



Vorläufige Mitteilung.

Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse  
vom 10. März 1949

Sonderabdruck aus dem Anzeiger der math.-naturw. Klasse der  
Osterreichischen Akademie der Wissenschaften, Jahrgang 1949, Nr. 5

(Seite 109 bis 112)

Das wirkll. Mitglied Felix Machatschki legt folgende kurze Mitteilung vor:

„Die Struktur des Schlippineschen Salzes  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ “  
von A. Grund und A. Preisinger.

Die Verbindung  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , genannt das Schlippinesche Salz, kristallisiert tetraedrisch-pentagondodekaedrisch (T). (1) Pulver- und Drehkristallaufnahmen ergaben eine Gitterkonstante von  $a = 11,96 \text{ \AA}$ , welche mit der in den Arbeiten von Hui (2) und Verhulst (3) angegebenen praktisch übereinstimmt. Die Auslöschungen ergaben die Raumgruppe  $T^1$  oder  $T^4$ . Der vorliegende Strukturvorschlag nimmt die Raumgruppe  $T^4$  als Grundlage.  $n = 4$ .

Punktlagen in  $T^4$ :

$$4: (a) \text{xxx}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \bar{x}; \frac{1}{2} - x, \bar{x}, \frac{1}{2} + x; \bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x.$$

12: (b) xyz

$$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y,$$

$$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$$

$$\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$$

yzx

$$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z, \bar{x}$$

$$\bar{y}, \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - x$$

$$\frac{1}{2} - y, \bar{z}, \frac{1}{2} + x$$

zxy

$$\frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} - x, \bar{y}$$

$$\bar{z}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y$$

$$\frac{1}{2} - z, \bar{x}, \frac{1}{2} + y$$

Vierer-Punktlage:

Sb  $x = 0,0417$

S  $x = 0,929$

Na I  $x = 0,283$

Na II  $x = 0,446$

Na III  $x = 0,617$

S

$\text{H}_2\text{O I}$

$\text{H}_2\text{O II}$

$\text{H}_2\text{O III}$

Zwölfer-Punktlage:

$x$	$y$	$z$
0,167	0,146	0,923

0,0083	0,354	0,971
--------	-------	-------

0,125	0,75	0,964
-------	------	-------

0,0875	0,296	0,341
--------	-------	-------

Die eben angegebenen Parameter ergeben gute Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Intensitäten.

Nr.:	2 $\delta$	2 $\delta_{-}$	$\sin^2 \vartheta$	$h$	$k$	$l$	Ibeob.	Iber. + $\beta$
1	13,7	12,6	0,01204	1	1	1	9	7,2
2	15,7	14,6	0,01615	2	0	0	10	8,4
3	17,4	16,3	0,02009	2	1	0	3	3,64
4	19,0	17,9	0,02421	2	1	1	1	2,15
5	21,9	20,8	0,03259	2	2	0	10	8,1
6	23,1	22,0	0,03641	2	2	1 + $\beta_{311}$	4	3,59 + 0,44
7	24,3	23,2	0,04043	3	1	0	3	2,14
8	25,5	24,4	0,04466	3	1	1	4	2,66
9	26,6	25,5	0,04871	2	2	2	4	2,45
10	27,6	26,5	0,05253	3	2	0	1	1,00
11	28,7	27,6	0,05690	3	2	1 + $\beta_{410}$	9	7,5 + 1,66
12	30,4	29,3	0,06397	4	0	0 + $\beta_{331}$	1	0 + 1,11
13	31,6	30,5	0,06990	4	1	0 + $\beta_{421}$	10	9,94 + 1,54
				3	2	2		
14	32,5	31,4	0,07335	3	3	0	2	3,21
				4	1	1		
15	33,4	32,3	0,07737	3	3	1	6	6,65
16	34,3	33,2	0,08162	4	2	0	$\frac{1}{2}$	1,23
17	35,1	34,0	0,08548	4	2	1 + $\beta_{510}$	10	9,21 + 1,72
18	36,0	34,9	0,08992	3	3	2	2	2,96
19	37,5	36,4	0,09755	4	2	2	1	2,07
20	38,3	37,2	0,10174	4	3	0	5	7,12
21	39,1	38,0	0,10559	5	1	0	8	10,29
				4	3	1		
22	40,0	38,9	0,11088	5	1	1	1	2,42
				3	3	3		

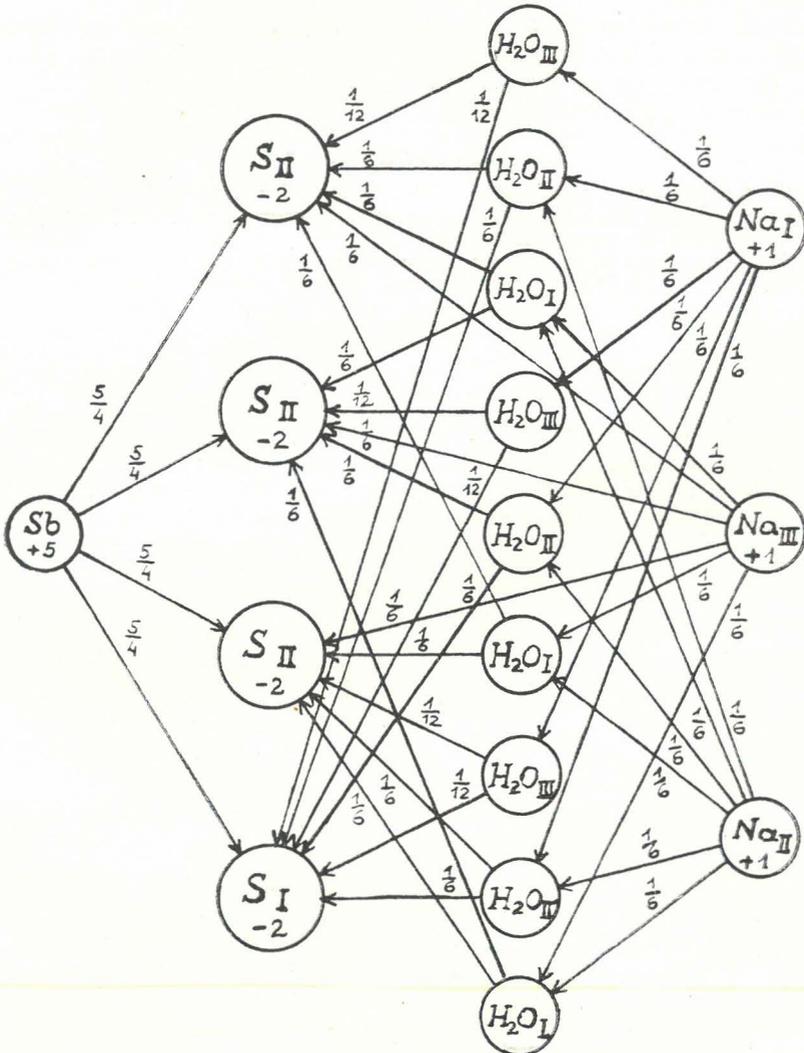
Die Aufnahme wurde mit  $Cu$ -Strahlung ( $\lambda_{Cu} = 1,539 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Belichtungszeit  $1\frac{1}{2}$  Stunden.  $40 \text{ KV}$ s,  $25 \text{ mA}$ ,  $2r = 57,3 \text{ mm}$ .

Die Abstände im Gitter sind folgende:

$$\begin{array}{ll}
 \text{Sb} - \text{S} & = 2,38 \text{ \AA} \\
 \text{S} - \text{H}_2\text{O} & = 3,22 \text{ \AA} \\
 \text{Na I} - \text{H}_2\text{O} & = 2,47 \text{ \AA} \\
 \text{Na II} - \text{H}_2\text{O} & = 2,47 \text{ \AA} \\
 \text{Na III} - \text{H}_2\text{O} & = 2,35 \text{ \AA} \\
 \text{Na} - \text{S} & = 2,70 \text{ \AA}
 \end{array}$$

Sb ist der regelmäßig tetraedrisch von 4 S umgeben; die  $\text{SbS}_4$ -Tetraeder werden durch  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Oktaeder über  $\text{H}_2\text{O}$ -S-Bindungen zusammengehalten, und zwar nach jeder Richtung hin. Am Aufbau dieser Oktaeder sind ein Drittel der Na-Atome beteiligt. Es geht durch sie eine dreizählige Achse, auf der beiderseits des Oktaeders wieder je ein Na liegt, das an je drei  $\text{H}_2\text{O}$  partizipiert. Einem von diesen Beiden sind noch weitere 3  $\text{H}_2\text{O}$ , dem anderen 3 S-Atome

zugeordnet. Damit ist ein Drittel der Na-Atome von 6  $H_2O$  oktaedrisch, das zweite Drittel von 6  $H_2O$  prismatisch und das dritte Drittel von 3  $H_2O$  und 3 S ebenfalls prismatisch umgeben. Jedem  $H_2O$  sind zwei S zugeordnet; von den 4 S-Atomen jedes  $SbS_4$ -Tetraeders sind 3 von je 4  $H_2O$  und 1 von 6  $H_2O$  umgeben.



Jedes S wird gleichmäßig von drei Viertel Ladungseinheiten der Na und von fünf Viertel Ladungseinheiten je eines Sb abgesättigt.

Die Verbindung  $\text{Na}_3\text{SbSe}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ist mit dem Schlippe'schen Salz isomorph.  $a = 12,23 \text{ \AA}$ .

Ebenso ist die Verbindung  $\text{Na}_3\text{AsSe}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  isomorph mit  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Die Arbeit wurde im Sommer 1947 begonnen und im März 1949 beendet. Wir danken hiemit Herrn Prof. Machatschki, der die Anregung zu dieser Arbeit gegeben, herzlichst für die Hilfe, die er uns stets angedeihen ließ.

#### Literaturangaben:

- (1) Rammelsberg, Handbuch der krist. Chemie, Berlin 1855.
- (2) Ch. Y. Hui, The crystal structure of sodium-thioantimonate Bull. Amer. Phys. Soc. 8 Nr. 24 (1933), Vorl. Mitteil.
- (3) A. Verhulst, Sur la structure du pentachlore-nitrile osmiat de potassium et du sel de Schlippe. Bull. Soc. chim. Belgique 42 (1933) 359—375.