				
11 1 1	5,0*	-3,4	-3,7	6 4 1	27,0	15,8	21,0				
h k 2	F_o	A_c	B_c	h k 2	F_o	A_c	B_c	h k 2	F_o	A_c	B_c
1 0 2	25,5	-27,0		2 2 2	27,0	0	30,9	7 4 2	24,9	-22,6	-11,4
2 0 2	52,6	57,1		3 2 2	78,4	79,4	-2,8	8 4 2	16,9	12,6	-6,4
3 0 2	95,0	-96,5		4 2 2	24,1	-16,6	11,9	9 4 2	5,5*	3,9	1,3
4 0 2	68,7	66,4		5 2 2	15,0	3,4	-17,1	10 4 2	11,3	-11,9	4,9
5 0 2	23,1	23,5		6 2 2	21,0	-18,5	8,1	11 4 2	5,5*	-4,7	-0,1
6 0 2	9,0	-8,9		7 2 2	15,0	15,0	-8,8	5 5 2	5,5*	0	5,3
7 0 2	46,0	-43,7		8 2 2	13,2	-11,2	8,2	6 5 2	5,5*	6,7	2,9
8 0 2	39,1	40,6		9 2 2	18,5	18,9	-5,3	7 5 2	17,2	-14,1	13,1
9 0 2	12,9	-12,8		10 2 2	7,2	-6,2	2,8	8 5 2	19,9	-18,5	0,9
10 0 2	9,2	10,0		11 2 2	5,5*	6,7	5,7	9 5 2	10,9	-15,8	-3,5
11 0 2	5,5*	-5,7		3 3 2	13,6	0	-14,9	10 5 2	17,3	17,0	-4,9
1 1 2	5,5*	0	-0,7	4 3 2	11,8	11,1	3,2	6 6 2	12,2	0	-13,7
2 1 2	14,1	-9,6	0,8	5 3 2	22,6	20,4	-11,2	7 6 2	15,1	-13,7	3,6
3 1 2	27,8	-3,2	-23,6	6 3 2	24,8	17,3	18,3	8 6 2	14,9	14,5	-4,1
4 1 2	26,0	17,2	15,7	7 3 2	13,7	-15,3	-1,0	9 6 2	8,7	-8,8	2,6
5 1 2	16,7	12,1	3,5	8 3 2	42,9	-40,0	5,8	10 6 2	7,0	12,2	-0,3
6 1 2	13,2	14,2	9,2	9 3 2	5,5*	6,2	-4,9	7 7 2	5,5*	0	6,8
7 1 2	10,4	-7,4	-7,2	10 3 2	10,4	10,1	-1,5	8 7 2	7,6	-11,0	-1,0
8 1 2	21,4	-19,3	8,8	11 3 2	13,4	12,8	-5,4	9 7 2	5,5*	6,8	4,5
9 1 2	5,5*	-4,4	-1,1	4 4 2	7,4	0	5,9	8 8 2	5,5*	0	-4,9
10 1 2	21,5	21,5	3,1	5 4 2	5,9	2,6	-6,5				
11 1 2	7,3	10,3	0,3	6 4 2	33,8	-32,2	-5,6				

Die mit den Parametern und Temperaturfaktoren der Tab. 4 berechneten Strukturformfaktoren F_c sind für das $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in den Tabellen 5 und 6 und für das $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in der Tab. 7 den beobachteten Strukturformfaktoren F_o gegenübergestellt. Die in den Tab. 5, 6 und 7 mit * bezeichneten F_o -Werte sind nicht beobachtet. An ihrer Stelle ist der wahrscheinliche Wert eines nichtbeobachteten Reflexes nach W. C. HAMILTON, 1955 angegeben. Die Strukturformfaktoren F_c sind ohne Berücksichtigung der H-Atome berechnet.

Die Werte der Atomstreuformfaktoren für O, Na^+ , $\text{S}^{=}$ und $\text{Se}^{=}$ werden den *International Tables*, 1962 entnommen, wobei die Werte für $\text{Se}^{=}$ interpoliert werden.

Tabelle 7. $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Vergleich der F_o - und F_c -Werte für die $(hk0)$ - und $(h0l)$ -Reflexe

h k l	F_o	F_c	h k l	F_o	F_c	h k l	F_o	F_c	h k l	F_o	F_c
1 0 0	39,8	-39,6	4 3 0	63,4	-62,5	3 0 1	25,6	-24,5	4 0 5	86,0	-85,6
2 0 0	14,8	18,2	5 3 0	42,6	42,1	4 0 1	77,4	-75,1	5 0 5	32,0	-32,6
3 0 0	143,0	-148,7	6 3 0	81,3	-84,4	5 0 1	53,5	-47,9	6 0 5	25,0	22,5
4 0 0	110,0	110,2	7 3 0	16,8	16,9	6 0 1	50,0	48,1	7 0 5	32,5	32,9
5 0 0	33,8	-38,2	8 3 0	4,5*	-9,2	7 0 1	25,8	31,7	1 0 6	49,1	-41,7
6 0 0	153,0	153,6	9 3 0	4,5*	11,7	8 0 1	4,5*	4,2	2 0 6	127,0	131,3
7 0 0	21,0	-20,3	10 3 0	51,0	-46,9	1 0 2	71,1	-75,4	3 0 6	4,5*	-8,2
8 0 0	13,6	13,6	11 3 0	4,5*	1,8	2 0 2	109,8	115,7	4 0 6	83,0	86,0
9 0 0	38,1	-35,4	4 4 0	18,1	-19,6	3 0 2	107,8	-96,5	5 0 6	34,3	-35,1
10 0 0	56,7	57,2	5 4 0	4,5*	-0,6	4 0 2	94,7	93,9	6 0 6	4,5*	8,7
11 0 0	4,5*	-4,3	6 4 0	32,4	33,3	5 0 2	25,9	-22,3	7 0 6	30,0	-30,0
1 1 0	19,5	-19,0	7 4 0	4,5*	-2,1	6 0 2	4,5*	-1,4	1 0 7	4,5*	2,0
2 1 0	66,0	66,9	8 4 0	29,7	-29,5	7 0 2	61,5	-59,9	2 0 7	23,9	28,0
3 1 0	53,0	50,4	9 4 0	26,6	-25,4	8 0 2	72,9	77,7	3 0 7	4,5*	5,3
4 1 0	22,0	23,5	10 4 0	13,6	18,0	1 0 3	20,2	22,2	4 0 7	23,0	-24,4
5 1 0	4,5*	0,3	11 4 0	4,5*	2,7	2 0 3	44,9	47,7	5 0 7	26,4	-32,0
6 1 0	4,5*	-2,8	5 5 0	26,5	-23,1	3 0 3	45,9	45,3	6 0 7	26,0	22,9
7 1 0	13,7	12,0	6 5 0	4,5*	6,1	4 0 3	53,5	-47,1	0 0 8	159,0	155,6
8 1 0	30,5	28,2	7 5 0	4,5*	2,3	5 0 3	42,0	-37,1	1 0 8	52,7	54,9
9 1 0	13,8	16,0	8 5 0	33,2	32,3	6 0 3	4,5*	-0,3	2 0 8	34,2	-34,5
10 1 0	4,5*	-11,3	9 5 0	4,5*	3,9	7 0 3	20,0	21,6	3 0 8	97,0	97,8
11 1 0	4,5*	-11,8	10 5 0	4,5*	4,0	8 0 3	4,5*	-3,0	4 0 8	43,4	-36,0
2 2 0	53,2	-57,0	6 6 0	87,4	88,5	0 0 4	181,3	183,6	5 0 8	46,7	50,9
3 2 0	96,5	-92,8	7 6 0	23,0	-26,0	1 0 4	4,5*	2,5	6 0 8	80,2	-77,4
4 2 0	82,1	-89,3	8 6 0	4,5*	3,2	2 0 4	71,2	63,2	1 0 9	52,7	45,3
5 2 0	44,1	45,0	9 6 0	24,0	-28,3	3 0 4	30,0	36,2	2 0 9	40,6	37,2
6 2 0	13,9	11,1	10 6 0	32,9	31,5	4 0 4	57,2	-52,1	3 0 9	18,0	-21,3
7 2 0	14,2	12,9	7 7 0	11,7	12,6	5 0 4	4,5*	-4,6	4 0 9	36,4	-40,8
8 2 0	47,6	-47,0	8 7 0	21,0	22,5	6 0 4	97,4	-96,1	1 0 10	39,8	-45,0
9 2 0	4,5*	-4,5	9 7 0	21,0	19,5	7 0 4	20,7	17,2	2 0 10	91,8	90,0
10 2 0	4,5*	-4,2	8 8 0	40,3	-41,4	1 0 5	103,2	105,9	3 0 10	4,5*	7,4
11 2 0	24,9	23,6	1 0 1	56,6	56,9	2 0 5	87,0	88,5	4 0 10	53,5	59,3
3 3 0	4,5*	-1,2	2 0 1	61,1	66,0	3 0 5	4,5*	-2,4			

Tabelle 8. R -Werte ohne Berücksichtigung der H -Atome

	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	
	nur für beobachtete Reflexe	für alle Reflexe	nur für beobachtete Reflexe	für alle Reflexe
$(hk0)$	0,066	0,075	0,044	0,068
$(h0l)$	0,054	0,075	0,055	0,061
$(hk1)$	0,075	0,090		
$(hk2)$	0,079	0,092		

In Tab. 8 sind die R -Werte für die in den Tab. 5 bis 7 zusammengestellten Strukturaktoren F_o und F_c angegeben.

Beschreibung der Strukturen

Jedes Na -Ion ist von 6 H_2O -Molekülen nahezu oktaedrisch umgeben. Diese $\text{Na}-\text{H}_2\text{O}$ -Oktaeder bilden Ketten, die parallel zur c -Achse liegen. Die Elementarzelle enthält zwei Ketten, von denen in der einen Kette $[\text{Na}_1(\text{H}_2\text{O})_6]$ die Oktaeder über Ecken, in der anderen

Kette $[\text{Na}_{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4]$ die Oktaeder über Kanten miteinander verbunden sind (Abb. 4). Die Na— H_2O -Abstände und die Winkel innerhalb der Oktaeder sind in Tab. 9a angeführt. Die mittlere Abweichung für die

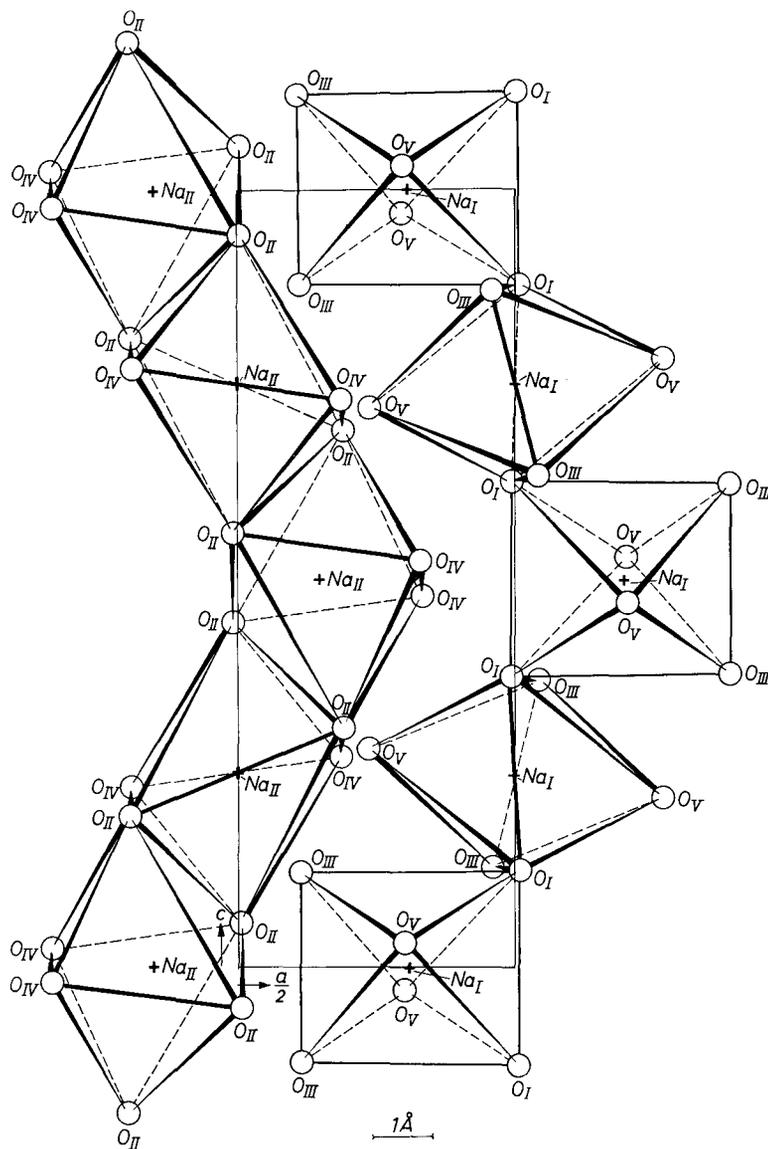


Abb. 4. Projektion der Ketten $[\text{Na}_{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4]$ und $[\text{Na}_{\text{I}}(\text{H}_2\text{O})_5]$ auf die yz -Ebene. Die Na-Ionen sind durch Kreuze angezeichnet, die O-Atome der Wassermoleküle durch leere Kreise. Die Oktaederkanten sind ausgezogen.

Abstände beträgt $0,02 \text{ \AA}$ und für die Winkel 3° . In der $[\text{Na}_{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Kette beträgt im $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ die längste Oktaederkante $4,08 \text{ \AA}$, die kürzeste $3,10 \text{ \AA}$, in der $[\text{Na}_{\text{I}}(\text{H}_2\text{O})_5]$ -Kette $3,73 \text{ \AA}$ und $3,22 \text{ \AA}$, im $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $4,13 \text{ \AA}$ und $3,06 \text{ \AA}$ in der $[\text{Na}_{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Kette sowie $3,76 \text{ \AA}$ und $3,26 \text{ \AA}$ in der $[\text{Na}_{\text{I}}(\text{H}_2\text{O})_5]$ -Kette. In beiden Verbindungen sind die über Kanten verbundenen Oktaeder der $[\text{Na}_{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Kette stärker verzerrt als die nur über Ecken verbundenen Oktaeder der $[\text{Na}_{\text{I}}(\text{H}_2\text{O})_5]$ -Kette. Der mittlere $\text{Na}-\text{H}_2\text{O}$ -Abstand beträgt $2,45 \text{ \AA}$. Für ähnliche $\text{Na}-\text{H}_2\text{O}$ -Koordinationen resultiert ein mittlerer $\text{Na}-\text{H}_2\text{O}$ -Abstand von $2,42 \text{ \AA}$ für Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (N. MORIMOTO, 1956)

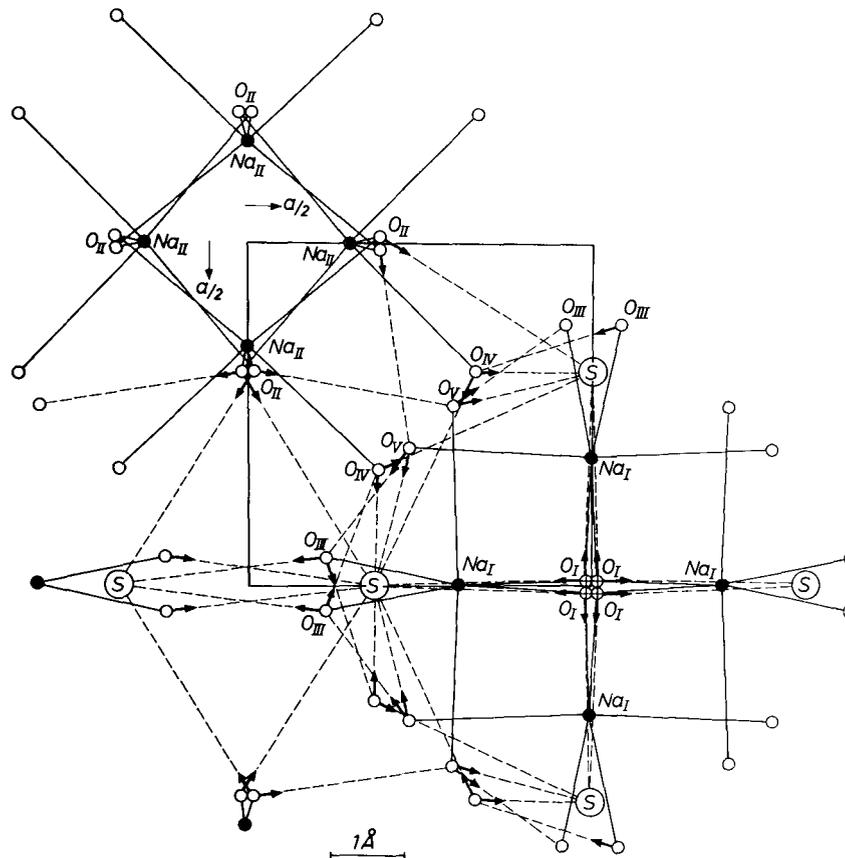


Abb. 5. Schematische Projektion der Struktur von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ auf die xy -Ebene. Na -Ionen sind mit vollem Kreis, S^{2-} -Ionen mit großem, leerem Kreis und Wassermoleküle mit kleinem, leerem Kreis, wobei die Pfeilspitzen die Richtung der H -Atome angeben, gezeichnet. Die $\text{Na}-\text{H}_2\text{O}$ -Bindungen sind mit vollem Strich ausgezogen, die Wasserstoffbrücken strichliert.

Tabelle 9. *Atomabstände und Winkel im $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$*

		$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
a) Koordinationsoktaeder um Na^+			
2 ×	$\text{Na}_I\text{—O}_I$	2,44 ₂ Å	2,48 ₃ Å
2 ×	$\text{Na}_I\text{—O}_{III}$	2,43 ₃ Å	2,41 ₇ Å
2 ×	$\text{Na}_I\text{—O}_V$	2,47 ₆ Å	2,48 ₀ Å
	Mittelwert:	2,45 ₀ Å	2,46 ₀ Å
	$\text{O}_I\text{—Na}_I\text{—O}_I$	82,3°	82,2°
	$\text{O}_{III}\text{—Na}_I\text{—O}_{III}$	83,9°	84,8°
2 ×	$\text{O}_I\text{—Na}_I\text{—O}_{III}$	97,8°	97,2°
2 ×	$\text{O}_I\text{—Na}_I\text{—O}_V$	84,3°	84,6°
2 ×	$\text{O}_I\text{—Na}_I\text{—O}_V$	98,7°	98,3°
2 ×	$\text{O}_{III}\text{—Na}_I\text{—O}_V$	91,6°	90,8°
2 ×	$\text{O}_{III}\text{—Na}_I\text{—O}_V$	85,5°	86,3°
	Mittelwert:	90,1°	90,1°
	$\text{O}_V\text{—Na}_I\text{—O}_V$	176,1°	176,1°
2 ×	$\text{O}_I\text{—Na}_I\text{—O}_{III}$	169,6°	170,8°
2 ×	$\text{Na}_{II}\text{—O}_{II}$	2,40 ₅ Å	2,42 ₂ Å
2 ×	$\text{Na}_{II}\text{—O}_{II}$	2,48 ₈ Å	2,47 ₉ Å
2 ×	$\text{Na}_{II}\text{—O}_{IV}$	2,45 ₈ Å	2,42 ₅ Å
	Mittelwert:	2,45 ₀ Å	2,44 ₂ Å
	$\text{O}_{II}\text{—Na}_{II}\text{—O}_{II}$	106,6°	108,5°
	$\text{O}_{IV}\text{—Na}_{II}\text{—O}_{IV}$	91,4°	89,7°
2 ×	$\text{O}_{II}\text{—Na}_{II}\text{—O}_{II}$	112,8°	114,7°
2 ×	$\text{O}_{II}\text{—Na}_{II}\text{—O}_{II}$	78,7°	77,5°
2 ×	$\text{O}_{II}\text{—Na}_{II}\text{—O}_{IV}$	78,0°	77,7°
2 ×	$\text{O}_{II}\text{—Na}_{II}\text{—O}_{IV}$	89,0°	88,7°
2 ×	$\text{O}_{II}\text{—Na}_{II}\text{—O}_{IV}$	82,0°	82,2°
	Mittelwert:	89,9°	89,9°
	$\text{O}_{II}\text{—Na}_{II}\text{—O}_{II}$	161,4°	160,2°
2 ×	$\text{O}_{II}\text{—Na}_{II}\text{—O}_{IV}$	167,0°	164,7°
b) Koordinationstetraeder um das H_2O -Molekül			
	$\text{O}_I\text{—Na}_I$	2,44 ₂ Å	2,48 ₃ Å
	$\text{O}_I\text{—Na}_I$	2,44 ₂ Å	2,48 ₃ Å
	$\text{O}_I(\text{H})\text{—S}(\text{Se})$	3,29 ₃ Å	3,38 ₃ Å
	$\text{O}_I(\text{H})\text{—S}(\text{Se})$	3,29 ₃ Å	3,38 ₃ Å
	$\text{Na}_I\text{—O}_I\text{—Na}_I$	113,5°	113,8°
2 ×	$\text{Na}_I\text{—O}_I(\text{H})\text{—S}(\text{Se})$	109,2°	108,9°
2 ×	$\text{Na}_I\text{—O}_I(\text{H})\text{—S}(\text{Se})$	109,6°	110,0°
	$\text{S}(\text{Se})\text{—}(\text{H})\text{O}_I(\text{H})\text{—S}(\text{Se})$	105,5°	104,9°
	Mittelwert:	109,4°	109,4°

Tabelle 9. (Fortsetzung)

	Na ₂ S · 9H ₂ O	Na ₂ Se · 9H ₂ O
O _{II} -Na _{II}	2,40 ₅ Å	2,42 ₂ Å
O _{II} -Na _{II}	2,48 ₃ Å	2,47 ₉ Å
O _{II} (H)-O _V	2,79 ₅ Å	2,86 ₄ Å
O _{II} (H)-S(Se)	3,49 ₁ Å	3,56 ₀ Å
Na _{II} -O _{II} -Na _{II}	100,2°	101,2°
Na _{II} -O _{II} (H)-O _V	131,3°	130,3°
Na _{II} -O _{II} (H)-O _V	100,5°	101,9°
Na _{II} -O _{II} (H)-S(Se)	103,5°	103,9°
Na _{II} -O _{II} (H)-S(Se)	109,5°	111,1°
O _V -(H)O _{II} (H)-S(Se)	110,1°	107,8°
Mittelwert:	109,2°	109,4°
O _{III} -Na _I	2,43 ₃ Å	2,41 ₇ Å
O _{III} (H)-O _{IV}	2,81 ₉ Å	2,84 ₄ Å
O _{III} -(H)O _V	2,75 ₅ Å	2,82 ₈ Å
O _{III} (H)-S(Se)	3,24 ₅ Å	3,30 ₆ Å
Na _I -O _{III} (H)-O _{IV}	99,0°	101,8°
Na _I -O _{III} -(H)O _V	104,5°	104,7°
Na _I -O _{III} (H)-S(Se)	108,0°	108,1°
O _{IV} -(H)O _{III} -(H)O _V	77,2°	79,7°
O _{IV} -(H)O _{III} (H)-S(Se)	116,9°	115,0°
O _V (H)-O _{III} (H)-S(Se)	141,3°	139,7°
Mittelwert:	107,8°	108,2°
O _{IV} -Na _{II}	2,45 ₈ Å	2,42 ₅ Å
O _{IV} -(H)O _{III}	2,81 ₉ Å	2,84 ₄ Å
O _{IV} (H)-S(Se)	3,24 ₀ Å	3,34 ₈ Å
O _{IV} (H)-S(Se)	3,32 ₇ Å	3,43 ₇ Å
Na _{II} -O _{IV} -(H)O _{III}	104,0°	107,1°
Na _{II} -O _{IV} (H)-S(Se)	109,7°	110,2°
Na _{II} -O _{IV} (H)-S(Se)	115,6°	116,6°
O _{III} (H)-O _{IV} (H)-S(Se)	116,3°	114,0°
O _{III} (H)-O _{IV} (H)-S(Se)	105,6°	104,6°
S(Se)-(H)O _{IV} (H)-S(Se)	105,9°	104,5°
Mittelwert:	109,5°	109,5°
O _V -Na _I	2,47 ₆ Å	2,48 ₀ Å
O _V -(H)O _{II}	2,79 ₅ Å	2,86 ₄ Å
O _V (H)-O _{III}	2,75 ₅ Å	2,82 ₈ Å
O _V (H)-S(Se)	3,42 ₂ Å	3,50 ₅ Å

Tabelle 9. (Fortsetzung)

	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
$\text{Na}_I\text{—O}_V\text{—(H)O}_{II}$	$102,2^\circ$	$103,5^\circ$
$\text{Na}_I\text{—O}_V\text{(H)—O}_{III}$	$106,2^\circ$	$106,0^\circ$
$\text{Na}_I\text{—O}_V\text{(H)—S(Se)}$	$104,5^\circ$	$105,4^\circ$
$\text{O}_{II}\text{(H)—O}_V\text{(H)—O}_{III}$	$123,9^\circ$	$125,3^\circ$
$\text{O}_{II}\text{(H)—O}_V\text{(H)—S(Se)}$	$113,6^\circ$	$111,9^\circ$
$\text{O}_{III}\text{—(H)O}_V\text{(H)—S(Se)}$	$104,6^\circ$	$103,3^\circ$
Mittelwert:	$109,2^\circ$	$109,2^\circ$

c) Koordination um $\text{S}^=\text{Se}^=$

$2 \times$	S(Se)—(H)O_I	$3,29_3 \text{ \AA}$	$3,38_3 \text{ \AA}$
$2 \times$	S(Se)—(H)O_{II}	$3,49_1 \text{ \AA}$	$3,56_0 \text{ \AA}$
$2 \times$	S(Se)—(H)O_{III}	$3,24_5 \text{ \AA}$	$3,30_6 \text{ \AA}$
$2 \times$	S(Se)—(H)O_{IV}	$3,24_0 \text{ \AA}$	$3,34_8 \text{ \AA}$
$2 \times$	S(Se)—(H)O_{IV}	$3,32,7 \text{ \AA}$	$3,43,7 \text{ \AA}$
$2 \times$	S(Se)—(H)O_V	$3,42_2 \text{ \AA}$	$3,50_5 \text{ \AA}$
	Mittelwert:	$3,33_6 \text{ \AA}$	$3,42_3 \text{ \AA}$
	$\text{O}_I\text{(H)—S(Se)—(H)O}_I$	$58,4^\circ$	$57,7^\circ$
	$\text{O}_{II}\text{(H)—S(Se)—(H)O}_{II}$	$117,9^\circ$	$119,5^\circ$
	$\text{O}_{III}\text{(H)—S(Se)—(H)O}_{III}$	$60,1^\circ$	$59,0^\circ$
	$\text{O}_{IV}\text{(H)—S(Se)—(H)O}_{IV}$	$176,8^\circ$	$178,4^\circ$
	$\text{O}_{IV}\text{(H)—S(Se)—(H)O}_{IV}$	$130,6^\circ$	$132,9^\circ$
	$\text{O}_V\text{(H)—S(Se)—(H)O}_V$	$163,7^\circ$	$161,6^\circ$
$2 \times$	$\text{O}_I\text{(H)—S(Se)—(H)O}_{II}$	$124,8^\circ$	$124,4^\circ$
$2 \times$	$\text{O}_I\text{(H)—S(Se)—(H)O}_{II}$	$109,3^\circ$	$108,6^\circ$
$2 \times$	$\text{O}_I\text{(H)—S(Se)—(H)O}_{III}$	$121,3^\circ$	$122,1^\circ$
$2 \times$	$\text{O}_I\text{(H)—S(Se)—(H)O}_{III}$	$172,3^\circ$	$173,3^\circ$
$2 \times$	$\text{O}_I\text{(H)—S(Se)—(H)O}_{IV}$	$116,0^\circ$	$116,1^\circ$
$2 \times$	$\text{O}_I\text{(H)—S(Se)—(H)O}_{IV}$	$64,1^\circ$	$65,4^\circ$
$2 \times$	$\text{O}_I\text{(H)—S(Se)—(H)O}_{IV}$	$72,1^\circ$	$72,6^\circ$
$2 \times$	$\text{O}_I\text{(H)—S(Se)—(H)O}_{IV}$	$65,0^\circ$	$66,4^\circ$
$2 \times$	$\text{O}_I\text{(H)—S(Se)—(H)O}_V$	$58,8^\circ$	$58,0^\circ$
$2 \times$	$\text{O}_I\text{(H)—S(Se)—(H)O}_V$	$105,7^\circ$	$104,5^\circ$
$2 \times$	$\text{O}_{II}\text{(H)—S(Se)—(H)O}_{III}$	$64,0^\circ$	$65,6^\circ$
$2 \times$	$\text{O}_{II}\text{(H)—S(Se)—(H)O}_{III}$	$63,0^\circ$	$62,4^\circ$
$2 \times$	$\text{O}_{II}\text{(H)—S(Se)—(H)O}_{IV}$	$54,3^\circ$	$52,2^\circ$
$2 \times$	$\text{O}_{II}\text{(H)—S(Se)—(H)O}_{IV}$	$125,7^\circ$	$126,8^\circ$
$2 \times$	$\text{O}_{II}\text{(H)—S(Se)—(H)O}_{IV}$	$56,4^\circ$	$54,8^\circ$
$2 \times$	$\text{O}_{II}\text{(H)—S(Se)—(H)O}_{IV}$	$169,7^\circ$	$168,4^\circ$
$2 \times$	$\text{O}_{II}\text{(H)—S(SeSe)—(H)O}_V$	$78,5^\circ$	$79,5^\circ$
$2 \times$	$\text{O}_{II}\text{(H)—S(Se)—(H)O}_V$	$110,2^\circ$	$110,1^\circ$
$2 \times$	$\text{O}---\text{(H)—S(Se)—(H)O}_{IV}$	$107,3^\circ$	$106,9^\circ$
$2 \times$	$\text{O}---\text{(H)—S(Se)—(H)O}_{IV}$	$115,2^\circ$	$113,9^\circ$
$2 \times$	$\text{O}---\text{(H)—S(Se)—(H)O}_{IV}$	$111,9^\circ$	$111,0^\circ$

Tabelle 9. (Fortsetzung)

		Na ₂ S · 9H ₂ O	Na ₂ Se · 9H ₂ O
2 ×	O _{III} (H)—S(Se)—(H)O _{IV}	68,1°	67,5°
2 ×	O _{III} (H)—S(Se)—(H)O _V	69,9°	71,7°
2 ×	O _{III} (H)—S(Se)—(H)O _V	126,1°	126,3°
2 ×	O _{IV} (H)—S(Se)—(H)O _{IV}	59,6°	59,6°
2 ×	O _{IV} (H)—S(Se)—(H)O _{IV}	120,4°	121,2°
2 ×	O _{IV} (H)—S(Se)—(H)O _V	118,0°	117,2°
2 ×	O _{IV} (H)—S(Se)—(H)O _V	62,0°	63,1°
2 ×	O _{IV} (H)—S(Se)—(H)O _V	111,2°	111,7°
2 ×	O _{IV} (H)—S(Se)—(H)O _V	61,3°	60,2°

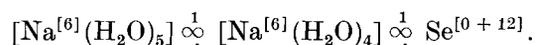
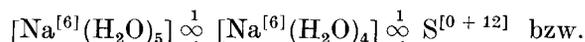
und von 2,43 Å für Glaubersalz, Na₂SO₄ · 10H₂O (H. W. RUBEN, D. H. TEMPLETON, R. D. ROSENSTEIN und I. OLOVSSON, 1961).

Wie aus Abb. 5 ersichtlich, wird die [Na_I(H₂O)₅]-Kette durch Wasserstoffbrücken zwischen H₂O_{III} und H₂O_V stabilisiert. Der Zusammenhalt der [Na_I(H₂O)₅]- und [Na_{II}(H₂O)₄]-Ketten erfolgt einerseits über Wasserstoffbrücken zwischen den beiden Ketten (H₂O_{IV} und H₂O_{III}, bzw. H₂O_{II} und H₂O_V) und andererseits über H₂O—S(Se)-Wasserstoffbrücken.

Jedes H₂O-Molekül ist demnach von 4 Nachbarn nahezu tetraedisch umgeben (Tab. 9b). Der mittlere Winkel beträgt 109,0°, der mittlere O—H···O-Abstand im Na₂S · 9H₂O 2,79₀ Å und im Na₂Se · 9H₂O 2,84₅ Å, der mittlere O—H···S(Se)-Abstand 3,33₆ Å (3,42₃ Å). Vergleiche mit H₂O—S-Abständen in der Literatur zeigen ähnliche Werte, wie z. B. 3,15 bis 3,52 Å im Schlippineschen Salz Na₃SbS₄ · 9H₂O (A. GRUND und A. PREISINGER, 1950), 3,31 bis 3,38 Å im Natriumthiosulfat-Pentahydrat, Na₂S₂O₃ · 5H₂O (P. G. TAYLOR und C. A. BEEVER, 1952), 3,37 Å im Bariumtetrasulfid-Monohydrat, BaS₄ · H₂O (S. C. ABRAHAMS, 1954), 3,24₆ bzw. 3,19₅ Å im Magnesiumthiosulfat-Hexahydrat, MgS₂O₃ · 6H₂O (M. NARDELLI, G. FAVA und G. GIRALDI, 1962) und 3,30₀ Å im Bariumthiosulfat-Monohydrat, BaS₂O₃—H₂O (M. NARDELLI und G. FAVA, 1962).

Das S²⁻- bzw. Se²⁻-Ion ist von 12 H₂O-Molekülen im Abstand von 3,24₀ bis 3,49₁ Å bzw. 3,30₆ bis 3,56₀ Å umgeben (Tab. 9c).

Das Aufbauprinzip des Na₂S · 9H₂O bzw. Na₂Se · 9H₂O kann durch folgende Strukturformel dargestellt werden:



Die einzelnen Strukturelemente, die $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]$ -Kette, die $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Kette und das S^{--} - bzw. Se^{--} -Ion, werden durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Vergleicht man die Summe der van-der-Waalschen Radien (L. PAULING, 1960) mit den Längen der Wasserstoffbrückenbindung, so erkennt man die Stärke oder, exakter gesagt, die Schwäche der Wasserstoffbrücken (Tab. 10).

Tabelle 10
Vergleich der Summe der van-der-Waalschen Radien mit der Länge der H-Brücken

Summe der Wirkungsradien	H-Brücken	
	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
$r_{\text{O}^{--}} + r_{\text{O}^{--}}$	2,80 Å	2,79 ₅ Å; 2,81 ₉ Å
$r_{\text{O}^{--}} + r_{\text{S}^{--}}$	3,25 Å	3,24 ₀ –3,49 ₁ Å
$r_{\text{O}^{--}} + r_{\text{Se}^{--}}$	3,40 Å	—
		2,84 ₄ Å; 2,86 ₄ Å
		—
		3,30 ₆ –3,56 ₀ Å

Danksagung

Wir danken Herrn Prof. Dr. R. SHIONO, Pittsburgh, sowie Herrn Prof. Dr. TH. HAHN, Frankfurt, für die Überlassung von kristallographischen Rechenprogrammen für die IBM 650. Die Durchführung der Rechenarbeiten ermöglichte uns das mathematische Institut, Vorstand Prof. Dr. R. INZINGER, Wien, dem wir dafür herzlichst danken. Der Firma Leitz sei für das zur Verfügung gestellte Mikrophotometer Joyce herzlichst gedankt. Ferner wünscht einer der Autoren dem Österr. Bundesministerium für Unterricht sowie dem Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas und der Universidad de Buenos Aires für ein Stipendium Dank zu sagen.

Literatur

- S. C. ABRAHAMS (1954), The crystal structure of barium tetrasulfide monohydrate. *Acta Crystallogr.* **7**, 423–429.
M. ATOJI and R. E. RUNDLE (1958), Neutron diffraction studies of gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. Physics* **29**, 1306.
D. BEDLIVY (1961), Zur Kristallstruktur der Hydrate des Na_2S , Na_2Se und Na_2Te . Dissertation, Univ. Wien.
D. BEDLIVY und A. PREISINGER (1961), Zur Struktur der Hydrate des Na_2S , Na_2Se und Na_2Te . *Anz. math. naturw. Kl. Österr. Akad. Wiss.* **12**, 194–195.
C. L. BERTHOLLET (1798), Observations sur l'hydrogène sulfuré. *Ann. Chim.* **25**, 233–272.
J. J. BERZELIUS (1826), Über die Schwefelsalze. *Pogg. Ann.* **6**, 436 ff. (425–458).
C. FABRE (1887), Recherches thermiques sur les séléniures. *Ann. Chim. Physique* [6] **10**, 472–550.

- M. FILHOL (1847) Etudes sur le rapport qui existe entre le poids atomique, la forme cristalline et la densité des corps. *Ann. Chim. Physique* [3] **21**, 415–439.
- GMELINS Handbuch der anorg. Chemie (1928), Na-Band, 8. Aufl., Berlin, Chemie, 477, 478.
- A. GRUND und A. PREISINGER (1950), Über die Kristallstruktur des Natriumthioantimonats, $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Schlippesches Salz). *Acta Crystallogr.* **3**, 363–366.
- A. GRUND und A. PREISINGER (1951), Röntgenographische Daten über das $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. *Anz. math. naturw. Kl. Österr. Akad. Wiss.* **2**, 42–43.
- W. C. HAMILTON (1955), On the treatment of unobserved reflexions in the least-squares adjustment of crystal structures. *Acta Crystallogr.* **8**, 185–186.
- International tables for x-ray crystallography, Vol. II (1959), Birmingham, Kynoch Press.
- International tables for x-ray crystallography, Vol. III (1962), Birmingham, Kynoch Press.
- H. LIPSON and W. COCHRAN (1953), The determination of crystal structures. London, Bell, 288.
- N. MORIMOTO (1956), The crystal structure of borax. *Min. Jour. (Sapporo)* **2**, 1–18.
- L. MOSER und E. DOCTOR (1921), Darstellung des Selenwasserstoffes aus Metall-seleniden. *Z. anorg. Chemie* **118**, 284–292.
- M. NARDELLI and G. FAVA (1962), The crystal structure of barium thiosulfate monohydrate. *Acta Crystallogr.* **15**, 477–484.
- M. NARDELLI, G. FAVA and G. GIRALDI (1962), The crystal structure of magnesium thiosulfate hexahydrate. *Acta Crystallogr.* **15**, 227–231.
- L. PAULING (1960), The nature of the chemical bond. Ithaca, Cornell Univ. Press.
- A. PREISINGER (1955), Sulla struttura cristallina del solfuro sodico $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. *Rend. Soc. Min. Ital.* **XI**, 356.
- C. RAMMELSBERG (1866), Über das krystallisirte Schwefelnatrium. *Pogg. Ann.* [5] **128**, 172–173.
- H. W. RUBEN, D. H. TEMPLETON, R. D. ROSENSTEIN and I. OLOVSSON (1961), Crystal structure and entropy of sodium sulfate decahydrate. *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 820–824.
- R. SHONO (1959), IBM 650 programs for crystallographic computing. Technical Reports 9 and 16, Computation and Data Processing Center Univ. Pittsburgh.
- P. G. TAYLOR and C. A. BEEVER (1952), The crystal structure of sodium thiosulfate pentahydrate. *Acta Crystallogr.* **5**, 341–344.
- G. R. WAITKINS and R. SHUTT, Aluminium selenide and hydrogen selenide. Aus W. C. FERNELIUS (1946), *Inorganic Synthesis II*, N.Y., 183–186.