

Note added in proof: I am indebted to Prof. Mehl for an opportunity to read Da Silva's thesis. This investigator has appreciated independently many of the points made here. It should be added that this work seems to show that vacancies strongly prefer to diffuse through the zinc lattice in 70–30 brass.

References

- BARDEEN, J. (1949). *Phys. Rev.* **76**, 1403.
 BARRER, R. M. (1941). *Diffusion in and through Metals*. Cambridge University Press.
 BIRCHENALL, C. E. & MEHL, R. F. (1947). *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs*, **171**, 143.
 BRECKENRIDGE, R. G. (1948). *J. Chem. Phys.* **16**, 959.
 BRECKENRIDGE, R. G. (1949). *Phys. Rev.* **75**, 1282.
 DARKEN, L. S. (1948). *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs*, **175**, 184.
 ESTERMANN, I., LEIVO, W. J. & STERN, O. (1949). *Phys. Rev.* **75**, 627.
 HUNTINGTON, H. B. (1942). *Phys. Rev.* **61**, 325.
 HUNTINGTON, H. B. & SEITZ, F. (1942). *Phys. Rev.* **61**, 315.
 HUNTINGTON, H. B. & SEITZ, F. (1949). *Phys. Rev.* **76**, 1728.
 JOHNSON, R. P. (1939). *Phys. Rev.* **56**, 814.
 KÉ, T. (1948). *J. Appl. Phys.* **19**, 285.
 LIPSON, H., PETCH, N. I. & STOCKDALE, D. (1941). *J. Inst. Met.* **67**, 79.
 MAIER, M. S. & NELSON, H. R. (1942). *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs*, **147**, 39.
 NABARRO, F. R. N. (1948). *Strength of Solids*. Report of a conference held at Bristol in July 1947. London: Physical Society.
 ROLLIN, B. D. (1939). *Phys. Rev.* **55**, 231.
 SEITH, W. & KEIL, A. (1933). *Z. phys. Chem. B*, **22**, 350.
 SEITZ, F. (1946). *Rev. Mod. Phys.* **18**, 384.
 SEITZ, F. (1948). *Phys. Rev.* **74**, 1513.
 SMIGELSKAS, A. D. & KIRKENDALL, E. O. (1947). *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs*, **171**, 130.
 SMITHELLS, C. J. (1949). *Metals Reference Book*. New York: Interscience.
 STEIGMAN, J., SHOCKLEY, W. & NIX, F. C. (1939). *Phys. Rev.* **56**, 13.
 STOCKDALE, D. (1940). *J. Inst. Met.* **66**, 287.
 STRAUMANIS, M. E. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 82.
 WAGNER, C. (1938). *Z. Phys. Chem. B*, **38**, 325.
 ZENER, C. M. (1947). *Phys. Rev.* **71**, 34.
 ZENER, C. M. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 346.

Acta Cryst. (1950). **3**, 363

Über die Kristallstruktur des Natriumthioantimonats, $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Schlippe'sches Salz)

VON A. GRUND UND A. PREISINGER

Mineralogisches Institut der Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 4. November 1949)

Powder diagrams of $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ show the crystals to be cubic with $a = 11.96 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $n = 4$. The space group was taken to be $P2_13-T_4$, and atomic positions were assigned by trial-and-error methods based on considerations of co-ordination and on a comparison of observed and calculated intensities for 118 reflexions. The four Sb atoms are tetrahedrally surrounded by S at 2.37 Å. Eight of the Na atoms are surrounded by 6 H_2O at $2.46 \pm 0.03 \text{ \AA}$, and the remaining 4 Na by 3 S at 2.91 Å. and 3 H_2O , both octahedra about Na being deformed. The S– H_2O distances lie between 3.15 and 3.52 Å.

Einleitung

Im Jahre 1821 entdeckte Schlippe ein Salz, das nach ihm benannt wurde. Die Zusammensetzung des Salzes wurde von Rammelsberg (1841) festgestellt. Kristallographisch wurde es von Rammelsberg (1855, p. 201), Marbach (1856) und Wyruboff (1886) untersucht. Röntgenographisch wurde es von Hui (1933) ($a = 11,835 \text{ \AA}$, T_4) und Verhulst (1933) ($a = 12,02 \text{ \AA}$, T_1) bearbeitet.

Eigenschaften

Die Kristalle lassen sich aus einer Lösung von Sb_2S_5 und S in NaOH als hellgelbe Tetraeder (*Gmelins Handbuch*..., 1928, Band 21, S. 974) gewinnen. Die Kristalle haben die Tendenz sich nach [111] zu strecken. Der

Bruch ist muschelig. Zirkularpolarisation wurde von Wyruboff festgestellt. Marbach misst, für die Wellenlänge $\lambda = 556 \text{ m}\mu$, $\alpha = 2,67^\circ$. Ramaneffekt wurde beobachtet und gemessen (Feher & Morgenstern, 1937).

Röntgenographische Methoden

Die Gitterkonstante wurde durch Indizierung der Pulveraufnahmen mittels $\text{Cu K}\alpha$ (1,539 Å.) und $\text{Fe K}\alpha$ (1,935 Å.) Strahlung bestimmt.

$$a = 11,96 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Die Dichte auf $n = 4$ bezogen ergibt sich als $\rho = 1,867 \text{ g.cm.}^{-3}$, während sie in der Literatur mit $\rho = 1,864 \text{ g.cm.}^{-3}$ angegeben ist. Drehkristallaufnahmen um [001] und [111] ergeben die systematische Abwesen-

heit von $h00$ für h ungerade. Da aber auch von den Reflexen $h00$ für h gerade nur (200) auftritt, blieb offen, ob es sich dabei nicht um zufällige Auslöschungen handeln könnte. Durch die vorliegende Strukturbestimmung wurde aber die Raumgruppe $P2_13-T_4$ sichergestellt. Die Intensitäten wurden aus Pulver- und Drehkristallaufnahmen visuell geschätzt. Sie sind in Verhältniszahlen von 0–14 angegeben.

Die Intensität von 118 Linien wurde beobachtet. Die enantiomorphen Formen wurden berücksichtigt.

Strukturelle Grundlagen

In der Raumgruppe $P2_13-T_4$ existieren nur zwölf- und vierfache Punktlagen. Da die Elementarzelle vier Einheiten $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ enthält, ergibt sich folgende Lage: Sb kann sich nur auf einer vierfachen Punktlage, d.h. auf der Raumdiagonale (x, x, x) (Nomenklatur der *Internationalen Tabellen*), befinden (Tabelle 1). Wenn man bezugnehmend auf den Ramaneffekt die S als Tetraeder um das Sb figuriert, so können sich die 16S nur auf eine vier- und eine zwölfwache Punktlage aufteilen. Die Na können jedoch einer zwölfwachen oder drei vierfachen Punktlagen angehören. Für die H_2O bleiben vorderhand sämtliche Kombinationsmöglichkeiten offen. Die fehlende Spaltbarkeit weist auf einen gerüstförmigen Aufbau hin.

Tabelle 1. Die Punktlagen der Raumgruppe $P2_13-T_4$

4: (a)	$x, x, x; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \bar{x}; \frac{1}{2}-x, \bar{x}, \frac{1}{2}+x; \bar{x}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x.$
12: (b)	$x, y, z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z}; \frac{1}{2}-x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z; \bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z;$ $z, x, y; \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x, \bar{y}; \frac{1}{2}-z, \bar{x}, \frac{1}{2}+y; \bar{z}, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y;$ $y, z, x; \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z, \bar{x}; \frac{1}{2}-y, \bar{z}, \frac{1}{2}+x; \bar{y}, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x.$

Strukturherleitung

Zur ungefähren Bestimmung der Lage des SbS_4 -Tetraeders wurde das relativ starke Streuvermögen des Sb benutzt. Es wurden nun einige Linien ausgesucht, die in Bezug auf Sb besonders empfindlich sind. Da zum Beispiel die Reflexe (111), (200), (220) und (222) in Bezug auf ihre Flächenhäufigkeit in der Intensität benachteiligt sind, sie aber experimentell stark hervortreten, müssen die Anteile der Sb-Streuung besonders gross sein. Die Lage des Sb lässt sich so annähernd bestimmen. Die Lage des S der vierfachen Punktlage ergibt sich aus der Summe der Radien. Die dreizählige, um die Raumdiagonale angeordnete zwölfwache Punktlage des S vollendet das Tetraeder. Sie ist aber ihrer Lage nach unbestimmt. Sie wurde durch systematisches Probieren annähernd festgelegt. Aus dem Verhältnis von $\text{Na}:\text{H}_2\text{O}=1:3$ lässt sich eine sechser H_2O -Koordination um das Na aufbauen, bei der jedes H_2O an zwei $(\text{Na}-\text{H}_2\text{O})$ -Koordinationen beteiligt ist. Diese Möglichkeit lässt sich aus sterischen Gründen mit der vorgegebenen Lage des SbS_4 -Tetraeders nicht mehr in Einklang bringen. Es ergibt sich daraus, dass die Na gemischt oder teilweise gemischt von S und H_2O umgeben sein müssen. Dies lässt sich

entscheiden, wenn man die Zähligkeit der Punktlage der Na bestimmt. Die zwölfwache Punktlage ergibt eine gemischte, die drei vierfachen eine teilweise gemischte $(\text{S}-\text{H}_2\text{O})$ -Koordination. Die zwölfwache Punktlage wurde durch Überlegungen in Bezug auf die Intensität einiger Linien ausgeschlossen.

$[\text{Na}_{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]$ -Oktaeder werden nun so angenommen, dass sie je sechs SbS_4 -Tetraeder miteinander verbinden (siehe Fig. 1). Anschliessend an ein solches Oktaeder müssen sich aus sterischen Gründen, auf der Raumdiagonale folgend, die beiden anderen Na-Punktlagen (Na_{I} und Na_{III}) befinden; bei der einen Gruppe von ihnen (Na_{III}) wird die sechser-Koordination durch je 3S_{II} , bei der anderen Gruppe (Na_{I}) durch je weitere $3\text{H}_2\text{O}_{\text{III}}$ vollendet.

Durch systematische Veränderungen der eben geschilderten Annahme wurden Parameter erhalten, mit deren Durchrechnung sich eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Intensitäten ergab (Tabelle 2). Dabei wurde der Abstand $\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ als ungefähr gleich gross angenommen (Grund & Preisinger, 1949). Bei der Durchrechnung einer grösseren Anzahl von Reflexen ergab sich bei Annahme von verschiedener Grösse der $\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ Abstände eine bessere Übereinstimmung der Intensitäten.

Tabelle 2. Atom-Koordinaten

	Vierfache Punktlage	Zwölfwache Punktlage			
	x	x	y	z	
Sb	0,039	S_{II}	0,158	0,146	0,923
S_{I}	0,925	$\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}$	0,004	0,358	0,935
Na_{I}	0,283	$\text{H}_2\text{O}_{\text{II}}$	0,135	0,740	0,973
Na_{II}	0,446	$\text{H}_2\text{O}_{\text{III}}$	0,096	0,268	0,362
Na_{III}	0,604				

Diskussion der Struktur

Die Sb-S Bindung im $[\text{SbS}_4]^{-3}$ -Komplexion ist grösstenteils homöopolar. Sonst ist die Kristallstruktur des $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ eine ionogene. Das Sb ist tetraedrisch von S umgeben. Der Abstand Sb-S beträgt 2,37 Å. Das ist etwas weniger als der Abstand im Tetraedrit (2,45 Å. (Machatschki, 1928), 2,43 Å. (Pauling, 1934)) und ähnlich dem Abstand von 2,38 Å. im Antimonit (Hofmann, 1933) und 2,38 Å. im Wolfsbergit (Hofmann, 1935). Die Na sind mehr oder minder stark verzerrt oktaedrisch koordiniert; Na_{I} und Na_{II} von je $6\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}, \text{H}_2\text{O}_{\text{II}}, \text{H}_2\text{O}_{\text{III}})$, Na_{III} von je $3\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}$ und 3S_{II} . Der Na-S Abstand beträgt 2,91 Å. (Na-S in Na_2S , 2,82 Å. (Zink, Harder & Dauth, 1934); Na-S in NaSH , 2,99 Å. (West, 1934)). Die Abstände Na- H_2O betragen $2,46 \pm 0,03$ Å. Die H_2O stellen die Verbindung zwischen den Na-Ionen und den SbS_4 -Tetraedern her. Bei den $\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ Abständen wurden zwei verschiedene Grössen festgestellt, $3,15 \pm 0,03$ Å., und $3,52 \pm 0,1$ Å. Dem S_{I} sind $3\text{H}_2\text{O}_{\text{III}}$ mit dem kürzeren Abstand zugeordnet, dem S_{II} hingegen nur $2\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O}_{\text{I}}$ und $\text{H}_2\text{O}_{\text{II}})$, aber dafür noch ein Na_{III} . Dadurch bleibt die

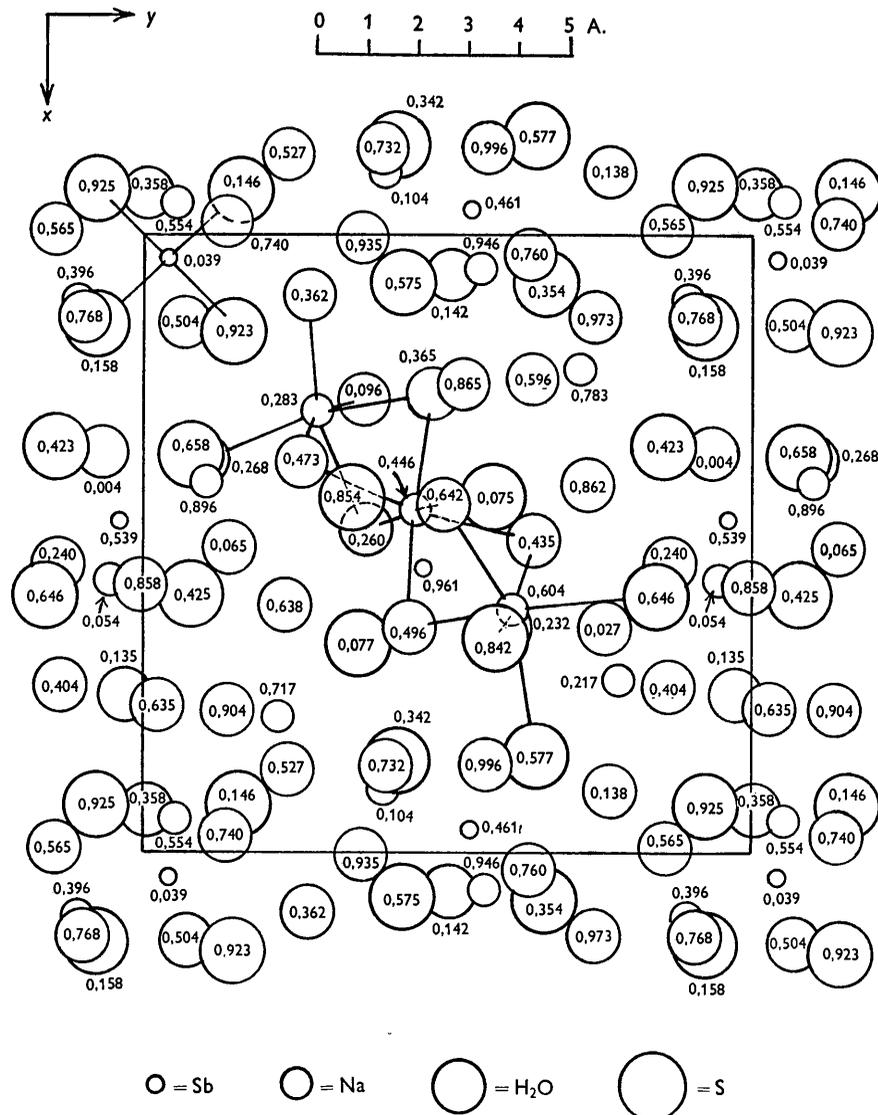


Fig. 1. Projektion der Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ senkrecht zur Fläche 001. Die Höhen sind in Bruchteilen von $a = 11,96 \text{ \AA}$. angegeben. Die Koordination um jeweils ein Kation ist eingezeichnet.

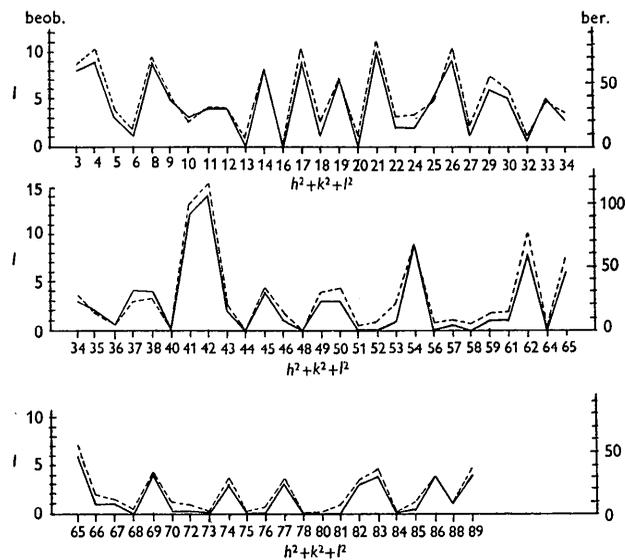


Fig. 2. Vergleich der berechneten (gebrochene Linie) und der beobachteten (volle Linien) Intensitäten. Fe $K\alpha$ -Strahlung.

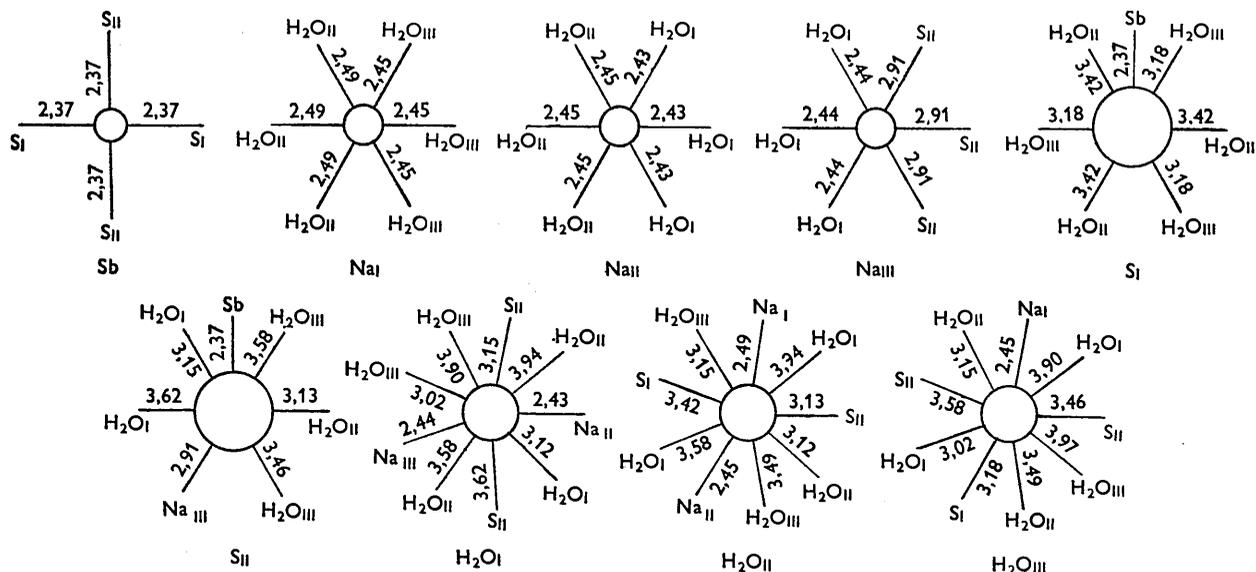


Fig. 3. Abstände (in Å.) und nächste Nachbarn.

gleichmässige Ladungsverteilung gewahrt. Dies ist in Übereinstimmung mit der Tetraederanordnung des $[\text{SbS}_4]^{-3}$ -Komplexions. Die Fig. 3 erläutert die Nachbarschaft jedes Atoms der Struktur.

Herrn Prof. Machatschki, der die Arbeit angeregt hat, sind wir für seine Hilfe zu grossem Dank verpflichtet.

Literatur

- FEHER, F. & MORGENSTERN, G. (1937). *Naturwissenschaften*, **25**, 618.
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie (1928).
 8. Aufl. Leipzig und Berlin: Verlag Chemie.
 GRUND, A. & PREISINGER, A. (1949). *Anz. Akad. Wiss. Wien*, **86**, no. 5.
 HOFMANN, W. (1933). *Z. Krystallogr.* **86**, 225.

- HOFMANN, W. (1935). *Z. Krystallogr.* **92**, 176.
 HUI, CH. Y. (1933). *Bull. Amer. Phys. Soc.* **8**, no. 24.
 MACHATSCHKI, F. (1928). *Z. Krystallogr.* **68**, 204.
 MARBACH, C. A. H. (1856). *Ann. Phys., Lpz.*, **99**, 451.
 PAULING, L. (1934). *Z. Krystallogr.* **88**, 54.
 RAMMELSBURG, C. (1841). *Ann. Phys., Lpz.*, **52**, 210.
 RAMMELSBURG, C. (1855). *Handbuch der kristallographischen Chemie*. Berlin: Jeanrenaud.
 VERHULST, A. (1933). *Bull. Soc. chim. Belg.* **42**, 359.
 WEST, C. D. (1934). *Z. Krystallogr.* **88**, 97.
 WYROUBOFF, G. (1886). *Ann. Chim. (Phys.)*, (6), **8**, 411.
 ZINK, E., HARDER, A. & DAUTH, B. (1934). *Z. Elektrochem.* **40**, 588.

Acta Cryst. (1950). **3**, 366

A Graphical Method of Estimating Absorption Factors for Single Crystals

BY R. GWYNNE HOWELLS

Viriamu Jones Laboratory, University College, Cardiff, Wales

(Received 24 August 1949 and in revised form 23 January 1950)

An accurate method of estimating absorption factors for oscillation photographs of single crystals of constant cross-section is given, the computation being comparatively short for crystals of large absorbing power. The method is applicable to both zero and non-zero layer lines. It is also extended to zero-layer-line reflexions in two special cases of crystals of varying cross-section, viz. (1) that of a pyramidal form, and (2) that of a needle with its length perpendicular to the rotation axis.

1. Introduction

The observed intensity I'_{hkl} of a reflexion from a single crystal is related to the ideal intensity, I_{hkl} , by

$$I'_{hkl} = A_{hkl} \cdot I_{hkl},$$

where A_{hkl} is the absorption factor. It is of the form

$$A_{hkl} = \int_V \frac{\exp(-\mu x) dv}{V},$$

where μ is the absorption coefficient of the crystal for