Zur Polymorphie des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

On Polymorphism of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Heike von Benda*

Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe (TH), Kaiserstraße 12, D-7500 Karlsruhe
und

Klaus von Benda

Deutsche Automobilgesellschaft, Forschungslaboratorium Esslingen, D-7300 Esslingen

Z. Naturforsch. **34b**, 957–968 (1979); eingegangen am 31. Januar 1979

Sodium Thiosulphate, Polymorphism, Solid Electrolyte

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ crystallizes in 4 modifications. The familiar monoclinic α -form stable at ambient temperature transforms into the trigonal β -form at 330 °C which at 388 °C converts to bcc γ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. These transformations are reversible. Unstable orthorhombic α' - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Pna 2₁) is obtained by dehydration of the pentahydrate or by cooling the β -phase. The γ -phase decomposes in sealed ampoule to Na_2SO_4 and Na_2S ; decomposition is slow below and rapid above 440 °C. Equilibrium displacement by distillation of sulphur accelerates decomposition even for β - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, and maintaining low sulphur pressure by pumping gives Na_2SO_3 . β - and γ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ are superionic conductors; a dynamic model is presented for the β -structure with Na^+ conduction pathways originating from oscillation of the $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -tetrahedra. Structural relationships can be derived with respect to the arrangement of the thiosulphate groups.

1. Einleitung

Bei Erhitzen von festem, wasserfreiem Natriumthiosulfat treten Platzwechsel der Schwefelatome, Modifikationsänderungen und schließlich thermische Zersetzung ein. Über den intraionischen S-Austausch liegt eine Reihe kinetischer Untersuchungen vor [1–3]; der vorgeschlagene Mechanismus der Trennung der S–S-Bindung mit sukzessiver Übertragung der Sauerstoffteilchen [3] erscheint formal und nicht begründet. Neumann, Seibert und Szileit haben die Modifikationsänderungen aufgrund zweier DTA-Effekte bei 140 und 330 °C sowie wegen einer Änderung der Aktivierungsenergie für den S–S-Austausch bei 330 °C postuliert, jedoch nicht röntgenographisch nachgewiesen. Die Hochtemperaturen sind nach diesen Autoren abschreckbar; Dichten und Dielektrizitätskonstanten der Abschreckprodukte werden angegeben [2].

Den Anstoß zu vorliegender Arbeit gab zunächst das Interesse an der thermischen Stabilität des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ als Verunreinigung in der positiven Masse von Na/S-Zellen. Eine Literaturdurchsicht ergab, daß die Zersetzung seit Berthelot [4] (1883) nicht mehr unter Inertgas in ruhender Atmosphäre unter-

sucht worden war. Die Arbeiten über Zersetzung an Luft [5, 6] sind für die angesprochene Thematik von geringem Interesse; aber auch bei Erhitzen an Luft findet sich der von Golgotiu und Rotaru erstmals beschriebene kräftige endotherme DTA-Peak (bei 340 °C), der von diesen Autoren dem Zerfall nach

zugeschrieben wird, den schon Berthelot formuliert hatte. Die Dissoziation unter Vakuum verläuft nach Picon [7] bei 120 °C langsam; bis ca. 380 °C liefert sie im wesentlichen Sulfit und Schwefel, bei höheren Temperaturen auch Sulfat und Polysulfid. Rasches Erhitzen auf 600 °C soll nur Sulfat und Polysulfid geben. McAmish und Johnston [3] haben 1975 auch die Zerfallsreaktion behandelt. Ihre Präparate befanden sich in evakuierten, geschlossenen Ampullen; der Thiosulfatgehalt wurde iodometrisch bestimmt. Röntgenuntersuchungen fehlen. Nach z. B. 10 h bei 365 °C wurden nur noch ca. 16% der Einwaage unzersetzt gefunden. Als Primärschritt wird $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 1/x \text{S}_x + \text{Na}_2\text{SO}_3$ (2) angenommen; die Weiterreaktion erfolgt vermutlich nach $4 \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$ (3) und $\text{Na}_2\text{S} + 4/x \text{S}_x \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_5$ (4).

2. Arbeitstechniken

2.1. Präparativ

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ p. A. (Merck) wurde wegen geringfügigen Sulfitgehalts nach Ponndorf [9] gereinigt.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. Dr. Heike von Benda.

Das wasserfreie Salz wurde durch vorsichtiges Abpumpen bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen bis maximal 80°C in einer Vakuumapparatur mit N_2 -Kühlfalle erhalten; nach Erreichen eines konstanten Hochvakuums von 10^{-5} mbar wurde das Präparat unter Argon (99,999%) in DTA-Glasampullen eingeschmolzen. Einkristalle wurden nach [2] durch Lösen des Hydrats in Ethylenglykol bei 85°C , Eindunsten und Abkühlen erhalten. Zur Phasenanalyse wurden die Präparate durch Waschen mit Methanol unter Argon und anschließende Vakuumtrocknung bei Raumtemperatur von anhaftender Flüssigkeit befreit.

2.2. Analyse

Unzersetztes Thiosulfat wurde durch Lösen der Probe in Wasser, Fällen von Sulfid und Polysulfid mit schwach alkalischer CdCl_2 -Lösung, Komplexieren des Sulfids mit Formaldehyd und iodometrische Titration des Thiosulfats bei pH 5 bestimmt [3].

2.3. DTA

Die Differentialthermoanalysen wurden mit jeweils ca. 200 mg in geschlossenen Glasampullen im Nickelblock bei Aufheiz- und Abkühlraten von 2 oder 5 K/min vorgenommen. Als Vergleichsprobe diente $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder K_2SO_4 . Die Apparatur kombinierte Meßkopf und Ofen der Type 404 der Fa. Netzsch mit Steuer- und Verstärkerteil eigener Entwicklung (DAUG).

2.4. Röntgenuntersuchungen

a) Raumtemperaturaufnahmen polykristalliner Proben erfolgten mit einer evakuierten Guinier-Hägg Kamera XDC-700 (IRDAB, Stockholm), in der sich das Präparat zwischen Folien aus Scotch Dokument-Klebeband oder in Markröhrchen befand, deren Längsachse bei Rotation einen Kreis beschrieb. Hochtemperatur- und ein Teil der Raumtemperaturaufnahmen wurden mit einer Guinier-Simon Kammer (Nonius, Delft) durchgeführt, in der das Markröhrchen parallel zur Fokallinie gedreht wird [10]. Die Filme wurden meistens mit Tiefquarz, zuweilen mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ geeicht und mit einem Koinzidenzmaßstab vermessen. Alle Aufnahmen erfolgten mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($1,54051 \text{ \AA}$).

Die Reflexintensitäten wurden mit einem rechnergekoppelten Syntex-Autodensitometer photometriert; die Bestimmung der Linienintensitäten und der zugehörigen Beugungswinkel erfolgte mit Hilfe eines modifizierten Programmes von Sonneveld und Visser [11, 12]. Die Rechnungen zu den Pulveraufnahmen wurden teils mit dem Programm LAZY PULVERIX [13], teils mit eigenen Programmen (für HP 9810-A Tischrechner) durchgeführt.

b) Einkristalle wurden glykolfeucht in Markröhrchen unter Vakuum eingeschmolzen. Die Beugungsdaten wurden mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung auf automatischen Vierkreisdiffraktometern (P21 und PT der Firma Syntex) gewonnen. Die Messungen gingen

Weissenberg-Aufnahmen (0.-2. Schicht) zur Identifizierung der Phasen voraus. Die Strukturrechnungen erfolgten mit dem XTL-Programmsystem an einem Nova 1200-Rechner.

2.5. Leitfähigkeitsmessungen

Die polykristallinen Proben wurden mit einer Handpresse zu zylindrischen Pillen von 4,6 mm Durchmesser und Porositäten zwischen 15 und 30% verdichtet. Für Wechselstrommessungen mit einer Leitfähigkeitsmeßbrücke PW 9501/01 (Philips) bei 2000 Hz wurden die Proben unter Argon in Ampullen aus AR-Glas eingeschmolzen, die zugleich DTA-Messung erlaubten. Dazu erhielt, wie Abb. 1 zeigt,

Abb. 1. Ampulle für simultane DTA und Leitfähigkeitsmessung.

der Ampullenboden eine Höhlung zur Aufnahme der Thermoelementperle; der thermische Kontakt zur Probe wurde durch 2 Goldplättchen mit dazwischengeklebtem Pt-Zuleitungsdraht ermöglicht. Der zweite Pt-Draht oberhalb des Preßlings befand sich ebenso zwischen Goldplättchen; eine vergoldete Feder hielt die Anordnung unter Kompression und stützte sich über eine Spreizfeder aus Mo-Blech gegen eine Wandausweitung der Ampulle ab. Oberhalb der Spreizfeder befand sich ein Glas-tiegelchen mit elementarem Schwefel zur Einstellung eines definierten Schwefeldampfdrucks. Die Stirnflächen des Preßlings wurden mit einer alkoholischen Suspension von kolloidalem Graphit leitend gemacht. Vor dem Abschmelzen wurden die Proben mehrere Stunden bei 10^{-6} mbar entgast, so daß eine durch die Handhabung an Luft eventuell eingetretene Hydratbildung rückgängig gemacht wurde.

3. Thermische Zersetzung

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zeigt beim Aufheizen in geschlossener Ampulle einen kräftigen exothermen DTA-Effekt bei 444°C , der dem Zerfall in Sulfat und Polysulfid nach Gl. (1) zuzuordnen ist. Nach 4 h Halt bei 510°C hatte das Präparat nach dem Abkühlen die charakteristische ziegelrote Farbe des Na_2S_5 [14]. Zur Kontrolle wurden Quarzmarkröhrchen mit

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ unter Argon gefüllt, abgeschmolzen und 12 h auf 500 °C gehalten. Die Guinieraufnahmen bei Raumtemperatur zeigten danach $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{III}$ im Gemenge mit Na_2S_5 oder Na_2S_4 (Röntgendaten der Polysulfide nach [14]). Die Entstehung von Na_2S_4 ist durch Temperaturgefälle im Markröhrchen zu erklären.

Die Zersetzung in geschlossener Ampulle verläuft also nach der Bruttogleichung (1). Das Ausmaß des Zerfalls bei 369 °C wurde durch 168 h Tempern und anschließende Analyse geprüft. Die Titrationen ergaben im Mittel 91,7% der Einwaage unzersetzt, also wesentlich mehr als McAmish und Johnston beobachtet hatten, deren Ampullen evakuiert waren.

Zur Klärung der Zersetzung im dynamischen Vakuum wurde $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 17 h auf 368 °C an laufender Pumpe erhitzt. Die Röntgenanalyse identifizierte den Rückstand als Na_2SO_3 ; der Gewichtsverlust und die iodometrische Titration ergaben 95,4% Zerfall bzw. 4,6% der Einwaage unzersetzt. Polysulfid oder Na_2SO_4 wurden nicht gefunden. Damit ist klar, daß Ausmaß und Produkte des Zerfalls außer von der Temperatur auch vom Schwefeldampfdruck abhängen. Die Zerfallstemperatur von Na_2SO_3 nach Gl. (3) liegt so hoch, daß bei den untersuchten Temperaturen Na_2SO_3 in Abwesenheit von Schwefel unzersetzt bleibt. Bei Gegenwart von Schwefel kann die Bruttoreaktion $4 \text{Na}_2\text{SO}_3 + 4/x \text{S}_x \rightarrow 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_5$ mit $\Delta G < 0$ ablaufen.

4. Polymorphie

4.1. Phasenanalyse

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ existiert in drei durch Temperaturwechsel reversibel ineinander überführbaren Modifikationen α , β , γ und einer instabilen Form α' .

α - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ist die monokline, bei Raumtemperatur stabile Modifikation, deren Struktur von Sándor und Csordás [15] bestimmt wurde. Sie geht bei Erwärmen bei 330 ± 2 °C in die trigonale β -Form über. In der DTA wird diese Umwandlung durch den in [2] und [6] veröffentlichten, kräftigen (ca. $21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ nach [2]) endothermen Peak angezeigt. Weiteres Erwärmen führt bei 388 ± 2 °C zur Umwandlung der β - in die kubische γ -Modifikation. Der entsprechende endotherme DTA-Peak enthält nur ca. 1/7 der Fläche des 330 °C-Peaks. Die Abkühlung liefert die entsprechenden exothermen Peaks nach Unterkühlung, deren Ausmaß stark von der thermischen Vorbehandlung abhängt.

Sofortige Abkühlung mit $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ nach Abschluß der Umwandlungen zeigt die Rückbildung der β -Form bei 375 °C und die der α -Form bei 318 °C an. Nach längerem Verweilen im Hochtemperaturbereich wächst die Unterkühlung. So erniedrigte sich der $\beta \rightarrow \alpha$ -Effekt auf 283 °C, wenn die β -Phase 12 h auf 337 °C gehalten wurde, und sogar auf 269 bis 264 °C, wenn aus dem Existenzbereich der γ -Phase abgekühlt wurde, auch wenn dabei noch 7 h bei 305 °C gehalten wurde. Bei Wiederaufheizen zeigten sich auch Erniedrigungen der Umwandlungstemperaturen, so daß z.B. die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung nach dem erwähnten Tempern von β - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ schon bei 308 bis 311 °C erfolgte. Wir nehmen daher an, daß die auffällige Ausdehnung des Existenzbereiches der β -Phase mit der wenn auch geringfügigen Zersetzung verknüpft ist.

Alle Umwandlungen wurden in beiden Richtungen durch Hochtemperatur-Guinieraufnahmen verifiziert (kontinuierliche Temperaturänderung mit $3,5 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$, Filmvorschub $1 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$, Schlitzbreite 4 mm).

Die instabile α' -Form fanden wir in DTA-Präparaten und in Proben nach Hochtemperaturaufnahmen, wenn relativ rasch abgekühlt worden war. Regelmäßig erhielten wir α' - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ aus der Entwässerung des Pentahydrats zwischen 80 und 85 °C in Ethylenglykol. Dieser Umstand erlaubte auch die Isolierung von Einkristallen. Das orthorhombische α' - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zeigt bei Erwärmen einen exothermen DTA-Peak bei 155 °C, der nach Auskunft der Guinieraufnahme dem monotropen Übergang in die monokline α -Form zuzuordnen ist. Dieser Peak wurde von Neumann, Seibert und Szileit wenn auch nur als „Durchhängen der ΔT -Kurve“ beobachtet und als Umwandlung von α in „ β' “- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gedeutet; die von diesen Autoren in Übereinstimmung mit uns als α bezeichnete monokline Modifikation erfährt aber zwischen 140 und 160 °C keine Umwandlung. Die Instabilität der α' -Form geht auch aus der spontanen Umwandlung in α - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei Raumtemperatur hervor, die bei längerer Aufbewahrung eintritt. Die „ γ' “-Phase der erwähnten Autoren entspricht nach der Umwandlungstemperatur unserer β -Form, während die dazu angegebene Dichte von $2,247 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ keiner der von uns gefundenen Modifikationen zugeordnet werden kann. Dagegen stimmt die Dichte für „ β' “- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ recht gut mit der Röntgengichte von α' - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ überein.

4.2. Charakterisierung durch Röntgenpulverdiagramme

Die Guinierdiagramme der Modifikationen sowie die daraus ermittelten Gitterkonstanten und Röntgengedichten $d_{R\bar{0}}$ sind in den Tabn. I–IV wiederge-

Tab. I. Pulverdiagramm und Gitterkonstanten von $\alpha\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Intensitäten berechnet. $\text{CuK}\alpha_1$, Eichung mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $a = 7,8566 \text{ \AA}$.

2 θ beob. (ber.)	I	hkl	2 θ beob. (ber.)	15,8	hkl
10,46(6)	5,6	1 0 0	37,35(4)	7,1	2 0 2
15,08(8)	9,5	1 1 0	38,08(9)	11,3	3 1 1
17,63(4)	15,6	0 1 1	39,38(7)	6,0	2 3 0
19,64(5)	79,4	1 1 $\bar{1}$	40,99(00)	6,1	2 3 $\bar{1}$
21,02(1)	37,6	2 0 0	41,53(5)	13,1	3 1 $\bar{2}$
21,42(2)	96,4	1 1 1	42,84(1)	4,3	3 2 1
21,78(7)	18,8	0 2 0	(6)	4,5	2 3 1
23,69(70)	6,7	2 1 0	43,66(4)	10,0	2 2 2
24,20(1)	13,7	1 2 0	44,00(99)	13,9	0 1 3
25,90(1)	15,2	0 2 1	(02)	9,0	1 1 $\bar{3}$
26,19(9)	9,0	2 1 $\bar{1}$	44,20(19)	35,6	1 3 $\bar{2}$
27,34(4)	47,1	1 2 $\bar{1}$	44,24(6)	32,3	4 1 0
27,96(6)	11,4	0 0 2	44,86(7)	4,2	4 1 $\bar{1}$
28,67(6)	7,7	1 0 $\bar{2}$	45,73(2)	15,1	1 4 0
28,88(8)	100,0	2 1 1	45,95(5)	11,0	1 3 2
30,43(4)	32,4	2 2 0	47,32(1)	6,7	2 3 $\bar{2}$
30,72(2)	7,5	1 1 $\bar{2}$	48,27(24)	6,7	0 2 3
32,45(5)	78,9	2 2 $\bar{1}$	(27)	5,6	1 2 $\bar{3}$
33,08(8)	36,5	1 1 2	(30)	9,8	4 1 1
34,73(0)	6,0	2 2 1	48,44(3)	14,5	1 4 1
34,85(5)	47,7	2 1 $\bar{2}$	49,06(6)	9,1	4 2 $\bar{1}$
35,71(2)	11,6	0 2 2	50,97(6)	7,5	2 4 $\bar{1}$
36,29(8)	7,0	1 2 $\bar{2}$	(7)	14,0	3 2 2
36,95(5)	15,8	1 3 $\bar{1}$			

Monoklin, $P2_1/c$, $a = 8,513(1)$, $b = 8,1581(8)$, $c = 6,4248(8) \text{ \AA}$, $\beta = 97,08(1)^\circ$, $Z = 4$, $d_{R\bar{0}} = 2,372 \text{ g/cm}^3$.

geben. Wir haben dabei auch die bekannte, monokline α -Form aufgeführt, weil unsere Aufnahmen für $2\theta > 37^\circ$ nicht mit der in [16] gegebenen Indizierung vereinbar sind und erhebliche Abweichungen von den früher veröffentlichten Gitterkonstanten [15, 16] ergeben.

Aufgeführt sind die beobachteten 2θ , dahinter in Klammern die relevanten Stellen der berechneten Werte. Den Gitterkonstanten ist die Standardabweichung in Klammern nachgestellt.

5. Leitfähigkeit

Wegen der Ähnlichkeit der Pulverdiagramme von $\gamma\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und Hoch-LiNaSO₄ war eine Unter-

Tab. II. Pulverdiagramm und Gitterkonstanten von $\alpha'\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Intensitäten berechnet. $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung.

2 θ beob. (ber.)	I	hkl	2 θ beob. (ber.)	I	hkl
12,37(40)	5,4	0 1 1	27,87(7)	33,0	2 0 2
13,92(3)	5,4	1 2 0	28,06(0)	16,1	3 1 1
14,90(3)	3,1	1 1 1	(7)	56,7	2 4 0
16,58(60)	5,4	2 0 0	29,25(4)	21,0	1 3 2
17,81(2)	14,3	1 2 1	29,71(69)	13,0	3 2 1
20,05(6)	25,0	2 2 0	30,12(1)	53,1	2 2 2
20,18(6)	100,0	0 3 1	30,35(28)	12,5	3 3 0
20,76(7)	52,2	2 1 1	(37)	15,6	0 5 1
22,22(3)	38,4	0 0 2	31,55(3)	10,3	1 5 1
22,95(6)	6,7	2 2 1	32,74(2)	8,5	2 3 2
24,43(2)	4,5	1 1 2	32,93(3)	21,0	1 4 2
24,95(5)	4,5	0 2 2	33,54(5)	23,7	4 0 0
25,65(4)	20,1	3 1 0	34,11(0)	24,6	0 1 3
26,23(3)	14,7	2 3 1	34,81(0)	15,2	2 5 1
26,48(8)	27,2	1 4 1	35,48(7)	16,1	4 2 0

Orthorhombisch, $Pna2_1$, $a = 10,674(3)$, $b = 15,812(4)$, $c = 7,991(2) \text{ \AA}$, $Z = 12$, $d_{R\bar{0}} = 2,336 \text{ g/cm}^3$.

Tab. III. Pulverdiagramm und Gitterkonstanten von $\beta\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei 347°C . Intensitäten beobachtet. $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung.

2 θ beob. (ber.)	I	hkl	2 θ beob. (ber.)	I	hkl
16,16(7)	2	0 0 1	38,80(79)	2	1 1 2
19,99(00)	45	0 1 1	40,66(5)	3	2 0 2
20,33(3)	100	1 1 0	41,35(4)	4	2 2 0
26,08(9)	8	1 1 1	43,12(1)	1	1 3 0
28,68(7)	28	2 0 1	45,88(6)	1	1 2 2
31,28(8)	5	1 2 0	46,36(3)	1	1 3 1
32,67(8)	1	0 0 2	48,13(1)	1	4 0 0
34,81(2)	1	1 0 2	54,45(2)	4	1 1 3
35,39(41)	1	1 2 1	55,66(7)	3	1 4 0
35,61(0)	6	3 0 0			

Hexagonale Zelle, $a = 8,7287(8)$, $c = 5,476(1) \text{ \AA}$, $Z = 3$, $d_{R\bar{0}} = 2,180 \text{ g/cm}^3$.

Tab. IV. Pulverdiagramm und Gitterkonstante von $\gamma\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei 406°C . Intensitäten beobachtet. $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung.

2 θ beob. (ber.)	I	hkl
20,15(5)	100	1 1 0
28,66(5)	42	2 0 0
35,28(8)	11	2 1 1
40,96(7)	1	2 2 0
55,16(5)	2	3 2 1

Kubisch, $a = 6,2254(4) \text{ \AA}$, $Z = 2$, $d_{R\bar{0}} = 2,176 \text{ g/cm}^3$.

suchung auf Na^+ -Ionenleitung angezeigt. Das kubische Hoch-LiNaSO₄ ist ein Festelektrolyt mit sehr hoher Leitfähigkeit und hohen Diffusionskoeffizienten für Li^+ und Na^+ [17, 18].

Die Wechselstrommessungen mit blockierenden Elektroden zeigten für $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ einen abrupten An-

Abb. 2. Arrheniusdiagramm der spezifischen Leitfähigkeiten von α -, β -, γ -Na₂S₂O₃ und von Hoch-LiNaSO₄.

stieg der spezifischen Leitfähigkeit σ zwischen 325 und 333 °C auf Werte, die den sogenannten Superionenleitern zukommen (vgl. Tab. V und Abb. 2). Den gleichen steilen Anstieg besitzt in diesem Temperaturbereich die Platzwechselgeschwindigkeit der S-Atome ([1], Abb. 4). Beide Erscheinungen hängen offenbar mit der bei 330 °C erfolgenden Ausbildung der β -Modifikation zusammen. Bei simultaner Registrierung von DTA und Leitfähigkeit (Heizrate 2 K · min⁻¹) deckt sich der Leitfähigkeitssprung mit dem DTA-Effekt bzw. mit dem Sprung der spezifischen Wärme. Das gilt auch für einen zweiten, kleineren Sprung zwischen 380 und 390 °C, der der $\beta \rightarrow \gamma$ -Umwandlung zuzuordnen ist. Zum Vergleich sind in Tab. V und Abb. 2 Arrheniusparameter bzw. $\log \sigma$ für LiNaSO₄ nach [17] angegeben.

Die Daten sind mit erheblichen Fehlern behaftet, da nur die 2000 Hz-Meßfrequenz zur Verfügung stand; frequenzunabhängige Leitfähigkeitswerte sind erst bei viel höheren Frequenzen zu erwarten. Weitere Fehler ergeben sich aus der Porosität und

aus der thermischen Zersetzung der Proben. Der Porositätsfehler ist relativ gering, weil das Sintern der Proben ab 240 °C trotz verschiedener Ausgangsdichte nahezu übereinstimmende Leitfähigkeiten ergab, während unter 240 °C starke Streuungen auftraten. Die Zersetzung wurde durch Guinieraufnahmen nach dem Abkühlen überprüft. Kein Zerfall zeigte sich bei Proben, die nur bis in den Existenzbereich der β -Phase erhitzt worden waren: die Pulveraufnahme ergab α' -Na₂S₂O₃, das zur besseren Erkennbarkeit von Verunreinigungen durch Tempern des Markröhrchens in die linienärmere α -Phase überführt wurde. Die Messungen im γ -Bereich sind dagegen durch Na₂S₅ verfälscht, das geschmolzen neben der dreifachen Menge Na₂SO₄ entsteht und hochleitfähig ist (0,6 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 400 °C [19]). Allerdings machte sich die Zersetzung durch plötzliche Deformation der Pille unter dem Federdruck und durch entsprechenden Widerstandsabfall bemerkbar, so daß nur Meßwerte berücksichtigt wurden, die sich der Geraden $\log \sigma$ gegen $1/T$ anpaßten.

6. Strukturuntersuchungen

Gitterkonstanten, Dichten, Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle und, soweit eindeutig bestimmt, auch Raumgruppen sind in den Tabn. I bis IV angegeben.

α -Na₂S₂O₃

Die Struktur wurde aufgrund der oben erwähnten Abweichungen unserer von den nach [15] berechneten Pulveraufnahmen neu bestimmt. Dazu wurden 2279 unabhängige Reflexe im ω -scan-Verfahren gemessen (Meßbereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$; $\Delta\omega = 1^\circ$; $0,5 \leq d\omega/dt \leq 24^\circ \cdot \text{min}^{-1}$). Für die Rechnungen wurden die 2012 Reflexe eingesetzt, deren Intensität I größer als ihre doppelte Standardabweichung σ war. Als Startwerte für die Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden die Atomkoordinaten aus [15] gewählt. Abschließend war $R_1 = 0,08$ (für isotrope Beschreibung) und $R_a = 0,038$ (für anisotrope Beschreibung). Bei Ein-

Tab. V. Spezifische Leitfähigkeit σ und Konstanten der Gleichung $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E/RT)$.

°C	250	270	290	310	320	340	350	370	390	400
$10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	0,1	0,33	0,98	2,68	4,31	894	1080	1560	3030	3250
Phase	α		β		γ		Hoch-LiNaSO ₄			
$\sigma_0/\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$5 \cdot 10^8$		$1,4 \cdot 10^4$		29		158			
E/kJ	137		61		25		35			

Tab. VI. $\alpha\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($P2_1/c$). Ortsparameter und B-Werte [$\text{\AA}^2$] der Temperaturfaktoren. (Standardabweichungen in Klammern.)Die anisotropen B_{ij} sind definiert für $\exp(-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2B_{12}hka^*b^* + \dots))$.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S 1	0,26563(4)	0,04665(4)	0,29555(7)	0,80(1)	0,97(1)	1,06(1)	0,02(1)	0,11(1)	0,09(1)
S 2	0,21226(5)	-0,10656(5)	0,51980(8)	1,27(1)	1,63(1)	1,65(2)	-0,19(1)	0,33(1)	-0,54(1)
O 1	0,37864(18)	-0,03577(15)	0,17427(27)	1,98(5)	1,44(4)	2,33(6)	0,04(4)	1,20(5)	0,38(4)
O 2	0,33627(16)	0,19906(15)	0,38539(26)	1,80(5)	1,24(4)	1,81(6)	0,28(3)	0,00(4)	0,46(4)
O 3	0,11642(16)	0,08603(18)	0,16293(25)	1,13(4)	2,32(5)	1,59(5)	0,20(4)	-0,27(4)	-0,56(4)
Na 1	0,08705(11)	-0,62195(10)	0,29719(16)	2,24(3)	2,10(3)	1,77(4)	-0,66(2)	0,23(3)	-0,02(3)
Na 2	0,45485(9)	-0,30417(10)	0,37742(15)	1,43(3)	1,84(3)	1,66(3)	-0,34(2)	0,20(2)	0,18(2)

Abb. 3. Projektion der $\alpha\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Struktur auf die ab -Ebene. Die $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Tetraeder sind hervorgehoben. Gestrichelt: pseudokubische Anordnung der $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Schwerpunkte. Fettdruck: Tetraederflächen mit $z > 0,5$; die Zahlen bezeichnen die Höhe in $z > 100$.

schluß aller 2279 Reflexe war $R_a = 0,040$. Von Sándor und Csordás wurden nur 353 Reflexe ausgewertet, die Verfeinerung führte bis $R = 0,15$. Die Abweichungen der entsprechenden Ortsparameter von den von uns bestimmten, in Tab. VI aufgeführten Parametern liegen weit über den Standardfehlern unserer Werte.

 $\alpha'\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Zur Strukturbestimmung wurden 1711 unabhängige Reflexe im ω -scan-Verfahren gemessen (davon 1641 mit $I \geq 2\sigma(I)$; Meßbereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$; $\Delta\omega = 1^\circ$; $0,5 \leq d\omega/dt \leq 24^\circ \cdot \text{min}^{-1}$). Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden bestimmt und die Parameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Abschließend war $R_1 = 0,04$ (bei isotroper Beschreibung) und $R_a = 0,021$ (bei anisotroper Beschreibung) für die 1641 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$; bei Einschluß aller 1711 Reflexe war $R_a = 0,023$.

 $\beta\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Mangels Einkristallen konnte sich eine Strukturrechnung nur auf 18 Reflexe einer bei 347°C aufge-

S 1-S 2	2,010(1)	Na 1-O 2	2,592(2)	O 1-S 1-O 2	109,39(9)
-O 1	1,479(2)	-O 3	2,568(2)	O 1-S 1-O 3	111,48(9)
-O 2	1,475(1)	-O 3	2,472(2)	O 2-S 1-O 3	108,94(8)
-O 3	1,482(1)	-O 3	2,360(2)		
-Na 1	3,117(1)	-S 2	2,885(1)		
-Na 2	3,018(1)	-S 2	3,077(1)		
S 2-O 1	2,847(2)	Na 2-O 1	2,420(2)		
-O 2	2,894(1)	-O 1	2,474(2)		
-O 3	2,829(2)	-O 1	2,602(2)		
-Na 1	2,885(1)	-O 2	2,367(2)		
-Na 2	2,870(1)	-O 2	2,609(2)		
		-S 2	2,870(1)		
O 1-O 2	2,411(2)	-S 2	2,998(1)		
-O 3	2,447(2)	-S 1	3,018(1)		
O 2-O 3	2,407(2)				

Tab. VII. $\alpha\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Interatomare Abstände in $\text{\AA}$ und Winkel in Grad. (Standardabweichungen in Klammern.)

Tab. VIII. α' -Na₂S₂O₃ (Pna 2₁). Ortsparameter und B-Werte [$\text{\AA}^2$] der Temperaturfaktoren (Standardabweichungen in Klammern). Definition der anisotropen B_{ij} wie in Tab. VI.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
S 1	0,43726(7)	0,07771(4)	0,64775(23)	1,32(3)	0,97(2)	1,11(3)	0,02(2)	-0,03(3)	-0,05(2)
S 2	0,12285(7)	0,41241(5)	0,63667(23)	1,31(3)	1,96(3)	1,52(3)	0,05(2)	-0,12(3)	0,27(3)
S 3	0,01134(7)	0,06611(5)	0,72944(23)	1,10(3)	1,02(2)	1,04(3)	0,03(2)	0,05(2)	-0,07(2)
S 4	0,00352(9)	0,16100(6)	0,56379(24)	2,51(4)	1,58(3)	1,14(3)	-0,02(3)	0,05(3)	0,31(3)
S 5	0,27870(7)	0,23818(4)	0,16295(23)	1,02(3)	1,02(2)	1,00(3)	-0,05(2)	0,01(3)	-0,02(2)
S 6	0,27496(8)	0,80248(5)	0,45888(23)	1,52(3)	1,48(3)	1,33(3)	-0,07(2)	0,16(3)	0,29(3)
O 1	0,38365(26)	0,10700(18)	0,48786(40)	1,78(10)	2,42(11)	1,81(11)	0,07(8)	-0,47(9)	0,69(9)
O 2	0,38794(26)	0,13190(18)	0,78361(45)	2,17(11)	2,41(11)	2,53(11)	-0,45(9)	0,92(10)	-1,27(10)
O 3	0,09933(24)	0,48986(14)	0,17770(46)	2,40(11)	1,21(8)	2,94(12)	0,31(7)	0,73(10)	0,45(9)
O 4	0,11866(23)	0,01073(15)	0,69211(41)	1,44(8)	1,77(9)	2,20(11)	0,41(7)	0,16(8)	-0,32(9)
O 5	0,02862(27)	0,10358(16)	0,89758(38)	2,80(11)	1,51(9)	0,94(9)	0,30(8)	-0,36(8)	-0,28(8)
O 6	0,39530(22)	0,48349(15)	0,72144(40)	1,31(9)	1,50(9)	2,38(11)	0,31(7)	0,25(8)	0,14(9)
O 7	0,23611(23)	0,15053(14)	0,15210(42)	2,51(10)	1,17(8)	2,04(11)	-0,60(7)	-0,18(10)	0,09(9)
O 8	0,41695(20)	0,24197(15)	0,17044(41)	1,04(8)	1,80(8)	1,58(9)	0,03(7)	-0,08(8)	0,35(8)
O 9	0,22426(25)	0,27933(17)	0,31159(39)	2,33(11)	2,28(10)	1,17(9)	0,81(8)	0,31(8)	-0,25(9)
Na 1	0,48541(14)	0,62205(9)	0,70155(29)	2,52(6)	1,44(5)	1,90(6)	-0,26(5)	-0,26(5)	0,18(5)
Na 2*	0,04336(14)	0,36477(10)	0,28613(0)	2,01(5)	1,40(5)	1,99(6)	-0,19(4)	0,16(5)	-0,18(5)
Na 3	0,98596(13)	0,25136(9)	0,88202(28)	1,98(6)	1,71(5)	1,44(6)	0,23(4)	-0,02(5)	-0,05(5)
Na 4	0,25739(15)	0,23563(11)	0,58500(30)	2,34(6)	2,78(7)	1,88(7)	0,34(5)	-0,14(5)	0,20(6)
Na 5	0,24683(14)	0,04279(10)	0,95144(31)	2,31(5)	2,10(6)	2,03(6)	0,26(5)	-0,37(5)	-0,08(5)
Na 6	0,25517(14)	0,48485(10)	0,94585(29)	2,12(6)	2,71(6)	1,87(6)	0,01(5)	0,44(5)	-0,57(6)

* Definiert den Ursprung.

S 1-S 2	1,994(1)	Na 1-O 4	2,545(3)	Na 6-O 1	2,465(3)
-O 1	1,476(4)	-O 5	2,451(4)	-O 3	2,494(4)
-O 2	1,482(4)	-O 6	2,406(3)	-O 4	2,421(4)
-O 3	1,468(2)	-O 7	2,445(3)	-O 6	2,337(4)
-Na 6	3,002(2)	-O 8	2,410(3)	-S 1	3,002(2)
		-S 3	3,007(2)	-S 2	3,071(3)
S 3-S 4	2,006(2)	-S 4	2,962(3)	-S 6	2,913(2)
-O 4	1,477(3)				
-O 5	1,481(3)	Na 2-O 1	2,391(3)	O 1-S 1-O 2	108,24(18)
-O 6	1,471(2)	-O 3	2,247(3)	O 1-S 1-O 3	109,67(18)
-Na 1	3,007(2)	-O 8	2,356(2)	O 2-S 1-O 3	109,67(18)
-Na 5	3,104(2)	-O 9	2,372(3)		
		-S 2	3,023(2)	O 4-S 3-O 5	108,97(17)
S 5-S 6	2,007(2)			O 4-S 3-O 6	109,21(17)
-O 7	1,466(2)	Na 3-O 2	2,269(3)	O 5-S 3-O 6	111,07(17)
-O 8	1,482(2)	-O 5	2,392(3)		
-O 9	1,475(3)	-O 8	2,422(4)	O 7-S 5-O 8	110,56(17)
		-S 4	2,925(3)	O 7-S 5-O 9	107,30(9)
O 1-O 2	2,396(5)	-S 6	2,753(2)	O 8-S 5-O 9	110,11(17)
-O 3	2,406(4)	-S 6	2,984(2)		
O 2-O 3	2,411(4)				
		Na 4-O 1	2,568(3)		
O 4-O 5	2,407(4)	-O 2	2,679(4)		
-O 6	2,403(3)	-O 9	2,319(4)		
O 5-O 6	2,434(4)	-S 4	3,107(2)		
		-S 4	2,968(2)		
O 7-O 8	2,423(3)	Na 5-O 2	2,465(4)		
-O 9	2,412(4)	-O 3	2,863(4)		
O 8-O 9	2,424(4)	-O 4	2,536(4)		
		-O 5	2,563(3)		
		-O 6	2,802(4)		
		-O 7	2,346(3)		
		-S 2	2,901(2)		
		-S 3	3,104(2)		

Tab. IX. α' -Na₂S₂O₃. Interatomare Abstände in $\text{\AA}$ und Winkel in Grad. (Standardfehler in Klammern.)

Abb. 4. Projektion der α' - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Struktur auf die bc -Ebene. Die $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Tetraeder sind hervorgehoben. Höhenangaben in 100 z. Gestrichelt: Elementarzelle des β - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (aa -Ebene).

nommenen Guinieraufnahme stützen (vgl. Tab. III). Unser Strukturmodell hat daher weitgehend hypothetischen Charakter. Es beruht auf folgenden Argumenten:

a) Bereits in der Tieftemperatur (α)-Form erkennt man eine verzerrte kubisch raumzentrierte Anordnung der Schwerpunkte der Thiosulfattetraeder mit einer a -Achse $a_x = 6,1 \text{ \AA}$ (vgl. Abb. 3), die $a_y = 6,225 \text{ \AA}$ der Hochtemperaturform entspricht; ferner ist der DTA-Effekt der $\beta \rightarrow \gamma$ -Umwandlung klein. Beides läßt den Schluß zu, daß die Anordnung der Tetraederschwerpunkte in der Mitteltemperatur (β)-Form für die Hochtemperatur (γ)-Form im wesentlichen erhalten bleibt.

Daher ergibt sich für die Tetraederschwerpunkte eine rhomboedrische Anordnung mit der Besetzung (0,0,0) und den Zellparametern $a = 5,38 \text{ \AA}$, $\alpha = 109,5^\circ$ (umgerechnet aus den hexagonalen Parametern der Tab. III). (Die rhomboedrische Symmetrie kommt nur der Anordnung der Schwerpunkte zu, nicht der β -Struktur, da das Pulverdiagramm keine Auslöschung zeigt.) Allen von uns

betrachteten Strukturmodellen lag dieses räumliche Anordnungsprinzip der Tetraederschwerpunkte zugrunde. Für die Abstände und Winkel in den Thiosulfattetraedern der β - (und der γ -)Phase können etwa die entsprechenden Werte aus der α -Struktur angenommen werden; der dadurch verursachte Fehler liegt mit Sicherheit im Rahmen der Genauigkeit für Intensitätsrechnungen aus Pulveraufnahmen.

b) Wegen der hohen Ionenleitfähigkeit ist die β -Struktur bezüglich der Na^+ -Ionen sicher nicht geordnet; eine hohe Na^+ -Beweglichkeit verlangt aber auch eine erhebliche Anionenfehlordnung, da sonst nur wenige, nicht zusammenhängende Lücken für Na^+ -Diffusion verfügbar wären. Die Anionenfehlordnung muß durch irgendeine Bewegung der Thiosulfatgruppen entstehen. Für die Alkalimetallsulfate sind (gekoppelte) Rotationen der Sulfatgruppen oftmals diskutiert worden [20]. Bei $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ läßt sich aufgrund der Asymmetrie des Tetraeders und des offensichtlichen Zusammenhanges zwischen intramolekularem S-Austausch und $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung ein neuer Mechanismus angeben. Wie schon erwähnt, fallen nämlich die Gitterumwandlung, der entsprechende Sprung der Leitfähigkeit und der Anstieg der Austauschrate zusammen; dabei führt die Austauschreaktion zu vollständiger Gleichverteilung von radioaktiv indiziertem Schwefel zwischen Innen- und Außenposition des Tetraeders.

Diese Tatsachen führten uns zu der Vorstellung, daß die thermische Energie oberhalb 330°C ausreicht, um in jedem $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Tetraeder den Schwefelatomen unter Erhalt der S-S-Bindung das Durchschwingen in Richtung der S-S-Bindung durch die Ebene der drei Sauerstoffatome zu ermöglichen. Dabei vertauschen sich die Funktionen der Schwefelatome als Außen- und Zentralschwefel bzw. Sulfid- und Sulfatschwefel; die S^{2-} -Spitze der Thiosulfatgruppe zeigt nach dem Durchschwingen in die zur Ausgangslage entgegengesetzte Richtung. Die Tetraederumkehr führt dann zusammen mit einer Oszillation oder Rotation der Tetraeder um die S-S-Achse zu simultaner Verschiebung der Na^+ -Ionen. Ein geringer Teil der Wärmeenergie wird dazu angewendet, die Schwerpunktsordnung der $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Gruppen zu symmetrisieren, wie oben erwähnt.

Für die genannte Vorstellung war nun ein dynamisches Strukturmodell zu finden, das eine zusammenhängende Folge von Lücken bzw. Kanälen für den Transport von Na^+ -Ionen lieferte; in die

Strukturrechnung geht die Dynamik in Form einer geeigneten Statistik über die Zwischenzustände ein.

Folgende Rechnungen wurden unter Zugrundelegen der Elementarzelle aus Tab. III und jeweils geeigneter Wahl der Raumgruppe durchgeführt:

- (1) Modelle analog Tief- LiNaSO_4 [21] mit nicht statistisch verteilten $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Gruppen unterschiedlicher Orientierung; dabei waren die Na^+ statistisch auf alle möglichen Plätze verteilt.
- (2) Modelle mit statistischer Orientierung der S-Spitze der Thiosulfattetraeder in Richtung $[001]$ und $[00\bar{1}]$ und mit Rotationsfehlordnung der Tetraeder um die S-S-Achse sowie mit entsprechender Fehlordnung der Na^+ -Ionen.
- (3) Modelle mit statistischer Orientierung der S-Spitzen in beliebige Raumrichtungen und mit entsprechender Fehlordnung der Na^+ -Ionen.

Alle Modelle nach (1) waren bezüglich der $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Gruppe nicht dynamisch und ergaben keinen zusammenhängenden Transportweg für die Na^+ -Ionen sowie keine Übereinstimmung der berechneten und der beobachteten Intensitäten.

Modelle nach (2) und (3) können als dynamische Modelle verstanden werden, die durch Einsetzen diskreter Zwischenstufen mit entsprechender Besetzungswahrscheinlichkeit angenähert sind.

Abb. 5. Beobachtete und berechnete Intensitäten für $\beta\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Für die Auswahl der Zwischenzustände war folgender Gesichtspunkt maßgebend: keines der Thiosulfattetraeder ist vor den anderen in irgendeiner Weise ausgezeichnet, d.h. alle Tetraeder des Gesamtmodells sollten im Fall (2) gleichhäufig eine Ausrichtung nach $[001]$ bzw. $[00\bar{1}]$ und gleiche Besetzung der Zwischenzustände der Rotation um die S-S-Bindung, für den Fall (3) gleichhäufige Rotation in allen Raumrichtungen aufweisen.

Die Besetzung der für die Na^+ -Ionen möglichen Positionen ist von der gewählten Abfolge und Anzahl der Zwischenstufen abhängig. Hier wurde der einfachste Fall der gleichmäßigen Besetzung der Lücken bevorzugt.

Abb. 5 zeigt den Vergleich der beobachteten mit den berechneten Intensitäten für das in Tab. X angegebene und in Abb. 6 veranschaulichte Modell nach (2).

Tab. X. $\beta\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Ortsparameter und Besetzungsfaktoren f (Raumgruppe $P3^*$).

Atom	x	y	z	f
Na 1	1/3	1/3	0,80	2/9
Na 2	1/3	1/3	0,50	2/9
Na 3	1/3	1/3	0,18	2/9
Na 4	2/3	2/3	0,80	2/9
Na 5	2/3	2/3	0,50	2/9
Na 6	2/3	2/3	0,18	2/9
Na 7	5/6	2/3	0,68	2/9
Na 8	2/3	5/6	0,30	2/9
Na 9	1/2	1/2	0	2/9
S 1	0	0	0	1,00
S 2	0	0	0,64	0,5
S 3	0	0	0,36	0,5
S 4	1/3	2/3	0,60	0,5
S 5	1/3	2/3	0,96	0,5
S 6	1/3	2/3	0,28	0,5
S 7	1/3	2/3	0,64	0,5
S 8	2/3	1/3	0,28	0,5
S 9	2/3	1/3	0,64	0,5
S 10	2/3	1/3	0,40	0,5
S 11	2/3	1/3	0,04	0,5
O 1	0,095	0,19	0,10	0,25
O 2	0,095	0,19	0,90	0,25
O 3	0,19	0,095	0,10	0,25
O 4	0,19	0,095	0,90	0,25
O 5	0,43	0,57	0,74	0,25
O 6	0,43	0,57	0,50	0,25
O 7	0,57	0,43	0,18	0,25
O 8	0,57	0,43	0,50	0,25
O 9	0,50	0,75	0,74	0,25
O 10	0,50	0,75	0,50	0,25
O 11	0,75	0,50	0,18	0,25
O 12	0,75	0,50	0,50	0,25

* Die Angabe der Raumgruppe und der Positionen bezieht sich auf die Einzelstadien aus Abb. 6. Die Symmetrie des statistischen Mittels ist höher ($P3m1$).

Abb. 6. Projektion der Struktur von $\beta\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ auf die aa-Ebene, dargestellt in 12 Stadien der Fluktuation. Bezeichnung der Atomsorten wie in Abb. 3 mit O in den Dreiecksecken. S-Spitzen der Tetraeder als große Kreise; Fettdruck dieser Kreise kennzeichnet S-Spitze in Richtung [001] und umgekehrt. Fettdruck der Dreiecke Ausrichtung der S-Spitze nach [001]. Na-Positionen als kleine Kreise; zu 2/3 ausgefüllte Kreise entsprechen einer Besetzungshäufigkeit von 2/3 für diese Positionen. Die Zahlen bezeichnen die Höhe in $z \cdot 100$.

Der flachere Verlauf des beobachteten Intensitätsprofils bei höheren Glanzwinkeln erklärt sich durch die Vergrößerung der Temperaturfaktoren bei der Aufnahmetemperatur von 347°C . Abb. 6 zeigt das Modell nach (2) in zwölf Stadien der Fluktuation; Übergänge zwischen diesen Stadien ermöglichen die Besetzung neuer Lücken durch Na^+ ; die Aneinanderreihung aller Übergangsformen ergibt eine zusammenhängende Folge von Lücken. Die in Abb. 6 dargestellte Auswahl der Zwischenzustände ist nur eine von mehreren möglichen. (Zwischenstufen, in denen die Na^+ -Plätze zu 2/3 besetzt sind, bedeuten für das dynamische Modell, daß auf drei Durchläufe jede dieser Positionen zweimal besetzt wird.)

Modelle nach (3) führten zu keiner wesentlichen Veränderung des Intensitätsvergleichs. Die ge-

koppelte Rotation der Thiosulfatgruppen um mehrere Achsen erklärt also ebenso das beobachtete Röntgendiagramm.

$\gamma\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Zur Bestimmung der Elementarzelle siehe Tab. IV. Die Zelle ist aufgrund der Auslöschungen kubisch raumzentriert; Gitterkonstanten und Intensitätsprofil entsprechen dem Hoch- LiNaSO_4 [22]. Gegenüber der β -Form findet eine weitere Symmetrisierung der Struktur durch geringe Verschiebung der Schwerpunkte der $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Gruppen statt (kleiner DTA-Effekt), und mit einer geringen Aufweitung der Struktur ist auch eine etwas bessere Rotationsmöglichkeit der Thiosulfattetraeder gegeben. Wenn auch im zeitlichen Mittel Kugelsymmetrie dieser

Gruppe vorliegt, so lassen der Raumbedarf der Ionen und die Zellabmessungen doch keine freie Rotation, sondern nur gekoppelte Bewegungen zu, wie sie für Li_2SO_4 und LiNaSO_4 diskutiert werden [20].

Es wurden auch hier Modellrechnungen angestellt, die zu einer befriedigenden Übereinstimmung beobachteter und berechneter Intensitäten führten. Auf die Rechnungen, die gegenüber denen zu $\beta\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nichts Neues ergeben, wird hier nicht näher eingegangen.

7. Diskussion

Alle $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Strukturen sind aus untereinander nicht verknüpften $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Tetraedern und Na^+ -Ionen aufgebaut. In der stabilen Tieftemperatur(α)-Form enthält die asymmetrische Einheit nur eine $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Gruppe mit einem S-S-Abstand von 2,010(1) Å. Die instabile α' -Form enthält drei Sorten $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Tetraeder, bei denen die S-S-Abstände zwischen 1,994(1) und 2,007(2) Å schwanken. Im Unterschied zum Sulfattetraeder ist der Thiosulfattetraeder, in dem ein (Sulfid)Schwefel die Position eines Sauerstoffs der Sulfatgruppe einnimmt, nicht regelmäßig; der S-S-Abstand ist etwa 0,6 Å größer als der S-O-Abstand.

Von β - und $\gamma\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ liegen nur Pulveraufnahmen vor, die für eine genaue Angabe der Abstände nicht ausreichen.

Die Umgebung der Na^+ -Ionen ist in den $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Modifikationen recht unterschiedlich. Während in der α -Form eine Hälfte der Na^+ wie im $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oktaedrisch von Schwefel und Sauerstoff umgeben wird, ist die andere Hälfte wie im Tief-LiNaSO₄ [21] verzerrt quadratisch antiprismatisch koordiniert. In der α' -Form treten sogar vier verschiedene Umgebungen für Na^+ auf, nämlich solche aus 5 ($2\times$), 6 ($1\times$), 7 ($2\times$) und 8 ($1\times$) (S+O)-Atomen. In der β -Form sind die Na^+ nach unserem Modell von je 4 O und 2 bzw. 3 S koordiniert.

Verwandtschaftsbeziehungen der Strukturen werden deutlich, wenn die Anordnung der Thiosulfatgruppen betrachtet wird. In Abb. 4 ist die Beziehung zwischen der α' - und der β -Form durch Einzeichnen der Elementarzelle des $\beta\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in eine Projektion der α' -Struktur dargestellt.

Noch weiter vereinfacht werden die Strukturen nur durch die Anordnung der Schwerpunkte der $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Gruppen charakterisiert; das ist besonders

für β - und γ -Modifikationen wegen der Bewegung dieser Gruppen sinnvoll. Wir beziehen in diese Idealisierung auch $\alpha\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ein, weil dadurch der Zusammenhang mit β - und γ -Form deutlich wird und zum Verständnis des Gerüsts der α -Struktur beiträgt. Tab. XI zeigt die Verwandtschaft in Form von Ober- und Untergruppenbeziehungen.

Tab. XI. Gruppentheoretischer Zusammenhang der Strukturen von γ -, β -, $\alpha\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bezüglich der Lagen der Thiosulfat-Tetraederschwerpunkte TS.

Im $3m$

$$a^k = 6,225 \text{ Å}$$

$$2 \text{ TS in } (2a): 0, 0, 0$$

$$\begin{array}{l} t4 \downarrow \\ \begin{array}{l} a_1^k = -\frac{a_1^k}{2} + \frac{a_2^k}{2} + \frac{a_3^k}{2} \\ a_2^k = \frac{a_1^k}{2} - \frac{a_2^k}{2} + \frac{a_3^k}{2} \\ a_3^k = \frac{a_1^k}{2} + \frac{a_2^k}{2} - \frac{a_3^k}{2} \end{array} \end{array}$$

$R\bar{3}m$

$$a^R = 5,38 \text{ Å}$$

$$\beta^R = 109,5^\circ$$

$$1 \text{ TS in } (1a): 0, 0, 0$$

$$\begin{array}{l} k2 \downarrow \\ \begin{array}{l} a_1^R = a_1^k \\ a_2^R = a_2^k \\ a_3^R = a_3^k \end{array} \end{array}$$

$R\bar{3}c$

$$2 \text{ TS in } (2b): 0, 0, 0$$

$$\begin{array}{l} t3 \downarrow \\ \begin{array}{l} a^m = a_1^R - a_2^R \\ b^m = a_1^R + a_2^R \\ c^m = a_3^R \end{array} \end{array}$$

$C2/c$ nach Ursprungsverschiebung $+(1/4, 1/4, 0)$

$$a^m = 8,5 \text{ Å}, b^m = 8,2 \text{ Å}, c^m = 6,4 \text{ Å}, \beta^m = 97,1^\circ$$

$$4 \text{ TS in } (4d): 1/4, 1/4, 0$$

$$k2 \downarrow$$

$P2_1/c$ nach Ursprungsverschiebung $+(0, 3/4, 1/4)$

$$a = 8,513 \text{ Å}, b = 8,158 \text{ Å}, c = 6,426 \text{ Å}, \beta = 97,1^\circ$$

$$4 \text{ TS in } (4d): 0,29, 0,11, 0,25$$

Die Mittel- und Hochtemperaturphasen bieten das typische Bild eines Festelektrolyten mit quasi-flüssigem Kationenuntergitter; charakteristisch dafür ist auch der starke DTA-Effekt, der einem großen Betrag der $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlungsenergie entspricht. Die Analogie zu den Sulfaten legt es nahe, β - und γ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ als Rotorphasen mit gekoppelter Rotation der Tetraeder um mehrere Achsen anzusehen, und für die γ -Phase trifft das wahrscheinlich zu. Für β - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ können aber die vorhandenen Röntgendaten und die hohe Ionenleitfähigkeit ebenso gut durch Tetraederinversion zusammen mit Rotation nur um die S-S-Achse erklärt werden und zusätzlich gibt dieses Modell auch den Zusammenhang zwischen Ionenleitung und intramolekularem S-Austausch. Denkbar wäre auch ein intermolekularer S-Austausch; dieser müßte sich aber aus Elektroneutralitätsgründen für alle Moleküle bzw. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Gruppen eines Kristalls gleichzeitig abspielen, wofür keine experimentellen Hinweise vorliegen; vielmehr sind auch im α - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Leitfähigkeit und Austauschrate oberhalb 250 °C nicht zu vernachlässigen (vgl. Abb. 2). Wir nehmen deshalb auch für die Tieftemperaturphase eine Umkehr einzelner und mit wachsender Temperatur steigender Anzahl Tetraeder an. Für die simultane Bewegung aller Thio-sulfatgruppen ist das α -Gitter jedoch zu eng räumig; dazu bedarf es einer erheblichen Volumenaufweitung (5,6% von 308 °C bis 347 °C), die in Abb. 7 dargestellt ist und für die ein relativ großer Energie-

Abb. 7. Molvolumen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ aus Hochtemperatur-Guinierdaten.

betrag aufgewendet wird*. Der geringe Anstieg des Molvolumens von β - zu γ -Phase erfordert eine entsprechend kleinere Energiezufuhr.

Wir danken Herrn Dr. K. Peters und Frau Dr. G. Sawitzki für die Messungen mit Vierkreis-Diffraktometern im Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, und in der Universität Stuttgart. Die Möglichkeit zur Durchführung von Hochtemperatur-Guinieraufnahmen verdanken wir dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Prof. A. Simon, MPI für Festkörperforschung. Der Deutschen Automobilgesellschaft danken wir für großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

* Zum Vergleich: der Übergang vom trigonalen Tief- Li_2SO_4 zum kubisch flächenzentrierten Superionen-leiter Hoch- Li_2SO_4 erfolgt unter 4,5% Volumenzuwachs und mit der latenten Wärme von 27 kJ · mol⁻¹ [23].

- [1] D. Buntrock u. K. Neumann, Z. Phys. Chem. N. F. **48**, 290 (1966).
- [2] K. Neumann, A. Seibert u. H. J. Szileit, Z. Phys. Chem. N. F. **90**, 40 (1974).
- [3] L. H. McAmish u. F. J. Johnston, J. Inorg. Nucl. Chem. **38**, 537 (1976).
- [4] M. Berthelot, C. R. Acad. Sci. **96**, 146 (1883).
- [5] H. P. Cleghorn u. M. B. Davies, J. Chem. Soc. A **1970**, 137.
- [6] T. Golgotiu u. V. Rotaru, Bul. Inst. Politeh. Iași **18**, 37 (1972).
- [7] M. Picon, C. R. Acad. Sci. **178**, 1548 (1924); Bull. Soc. Chim. Fr. **35**, 957 (1924).
- [8] K. Neumann u. H. Stahl, Z. Phys. Chem. N. F. **103**, 71 (1976).
- [9] W. Ponndorf, Z. Anal. Chem. **84**, 289 (1931).
- [10] A. Simon, J. Appl. Crystallogr. **4**, 138 (1971).
- [11] H. v. Benda, Z. Kristallogr., im Druck.
- [12] E. J. Sonneveld u. J. W. Visser, J. Appl. Crystallogr. **8**, 1 (1975).
- [13] K. Yvon, W. Jeitschko u. E. Parthé, J. Appl. Crystallogr. **10**, 73 (1977).
- [14] E. Rosén u. R. Tegman, Acta Chem. Scand. **25**, 3329 (1971).
- [15] E. Sándor u. L. Csordás, Acta Crystallogr. **14**, 237 (1961).
- [16] L. Zsoldos, Acta Crystallogr. **11**, 835 (1958).
- [17] A. M. Josefson u. A. Kvist, Z. Naturforsch. **24a**, 466 (1966).
- [18] B. Heed, A. Lundén u. K. Schroeder, IECEC Record **1975**, 613.
- [19] B. Cleaver u. A. J. Davies, Electrochim. Acta **18**, 719 (1973).
- [20] A. Bengtzelius, A. Kvist u. A. Lundén, J. Phys. (Paris) Colloq. C **9**, **34**, C 9-199 (1973).
- [21] B. Morosin u. D. L. Smith, Acta Crystallogr. **22**, 906 (1967).
- [22] T. Förland, Acta Crystallogr. **11**, 224 (1958).
- [23] B. Jansson u. C.-A. Sjöblom, Z. Naturforsch. **25a**, 1115 (1970).