

Die Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{Te} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Von DORA BEDLIVY* und ANTON PREISINGER

Mineralogisches Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 10. Juli 1964)

Abstract

Crystals of $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{Te} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ have the lattice parameters

$$\begin{aligned} a &= 6.47_5 \text{ \AA}, & a &= 6.56_9 \text{ \AA}, & a &= 6.73_5 \text{ \AA}, \\ b &= 12.54_5 \text{ \AA}, & b &= 12.87_3 \text{ \AA}, & b &= 13.46_9 \text{ \AA}, \\ c &= 8.65_5 \text{ \AA}, & c &= 8.91_2 \text{ \AA}, & c &= 9.21_9 \text{ \AA}, \end{aligned}$$

space group $Cmcm-D_{2h}^{17}$, $Z = 4$. The structure has been determined by two-dimensional Fourier and (F_o-F_c) syntheses along [001], [010] and [100].

One Na_I ion is surrounded octahedrally by six water molecules and one Na_{II} ion is surrounded by four water molecules and one S ion forming a quadratic pyramid. The $\text{Na}_I\text{-H}_2\text{O}$ octahedra form chains which are connected to layers by the pyramidal coordinated Na_{II} ions. These layers are linked to each other by hydrogen bonds, $\text{O-H} \cdots \text{S}$ and $\text{O-H} \cdots \text{Se}$ and $\text{O-H} \cdots \text{Te}$, respectively.

Auszug

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -, $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - und $\text{Na}_2\text{Te} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Kristalle besitzen die Gitterkonstanten

$$\begin{aligned} a &= 6,47_5 \text{ \AA}, & a &= 6,56_9 \text{ \AA}, & a &= 6,73_5 \text{ \AA}, \\ b &= 12,54_5 \text{ \AA}, & b &= 12,87_3 \text{ \AA}, & b &= 13,46_9 \text{ \AA}, \\ c &= 8,65_5 \text{ \AA}, & c &= 8,91_2 \text{ \AA}, & c &= 9,21_9 \text{ \AA}, \end{aligned}$$

die Raumgruppe $Cmcm-D_{2h}^{17}$, $Z = 4$. Die Struktur wurde mittels zweidimensionalen Fourier- und (F_o-F_c)-Synthesen parallel [001], [010] und [100] bestimmt.

Ein Na_I -Ion ist oktaedrisch von 6 H_2O -Molekülen und ein Na_{II} -Ion von 4 H_2O -Molekülen und einem S-Ion in Form einer quadratischen Pyramide um-

* Dauernde Adresse: Museo Bernardino Rivadavia, Buenos Aires, Argentinien.

geben. Die $\text{Na}_I\text{-H}_2\text{O}$ -Oktaeder bilden Ketten, die durch die pyramidal umgebenen Na_{II} -Ionen zu Schichten verknüpft sind. Die Schichten sind durch $\text{O-H}\cdots\text{S}$ - bzw. $\text{O-H}\cdots\text{Se}$ - bzw. $\text{O-H}\cdots\text{Te}$ -Wasserstoffbrücken miteinander verbunden.

Einleitung

Im Zuge der Untersuchung der Strukturhydrate von Na_2S , Na_2Se und Na_2Te (D. BEDLIVY und A. PREISINGER, 1961), werden die 5-Hydrate dieser drei Verbindungen hergestellt, wobei erstmalig die Darstellung von $\text{Na}_2\text{Se}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{Te}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gelingt. Im Anschluß an die Strukturbestimmung von $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{Se}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (D. BEDLIVY und A. PREISINGER, 1965) werden die Kristallstrukturen von $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Se}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{Te}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ermittelt, um die Bindungen $\text{H}_2\text{O-S(Se,Te)}$ eingehender zu charakterisieren.

Experimentelles

Zur Herstellung von $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen wird im Handel erhältliches $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck) in NaOH -Lösung (5 g Ätznatron auf 10 g H_2O) eine Stunde am Wasserbad bei einer Temperatur von 85°C gehalten. Diese Lösung wird warm filtriert. Beim langsamen Abkühlen des Filtrates bilden sich farblose Kristalle von $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit lattenförmigem Habitus und rhombischer Symmetrie. Für die Einkristallaufnahmen wird ein nach der c -Achse orientierter Kristall samt Mutterlauge in eine Kapillare eingesogen und luftdicht abgeschlossen.

Das 5-Hydrat des Na_2Se wird durch Einleiten von H_2Se in Natronlauge (20 g Ätznatron auf 30 g H_2O) bei 40°C in N_2 -Atmosphäre und das 5-Hydrat des Na_2Te durch Einleiten von H_2Te in Natronlauge (20 g Ätznatron auf 30 g H_2O) bei 20°C in N_2 -Atmosphäre als feinkristalliner Niederschlag ausgeschieden (D. BEDLIVY, 1961). Das Einschließen der Präparate in Kapillaren für die Pulveraufnahmen erfolgte in einer N_2 -Atmosphäre, da sich die Substanzen an Luft leicht unter Ausscheiden von Se bzw. Te zersetzen.

Es werden Pulveraufnahmen vom $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Se}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{Te}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sowie Einkristallaufnahmen vom $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mittels einer Weissenberg-Kamera mit Ni-gemilterter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) von den $(hk0)$ -, $(hk1)$ - und $(hk2)$ -Reflexen und mittels einer Buerger-Kamera mit Zr-gemilterter $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,70926 \text{ \AA}$) von den $(0kl)$ - und $(h0l)$ -Reflexen gemacht. Der verwendete Kristall hat einen Durchmesser von 0,2 mm und ein $R\mu_{\text{Cu}} = 0,33$ bzw. $R\mu_{\text{Mo}} = 0,035$.

Die Intensitäten der Pulveraufnahmen werden mit einem Mikrophotometer gemessen, für die Einkristallaufnahmen wird die „multiple Filmmethode“ verwendet und damit 220 Reflexe registriert. Die Reduktion der Intensitäten erfolgte mit dem Intensity Correction-Programm von SHIONO. Die Intensitäten der Pulveraufnahmen werden aus den Lorentz-Polarisationsfaktoren, den Strukturfaktoren und dem Flächenhäufigkeitsfaktor mit Hilfe der *International Tables* berechnet. Alle strukturellen Daten sowie die Abstände und Winkel werden auf dem Magnettrommel-Rechner IBM 650 mit den Programmen von SHIONO, gerechnet.

Gitterkonstanten und Raumgruppe

In Tab. 1 werden die Gitterkonstanten, die Achsenverhältnisse und die Dichten der isotypen Verbindungen angeführt (D. BEDLIVY und A. PREISINGER, 1961). Aus den systematischen Auslöschungen,

Tabelle 1. Gitterkonstanten, Achsenverhältnisse und Dichten von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{Te} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Se} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Te} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
a	6,47 ₅ Å	6,56 ₉ Å	6,73 ₅ Å
b	12,54 ₅	12,87 ₃	13,46 ₉
c	8,65 ₅	8,91 ₂	9,21 ₉
V	703,0 Å ³	753,6 Å ³	836,3 Å ³
$a:1:c$	0,516:1:0,690	0,510:1:0,692	0,500:1:0,685
$\rho_{\text{pyknom.}}$	1,58	—	—
$\rho_{\text{röntg.}}$	1,58 ₈	1,89 ₅	2,09 ₄

hkl nur mit $h+k = 2n$ und $h0l$ nur mit $h = 2n$ und $l = 2n$, sowie aus der Statistik (A. J. C. WILSON, 1950), die für $\rho = \langle |F|^2 \rangle / \langle |F|^2 \rangle$ einen Wert von 0,60 liefert, der einer Zentrosymmetrie entspricht, ergibt sich als charakteristische Raumgruppe $Cmcm-D_{2h}^{17}$. Diese zentrosymmetrische Raumgruppe wird durch die Strukturbestimmung bestätigt. Der Zellinhalt beträgt vier Formeleinheiten.

Strukturbestimmung

Patterson-Projektionen und zugespitzte Patterson-Projektionen parallel [001], [010] und [100] werden von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ berechnet. Diese Projektionen sowie die Punktlagen der Raumgruppe (Tab. 2) lassen die Aufteilung der Atome auf folgende Punktlagen zu: Na_I auf $4a$, Na_{II} auf $4c$, S auf $4c$, H_2O_I auf $4c$ und H_2O_{II} auf $16h$. Mit diesen Punktlagen und den aus den Patterson-Projektionen ermittelten

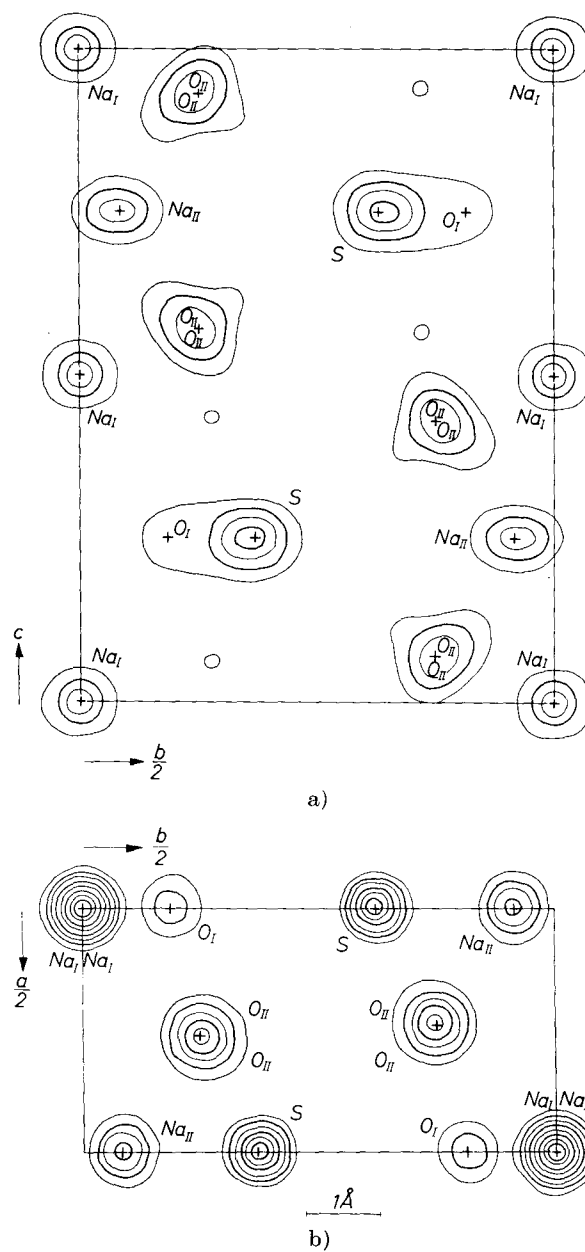


Abb. 1. Fourierprojektion von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ parallel $[100]$ und $[001]$. Die Atomlagen sind durch Kreuze markiert. Die Höhenschichtlinien 5, 15, 25 und 35 $e \cdot \text{\AA}^{-2}$ sind schwach ausgezogen, die Höhenschichtlinien 10, 20, 30 und 40 $e \cdot \text{\AA}^{-2}$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

Tabelle 2. Punktlagen der Raumgruppe $Cmcm-D_{2h}^{17}$
($0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) +

16 <i>h</i>	$x, y, z;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$	$x, \bar{y}, \bar{z};$ $\bar{x}, y, z;$	$x, y, \frac{1}{2} - z;$ $\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$	$x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$ $\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z.$
8 <i>g</i>	$x, y, \frac{1}{4};$	$\bar{x}, y, \frac{1}{4};$	$x, \bar{y}, \frac{3}{4};$	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4}.$
8 <i>f</i>	$0, y, z;$	$0, \bar{y}, \bar{z};$	$0, y, \frac{1}{2} - z;$	$0, \bar{y}, \frac{1}{2} + z.$
8 <i>e</i>	$x, 0, 0;$	$\bar{x}, 0, 0;$	$x, 0, \frac{1}{2};$	$\bar{x}, 0, \frac{1}{2}.$
8 <i>d</i>	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0;$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0;$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}.$
4 <i>c</i>	$0, y, \frac{1}{4};$	$0, \bar{y}, \frac{3}{4}.$		
4 <i>b</i>	$0, \frac{1}{2}, 0;$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$		
4 <i>a</i>	$0, 0, 0;$	$0, 0, \frac{1}{2}.$		

Parametern werden die Vorzeichen der F -Werte bestimmt, und die Fourier-Synthesen parallel [001], [010] und [100] berechnet. Mit Hilfe von mehreren Zyklen von Differenzsynthesen ($F_o - F_c$) parallel diesen drei Richtungen werden die Parameter verfeinert. Abb. 1 zeigt die Fourierprojektion parallel [001] und [100]. Die mit den in Tab. 3 angeführten Parametern und isotropen Temperaturfaktoren (B -Werte) berechneten Strukturaktoren F_c werden den für $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ beobachteten Strukturaktoren F_o in Tab. 4a und 4b gegenübergestellt. Als mittlere Fehler der Parameter ergeben sich aus einer Fehlerabschätzung nach H. LIPSON und W. COCHRAN (1953), für S $3,1 \cdot 10^{-3}$ Å, für Na $5,6 \cdot 10^{-3}$ Å und für O $7,0 \cdot 10^{-3}$ Å. Die in Tab. 4 mit * bezeichneten F_o -Werte sind nicht beobachtet. An ihrer Stelle ist der wahrscheinliche Wert eines nicht beobachteten Reflexes nach W. C. HAMILTON (1955), angegeben. Die Strukturaktoren F_c sind ohne Berücksichtigung der H-Atome berechnet. Die Werte der Atomstreuaktoren

Tabelle 3. Parameterwerte und B -Werte für $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

	x	y	z	B
S	0,000	0,313	0,750	1,2
Na _I	0,000	0,000	0,000	1,5
Na _{II}	0,500	0,042	0,750	1,5
O _I	0,000	0,093	0,250	1,7
O _{II}	0,262	0,124	0,570	1,6

werden den *International Tables* (1962) entnommen. In Tab. 5 sind die R -Werte für die in Tab. 4 zusammengestellten F_o - und F_c -Werte angegeben.

Für das $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{Te} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ werden mit den in Tab. 6 angegebenen Parameterwerten die Intensitäten gerechnet und mit

Tabelle 4a. $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Vergleich der F_o - und F_c -Werte für die (hk0)-, (hk1)- und (hk2)-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
2 0 0	36,6	45,1	5 1 0	11,9	-11,8	3 5 1	40,0	-41,1	1 7 2	9,9	12,0
4 0 0	133,5	143,1	5 3 0	36,0	36,7	3 7 1	15,0	12,6	1 9 2	13,0	-12,3
6 0 0	30,5	31,6	5 5 0	10,5*	-9,5	3 9 1	25,8	-25,0	1 11 2	18,7	16,0
8 0 0	40,5	48,2	5 7 0	17,7	14,0	3 11 1	9,8*	5,6	1 13 2	17,4	-18,0
0 2 0	39,8	39,8	5 9 0	27,8	23,2	3 13 1	8,5*	4,5	1 15 2	11,0	10,5
0 4 0	71,8	-63,2	5 11 0	8,0*	9,2	4 2 1	8,2*	-0,7	2 2 2	25,5	25,4
0 6 0	40,9	34,7	6 2 0	10,6*	11,2	4 4 1	42,1	38,4	2 4 2	73,6	70,4
0 8 0	33,1	32,9	6 4 0	34,8	37,2	4 6 1	17,0	-12,7	2 6 2	20,7	15,9
0 10 0	30,5	30,7	6 6 0	23,1	21,0	4 8 1	17,2	18,8	2 8 2	35,0	30,3
0 12 0	17,6	-21,4	6 8 0	30,6	-32,1	4 10 1	30,7	33,3	2 10 2	6,2*	3,1
0 14 0	12,7	-15,7	6 10 0	12,0	14,8	4 12 1	19,1	-20,8	2 12 2	25,5	32,1
0 16 0	24,7	30,3	7 1 0	9,5*	4,9	5 1 1	15,6	10,3	2 14 2	28,2	30,5
1 1 0	34,9*	-4,7	7 3 0	12,9	12,3	5 3 1	32,6	-34,3	3 1 2	59,9	59,2
1 3 0	51,5	38,5	7 5 0	16,2	-21,3	5 5 1	22,9	-22,8	3 3 2	6,5	10,0
1 5 0	29,1	-27,8	7 7 0	17,6	19,1	5 7 1	17,1	17,0	3 5 2	62,0	61,8
1 7 0	37,2	31,8	8 2 0	6,0*	4,1	5 9 1	22,4	-23,3	3 7 2	11,5	13,4
1 9 0*	45,6	47,8	8 4 0	4,6*	-3,1	5 11 1	7,3*	1,5	3 9 2	6,2*	-6,4
1 11 0	14,2	15,6	0 2 1	4,2	-1,5	6 2 1	28,1	-26,4	3 11 2	11,4	11,8
1 13 0	39,2	42,3	0 4 1	59,8	59,4	6 4 1	28,9	27,5	3 13 2	17,2	-19,0
1 15 0	7,1*	3,5	0 6 1	20,2	-20,2	6 6 1	7,3*	7,5	4 2 2	20,6	18,9
2 2 0	39,3	38,4	0 8 1	27,5	30,0	6 8 1	12,4	12,6	4 4 2	5,6*	-8,5
2 4 0	100,3	107,9	0 10 1	45,8	46,6	6 10 1	10,2	10,8	4 6 2	6,0*	6,0
2 6 0	39,3	36,3	0 12 1	23,2	-20,1	7 1 1	15,9	15,6	4 8 2	61,1	62,6
2 8 0	65,2	-63,2	0 14 1	8,3*	-3,5	7 3 1	14,2	-13,5	4 10 2	5,9*	2,5
2 10 0	22,0	25,9	1 1 1	24,6	26,5	7 5 1	18,5	-19,2	4 12 2	4,8*	1,9
2 12 0	30,3	29,8	1 3 1	65,1	-69,5	7 7 1	7,4	8,5	5 1 2	29,9	29,8
2 14 0	8,2*	-11,6	1 5 1	42,9	-46,7	8 2 1	5,9*	-5,5	5 3 2	8,6	8,8
3 1 0	14,7	14,1	1 7 1	25,8	18,7	2 0 2	120,0	-118,3	5 5 2	46,5	52,4
3 3 0	32,0	26,3	1 9 1	33,0	-30,3	4 0 2	14,9	-11,3	5 7 2	6,2*	0,6
3 5 0	36,5	-32,7	1 11 1	9,8*	3,1	6 0 2	40,3	-44,8	5 9 2	8,1	-11,7
3 7 0	36,3	35,5	1 13 1	10,8	6,6	8 0 2	9,5	-11,1	5 11 2	16,5	14,6
3 9 0	42,6	42,0	1 15 1	10,0*	-12,0	0 2 2	30,4	31,7	6 2 2	16,4	14,5
3 11 0	10,4*	6,0	2 2 1	75,1	-72,9	0 4 2	24,9	-23,0	6 4 2	20,1	24,6
3 13 0	36,5	32,3	2 4 1	44,9	48,3	0 6 2	15,0	16,4	6 6 2	5,7*	1,8
4 2 0	31,3	27,2	2 6 1	31,9	32,8	0 8 2	91,5	92,2	6 8 2	21,9	20,6
4 4 0	22,4	-21,5	2 8 1	27,1	28,2	0 10 2	6,1*	6,6	6 10 2	3,6*	-1,3
4 6 0	27,3	26,4	2 10 1	17,8	15,5	0 12 2	6,2*	2,6	7 1 2	24,5	26,7
4 8 0	12,5	12,7	2 12 1	31,7	-26,1	0 14 2	25,3	30,5	7 3 2	5,1*	-4,9
4 10 0	28,6	22,9	2 14 1	12,3	10,9	1 1 2	68,1	64,2	7 5 2	24,5	26,4
4 12 0	13,8	-14,3	3 1 1	20,8	20,5	1 3 2	23,1	22,4	7 7 2	3,7*	3,4
4 14 0	11,3	-12,6	3 3 1	41,6	-42,9	1 5 2	90,0	88,1	8 2 2	11,9	10,4

* Nicht beobachtet.

Tabelle 4b. $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Vergleich der F_o - und F_c -Werte für die (h0l)- und (0kl)-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
0 0 2	15,1*	-13,8	0 2 7	15,0*	20,9	0 6 7	15,0*	-1,8	6 0 0	30,5	31,6
0 0 4	100,0	100,1	0 2 8	15,0*	11,3	0 8 1	27,5	30,0	0 0 2	15,0*	-13,8
0 0 6	81,0	-80,7	0 4 1	59,8	59,4	0 8 2	91,6	92,2	0 0 4	100,0	100,2
0 0 8	35,8	30,8	0 4 2	24,9	-23,0	0 8 3	30,6	-29,0	0 0 6	81,0	-80,7
0 2 0	39,8	39,8	0 4 3	47,3	-46,6	0 8 4	15,0*	-25,2	0 0 8	35,8	30,8
0 4 0	71,8	-63,2	0 4 4	39,9	38,8	0 8 5	15,0*	20,5	2 0 2	120,0	-118,3
0 6 0	41,0	34,7	0 4 5	45,2	40,7	0 8 6	15,0*	18,6	2 0 4	115,0	111,2
0 8 0	33,1	32,9	0 4 6	47,4	51,8	0 10 1	45,8	46,6	2 0 6	15,0*	-1,9
0 10 0	30,5	30,7	0 4 7	36,6	-32,6	0 10 2	6,0	6,6	2 0 8	74,9	77,6
0 12 0	17,6	-21,4	0 4 8	44,7	38,1	0 10 3	15,0*	2,4	4 0 2	14,9	-11,3
0 2 1	4,2	-1,5	0 6 1	20,2	-20,2	0 10 4	15,0*	23,8	4 0 4	34,9	65,8
0 2 2	30,7	31,7	0 6 2	15,0	16,4	0 10 5	48,2	45,3	4 0 6	36,5	-34,3
0 2 3	120,3	118,6	0 6 3	53,8	-63,7	0 12 1	23,2	-26,1	6 0 2	40,3	-44,8
0 2 4	34,9	34,6	0 6 4	36,6	31,6	0 12 2	6,2	2,6			
0 2 5	15,0*	23,0	0 6 5	32,6	-29,8	2 0 0	36,6	45,1			
0 2 6	15,0*	17,7	0 6 6	15,0*	5,6	4 0 0	133,6	143,1			

* Nicht beobachtet.

Tabelle 5. *R*-Werte für das $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

	nur für beobachtete Werte	für alle Reflexe
[001]	0,091	0,100
[100]	0,060	0,106
[010]	0,060	0,074
(<i>hkl</i>)	0,076	0,090
(<i>hkl</i> 2)	0,073	0,091

Tabelle 6. *Parameterwerte für $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{Te} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$*

	$\text{Na}_2\text{Se} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$			$\text{Na}_2\text{Te} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Se(Te)	0,000	0,311	0,750	0,000	0,310	0,750
Na _I	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na _{II}	0,500	0,045	0,750	0,500	0,050	0,750
O _I	0,000	0,080	0,250	0,000	0,060	0,250
O _{II}	0,260	0,121	0,575	0,260	0,110	0,580

Tabelle 7a. *Pulveraufnahme von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$*

hkl	<i>d</i> _o	<i>d</i> _c	<i>I</i> _o	<i>I</i> _c	hkl	<i>d</i> _o	<i>d</i> _c	<i>I</i> _o	<i>I</i> _c	hkl	<i>d</i> _o	<i>d</i> _c	<i>I</i> _o	<i>I</i> _c
020	6,3	6,26	47,5	41,6	023	2,62	2,62	112,6	311	2,06	2,06	94,0	4,0	72,7
110	-	5,77	-	1,0	202	2,59	2,59	222,6	111,6	152	2,06	2,06	5,5	5,5
021	-	5,09	-	0,1	113	-	2,58	8,2	024	-	2,04	-	15,2	15,2
111	4,8	4,79	32,2	38,0	042	2,54	2,54	4,2	4,1	223	2,03	2,03	14,0	1,8
002	-	4,32	-	2,3	222	2,39	2,39	12,5	7,3	061	2,03	2,03	0	0
022	3,56	3,56	-	16,0	150	2,34	2,34	4,9	4,2	114	2,02	-	48,6	43,6
130	3,50	3,51	182,0	53,0	151	-	2,26	25,3	242	1,998	1,998	48,6	43,6	2,7
112	3,46	3,46	-	123,0	240	2,25	2,25	131,0	67,2	330	1,911	1,916	40,6	27,5
131	3,25	3,25	129,5	126,5	133	-	2,23	28,3	312	1,911	1,907	16,8	1,0	13,7
200	-	3,23	-	13,2	241	2,18	2,18	56,0	25,0	062	1,872	1,881	7,0	8,8
040	3,13	3,13	46,2	24,2	004	-	2,16	10,0	26,4	331	1,871	1,871	42,0	41,8
041	2,95	2,95	43,5	37,4	310	2,13	2,13	9,8	1,0	134	1,845	1,841	21,0	5,0
220	2,87	2,87	30,8	14,8	043	-	2,12	6,3	2,9	204	1,802	1,798	13,4	13,4
221	2,73	2,73	113,5	95,0	060	2,09	2,09	2,9	2,9	044	1,778	1,781	7,0	8,8
132	-	2,725	-	8,9	-	-	-	-	-	243	1,774	1,774	21,0	5,0

Tabelle 7b. *Pulveraufnahme von $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$*

hkl	<i>d</i> _o	<i>d</i> _c	<i>I</i> _o	<i>I</i> _c	hkl	<i>d</i> _o	<i>d</i> _c	<i>I</i> _o	<i>I</i> _c	hkl	<i>d</i> _o	<i>d</i> _c	<i>I</i> _o	<i>I</i> _c
020	-	6,45	-	0,2	023	2,69	2,69	186	227,5	152	2,11	2,11	200	190,0
110	5,9	5,85	41	32,5	113	2,65	2,67	335	106,9	024	2,11	2,10	0,1	0,1
021	5,2	5,21	55	58,2	202	-	2,64	259,2	311	-	2,10	-	54,2	54,2
111	4,90	4,89	522	509,5	042	-	2,61	-	5,9	061	2,08	2,08	27,6	27,6
002	4,45	4,45	70	95,0	222	2,45	2,45	58	56,0	223	2,085	2,08	38	0,4
022	3,66	3,66	-	105,4	150	2,40	2,40	43	42,2	114	2,04	2,04	2,7	2,7
130	3,59	3,59	582	250,0	151	2,31	2,31	66,0	66,0	242	2,04	2,04	44	35,0
112	3,55	3,55	-	241,5	240	2,30	2,30	233	77,9	330	1,943	1,949	140	29,0
131	3,33	3,33	298	274,0	133	-	2,29	73,2	73,2	312	1,941	1,941	49,1	49,1
200	3,29	3,28	68	78,8	004	-	2,23	64,1	64,1	062	-	1,932	-	1,3
040	3,21	3,22	58	19,2	241	2,23	2,22	172	137,8	331	1,905	1,903	115	36,6
041	3,025	3,023	160	169,0	043	2,18	2,18	53	49,4	134	1,894	1,892	61,7	61,7
220	-	2,92	-	0,6	310	-	2,16	-	0,3	204	1,842	1,845	110	110,0
132	2,78	2,79	298	31,2	060	2,14	2,14	2,9	8,9	044	1,829	1,831	10,8	10,8
221	-	2,78	-	248,5	-	-	-	-	-	243	1,818	1,816	73	72,0

Tabelle 7c. Pulveraufnahme von $\text{Na}_2\text{Te} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

hkl	d_o	d_c	I_o	I_c	hkl	d_o	d_c	I_o	I_c	hkl	d_o	d_c	I_o	I_c
020	6,75	6,76	70	37,2	113		$\left(\begin{smallmatrix} 2,73 \\ 2,72 \end{smallmatrix} \right)$		$\left(\begin{smallmatrix} 343,0 \\ 221,1 \end{smallmatrix} \right)$	311		$\left(\begin{smallmatrix} 2,15 \\ 2,15 \end{smallmatrix} \right)$	170	$\left(\begin{smallmatrix} 171,0 \\ 6,9 \end{smallmatrix} \right)$
110	6,04	6,02	170	122,8	202	2,72	$\left(\begin{smallmatrix} 2,72 \\ 2,72 \end{smallmatrix} \right)$	570	$\left(\begin{smallmatrix} 10,0 \\ 10,0 \end{smallmatrix} \right)$	114	2,15	$\left(\begin{smallmatrix} 2,15 \\ 2,15 \end{smallmatrix} \right)$	170	$\left(\begin{smallmatrix} 12,8 \\ 12,8 \end{smallmatrix} \right)$
021	5,43	5,43	240	241,0	042					223				
111	5,03	5,04	1120	1677,0	222	2,52	2,52	260	$\left(\begin{smallmatrix} 146,0 \\ 108,1 \end{smallmatrix} \right)$	242	2,11 ₆	2,11 ₄	30	21,0
002	4,61	4,62	320	359,5	150	2,50	2,50			062	2,02	2,02		19,0
022	3,80	3,80		330,0	151	2,41	2,41	160	131,5	330	2,01	2,01	280	$\left(\begin{smallmatrix} 91,8 \\ 82,0 \end{smallmatrix} \right)$
130	3,73	3,73	1450	$\left(\begin{smallmatrix} 689,0 \\ 416,0 \end{smallmatrix} \right)$	240		$\left(\begin{smallmatrix} 3,38 \\ 2,37 \end{smallmatrix} \right)$	230	$\left(\begin{smallmatrix} 104,6 \\ 145,0 \end{smallmatrix} \right)$	312	2,00	1,994		82,0
112	3,66	3,66			133					331	1,963	$\left(\begin{smallmatrix} 1,960 \\ 1,960 \end{smallmatrix} \right)$	240	$\left(\begin{smallmatrix} 73,0 \\ 182,0 \end{smallmatrix} \right)$
131	3,46	3,46	570	512,0	241	2,30 ₈	$\left(\begin{smallmatrix} 2,30_3 \\ 2,30_4 \end{smallmatrix} \right)$	360	$\left(\begin{smallmatrix} 273,5 \\ 157,2 \end{smallmatrix} \right)$	134				222,0
200	3,37	$\left(\begin{smallmatrix} 3,37 \\ 3,37 \end{smallmatrix} \right)$	210	$\left(\begin{smallmatrix} 210,5 \\ 8,6 \end{smallmatrix} \right)$	004					204	1,903	$\left(\begin{smallmatrix} 1,900 \\ 1,900 \end{smallmatrix} \right)$	220	$\left(\begin{smallmatrix} 222,0 \\ 19,7 \end{smallmatrix} \right)$
040					043	2,27	2,27	110	106,0	044				19,7
041	3,16	3,16	450	488,5	060	2,25	2,24	30	12,0	243	1,883	1,880	220	228,5
220	3,01	3,01	80	44,4	310		$\left(\begin{smallmatrix} 2,21 \\ 2,20 \end{smallmatrix} \right)$		$\left(\begin{smallmatrix} 37,1 \\ 364,0 \end{smallmatrix} \right)$					
132	2,90	2,90	800	$\left(\begin{smallmatrix} 235,5 \\ 471,0 \end{smallmatrix} \right)$	152	2,20	$\left(\begin{smallmatrix} 2,20 \\ 2,18 \end{smallmatrix} \right)$	480	$\left(\begin{smallmatrix} 96,0 \\ 13,0 \end{smallmatrix} \right)$					
221	2,86	2,86			061									
023	2,79	2,79	410	371,5	024		$\left(\begin{smallmatrix} 2,18 \\ 2,18 \end{smallmatrix} \right)$							

den an Pulveraufnahmen beobachteten und gemessenen Intensitäten in Tab. 7b,c verglichen. In Tab. 7a sind die berechneten Intensitäten des $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ den an Pulveraufnahmen beobachteten gegenübergestellt.

Beschreibung der Strukturen

Die Struktur enthält zwei verschieden koordinierte Na-Ionen. Die Na_I -Ionen sind oktaedrisch von sechs H_2O -Molekülen umgeben. Die Na_I -(H_2O)-Oktaeder sind in der c -Richtung über Ecken (H_2O_I) zu Ketten verbunden. Diese $[\text{Na}_I(\text{H}_2\text{O})_5]^\oplus$ -Ketten sind durch die Na_{II} -Ionen zu Schichten parallel (010) vernetzt (Abb. 2), so daß jedes Na_{II} -Ion von vier H_2O_{II} -Molekülen umgeben ist, die die Basis einer quadratischen Pyramide bilden. Die Spitze dieser Pyramide wird vom S- bzw. (Se,Te)-Ion eingenommen, und damit wird die Koordination des Na_{II} -Ions zu einer 5er-Koordination vervollständigt.

Die Na— H_2O -Abstände und der Na—S(Se,Te)-Abstand sowie die Winkel innerhalb des Oktaeders und der quadratischen Pyramide werden in Tab. 8a und 8b angegeben. Für das $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ beträgt die mittlere Abweichung der Abstände 0,02 Å, die der Winkel 3°. Für das $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und das $\text{Na}_2\text{Te} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ beträgt die mittlere Abweichung der Abstände 0,05 Å. Die kürzeste Oktaederkante beträgt 3,27 Å, die längste 3,57 Å.

Die mittleren Na— H_2O -Abstände, 2,41 Å bzw. 2,42 Å, entsprechen den in anderen Strukturen gefundenen: 2,42 Å im Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (N. MORIMOTO, 1956), 2,43 Å im Glaubersalz, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (H. W. RUBEN, D. H. TEMPLETON, R. D. ROSENSTEIN und I. OLOVSSON, 1961), 2,45 Å im $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und 2,46 Å im $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (D. BEDLIVY und A. PREISINGER, 1965) und 2,46 Å im Schlipfeschen Salz, $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (A. GRUND und A. PREISINGER, 1950).

Für den Na—S-Abstand ergibt sich 2,87 Å, welcher vergleichbar ist mit dem Abstand von 2,83 Å im Na_2S (E. ZINTL, A. HARDER, B. DAUTH, 1934) und 2,91 Å im Schlipperschen Salz, $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (A. GRUND und A. PREISINGER, 1950). Der Na—Se- bzw. Na—Te-Abstand von 3,01 Å bzw. 3,23 Å ist ebenfalls vergleichbar mit dem Ab-

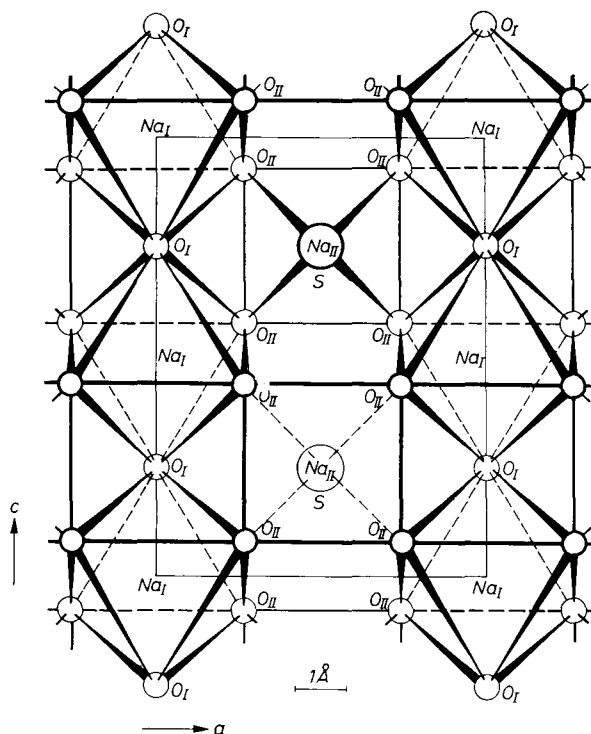


Abb. 2. Projektion der $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_5\text{S}]^{2-}$ -Schicht auf die xz -Ebene. Die O-Atome der H_2O -Moleküle sind durch kleine, leere Kreise, die S-Ionen durch große, leere Kreise gekennzeichnet. Die Oktaeder- und Pyramidenkanten sind ausgezogen. Die Lagen der Na-Ionen sind durch Na_I bzw. Na_{II} angegeben.

stand, welcher im Na_2Se (E. ZINTL, A. HARDER, B. DAUTH, 1934) mit 2,95 Å und im Na_2Te (E. ZINTL, A. HARDER, B. DAUTH, 1934) mit 3,17 Å gefunden wurde.

Die $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_5\text{S}]^{2-}$, bzw. $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_5\text{Se}]^{2-}$, bzw. $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_5\text{Te}]^{2-}$ -Schichten werden durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten (Abb. 3). Jedes H_2O -Molekül ist von vier Nachbarn nahezu tetraedrisch umgeben (Tab. 8c), und zwar von zwei Na-Ionen und zwei S- bzw. (Se, Te)-Ionen.

Tabelle 8
Atomabstände und Winkel im $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{Te} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Se} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Te} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
a) Koordinationsoktaeder um Na_I^+			
2 × $\text{Na}_I\text{—O}_I$	2,45 ₈ Å	2,4 ₅ Å	2,4 ₄ Å
4 × $\text{Na}_I\text{—O}_{II}$	2,38 ₀ Å	2,4 ₁ Å	2,4 ₁ Å
Mittelwert	2,40 ₆ Å	2,4 ₂ Å	2,4 ₂ Å
2 × $\text{O}_{II}\text{—Na}_I\text{—O}_{II}$	90,9°	90°	93°
2 × $\text{O}_{II}\text{—Na}_I\text{—O}_{II}$	89,1°	90°	87°
4 × $\text{O}_I\text{—Na}_I\text{—O}_{II}$	85,1°	89°	95°
4 × $\text{O}_I\text{—Na}_I\text{—O}_{II}$	94,9°	91°	85°
Mittelwert	90,0°	90°	90°
1 × $\text{O}_I\text{—Na}_I\text{—O}_I$	180,0°	180°	180°
2 × $\text{O}_{II}\text{—Na}_I\text{—O}_{II}$	180,0°	180°	180°
b) Koordinationspolyeder um Na_{II}^+			
1 × $\text{Na}_{II}\text{—S(Se,Te)}$	2,87 ₃ Å	3,0 ₁ Å	3,2 ₃ Å
4 × $\text{Na}_{II}\text{—O}_{II}$	2,42 ₁ Å	2,4 ₂ Å	2,3 ₉ Å
4 × $\text{O}_{II}\text{—Na}_{II}\text{—S(Se,Te)}$	115,1°	114°	110°
2 × $\text{O}_{II}\text{—Na}_{II}\text{—O}_{II}$	79,1°	81°	85°
2 × $\text{O}_{II}\text{—Na}_{II}\text{—O}_{II}$	80,1°	80°	82°
c) Koordinationstetraeder um das H_2O -Molekül			
2 × $\text{O}_I\text{—Na}_I$	2,45 ₈ Å	2,4 ₅ Å	2,4 ₄ Å
2 × $\text{O}_I\text{—S(Se,Te)}$	3,44 ₆ Å	3,5 ₇ Å	3,8 ₀ Å
1 × $\text{S(Se,Te)—O}_I\text{—S(Se,Te)}$	140,0°	134°	125°
1 × $\text{Na}_I\text{—O}_I\text{—Na}_I$	123,3°	130°	141°
4 × $\text{Na}_I\text{—O}_I\text{—S(Se,Te)}$	99,3°	99,5°	99°
Mittelwert	110,1°	110,3°	110,3°
1 × $\text{O}_{II}\text{—Na}_I$	2,38 ₀ Å	2,4 ₁ Å	2,4 ₁ Å
1 × $\text{O}_{II}\text{—Na}_{II}$	2,42 ₁ Å	2,4 ₂ Å	2,3 ₉ Å
1 × $\text{O}_{II}\text{—S(Se,Te)}$	3,30 ₆ Å	3,3 ₇ Å	3,5 ₇ Å
1 × $\text{O}_{II}\text{—S(Se,Te)}$	3,26 ₇ Å	3,4 ₁ Å	3,6 ₁ Å
1 × $\text{S(Se,Te)—O}_{II}\text{—S(Se,Te)}$	117,9°	116°	119°
1 × $\text{Na}_I\text{—O}_{II}\text{—Na}_{II}$	109,9°	112°	119°
1 × $\text{S(Se,Te)—O}_{II}\text{—Na}_{II}$	109,2°	109°	107°
1 × $\text{S(Se,Te)—O}_{II}\text{—Na}_{II}$	110,4°	110°	110,5°
1 × $\text{S(Se,Te)—O}_{II}\text{—Na}_I$	102,9°	104°	104°
1 × $\text{S(Se,Te)—O}_{II}\text{—Na}_I$	106,2°	105°	104,5°
Mittelwert	109,4°	109,3°	109,3°

Tabelle 8. (Fortsetzung)

		$\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Se} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Te} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
d) Koordination um S^{2-} , Se^{2-} und Te^{2-} ,				
1 ×	$\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{Na}_{\text{II}}$	2,87 ₃ Å	3,0 ₁ Å	3,2 ₃ Å
2 ×	$\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{O}_{\text{I}}$	3,44 ₆ Å	3,5 ₇ Å	3,8 ₀ Å
4 ×	$\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{O}_{\text{II}}$	3,30 ₆ Å	3,3 ₇ Å	3,5 ₇ Å
4 ×	$\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{O}_{\text{II}}$	3,26 ₇ Å	3,4 ₁ Å	3,6 ₁ Å
1 ×	$\text{O}_{\text{I}}-\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{O}_{\text{I}}$	140,0°	134,°	125°
2 ×	$\text{O}_{\text{II}}-\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{O}_{\text{II}}$	61,8°	61°	59°
2 ×	$\text{O}_{\text{II}}-\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{O}_{\text{II}}$	56,3°	55°	53°
2 ×	$\text{O}_{\text{II}}-\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{O}_{\text{II}}$	88,3°	87°	82°
2 ×	$\text{O}_{\text{II}}-\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{O}_{\text{II}}$	56,2°	55°	52°
2 ×	$\text{O}_{\text{II}}-\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{O}_{\text{II}}$	152,0°	150°	135°
2 ×	$\text{O}_{\text{II}}-\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{O}_{\text{II}}$	116,0°	116°	115°
2 ×	$\text{Na}_{\text{II}}-\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{O}_{\text{I}}$	70,0°	67°	62,5°
4 ×	$\text{Na}_{\text{II}}-\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{O}_{\text{II}}$	135,8°	137°	139°
4 ×	$\text{Na}_{\text{II}}-\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{O}_{\text{II}}$	76,0°	75°	73°
4 ×	$\text{O}_{\text{II}}-\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{O}_{\text{I}}$	136,7°	139°	141,5°
4 ×	$\text{O}_{\text{II}}-\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{O}_{\text{I}}$	76,3°	80,°	85°
4 ×	$\text{O}_{\text{II}}-\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{O}_{\text{I}}$	58,3°	58°	58°
4 ×	$\text{O}_{\text{II}}-\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{O}_{\text{I}}$	111,1°	109°	105°
4 ×	$\text{O}_{\text{II}}-\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{O}_{\text{II}}$	144,6°	144,5°	144,5°
4 ×	$\text{O}_{\text{II}}-\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{O}_{\text{II}}$	109,3°	110°	112°
4 ×	$\text{O}_{\text{II}}-\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{O}_{\text{II}}$	62,1°	64°	69°
4 ×	$\text{O}_{\text{II}}-\text{S}(\text{Se}, \text{Te})-\text{O}_{\text{II}}$	90,9°	92°	94°

Tabelle 9

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

Summe der Wirkungskradien		$r_{\text{O}^{2-}} + r_{\text{O}^{2-}}$ 2,80 Å	$r_{\text{O}^{2-}} + r_{\text{S}^{2-}}$ 3,25 Å	$r_{\text{O}^{2-}} + r_{\text{Se}^{2-}}$ 3,40 Å	$r_{\text{O}^{2-}} + r_{\text{Te}^{2-}}$ 3,60 Å
H-Brücken	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2,79; 2,82	3,24–3,49	—	—
	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	—	3,27; 3,31; 3,45	—	—
	$\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2,84; 2,86	—	3,31–3,56	—
	$\text{Na}_2\text{Se} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	—	—	3,3,7; 3,4,1; 3,5,7	—
	$\text{Na}_2\text{Te} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	3,5,7; 3,6,1; 3,8,0

Das S- bzw. Se, Te-Ion ist an ein Na_{II} -Ion gebunden und von acht $\text{H}_2\text{O}_{\text{II}}$ -Molekülen in engem und von zwei $\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}$ -Molekülen in weiterem Abstand umgeben (Tab. 8d).

Die S— H_2O - bzw. Se— H_2O - bzw. Te— H_2O -Abstände der 5-Hydrate und der 9-Hydrate (D. BĚDLIVÝ und A. PREISINGER, 1965) des Na_2S ,

Na_2Se und Na_2Te werden in Tab. 9 mit der Summe der van-der-Waalschen Radien (L. PAULING, 1960) verglichen. Die S— H_2O -Abstände stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten gut überein: 3,15 bis 3,52 Å im Schlipperschen Salz, $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (A. GRUND und A. PREISINGER, 1950), 3,31 bis 3,38 Å im Natriumthiosulfat-Pentahydrat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (P. G. TAYLOR und C. A. BEEVER, 1952),

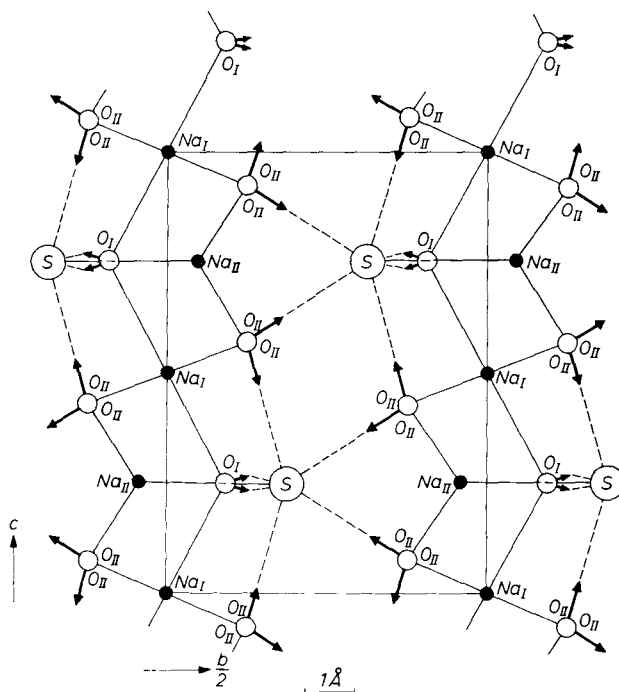
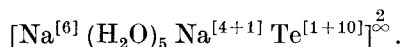
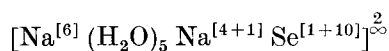
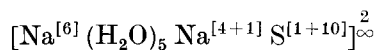


Abb. 3. Schematische Projektion der Struktur des $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ auf die yz -Ebene. Die Na-Ionen sind mit vollem Kreis, die S-Ionen mit großem, leerem Kreis und die Wassermoleküle mit kleinem, leerem Kreis, wobei die Pfeilspitzen die Richtung der H-Atome angeben, gekennzeichnet. Die Na—S- und die Na— H_2O -Bindungen sind mit vollem Strich ausgezogen, die Wasserstoffbrücken strichliert

3,37 Å im Bariumtetrasulfid-Monohydrat, $\text{BaS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (S. C. ABRAHAMS, 1954), 3,24₆ bzw. 3,19₅ Å im Magnesiumthiosulfat-Hexahydrat, $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M. NARDELLI, G. FAVA und G. GIRALDI, 1962), 3,30₀ Å im Bariumthiosulfat-Monohydrat, $\text{BaS}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M. NARDELLI und G. FAVA, 1962) und 3,24 bis 3,49 Å im Natriumsulfid-Nonahydrat, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (D. BEDLIVY und A. PREISINGER, 1965).

Das Aufbauprinzip der 5-Hydrate kann durch folgende Strukturformel dargestellt werden:



Danksagung

Wir danken Herrn Prof. R. SHIONO, Pittsburgh, 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 Österreichischen Bundesministerium für Unterricht für ein Stipendium Dank zu sagen.

Literatur

- S. C. ABRAHAMS (1954), The crystal structure of barium tetrasulfide monohydrate. *Acta Crystallogr.* **7**, 423–429.
- D. BEDLIVY (1961), Zur Kristallstruktur der Hydrate des Na_2S , Na_2Se und Na_2Te . Dissertation, Universität 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.
- D. BEDLIVY und A. PREISINGER (1965), Die Struktur von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{Se} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. *Z. Kristallogr.* **121**, 114–130.
- A. GRUND und A. PREISINGER (1950), Über die Kristallstruktur des Natriumthioantimonats, $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Schlipfesches Salz). *Acta Crystallogr.* **3**, 363–366.
- 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 I–III, Birmingham, Kynoch Press, 1952, 1959, 1962.
- H. LIPSON and W. COCHRAN (1953), The determination of crystal structures. Bell, London, 288.
- N. MORIMOTO (1956), The crystal structure of borax. *Min. Journ. (Sapporo)* **2**, 1–18.
- 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. Cornell Univ. Press, Ithaca.
- 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. SHIONO (1959), IBM 650 program 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.
- A. J. C. WILSON (1950), The probability distribution of x-ray intensities. *Acta Crystallogr.* **2**, 318–321.
- E. ZINTL, A. HARDER und B. DAUTH (1934), Gitterstruktur der Oxyde, Sulfide, Selenide und Telluride des Lithiums, Natriums und Kaliums. *Z. Elektrochemie* **40**, 588–593.