

$\{hk0\}$ data, omitting the structure factors for unobserved reflections is 9.9%; including these structure factors, the value is 12.6%. Disorder was put into the ordered model to observe its effect on the structure-factor agreement. Using the final atomic positions as determined, but weighting these so as to account for the residual entropy, the new reliability factors of 24.6% and 27.9% were found, corresponding to the two types of calculations described above. A more sensitive comparison of structure factors can be found in the function $\Sigma(|F_o| - |F_c|)^2$, which increased by a factor of 4.6 by the insertion of randomness into the ordered model. The signs of five small terms changed in the disordered set of structure factors. Applying the maximum possible contribution from each of these terms at peak maxima such that there is always a decrease in chlorine heights, and an increase in the oxygen height (a highly improbable occurrence), it would be possible to reach 0.7 of the height difference necessary to convert the ordered structure to a disordered one for the chlorine atoms, but only 0.35 of the difference necessary for the oxygen atom. Refinements of the $\{hk0\}$ Fourier synthesis clearly showed, however, that peak coordinates and heights are insensitive to the sign changes of small terms.

Finally, the low value of the temperature-factor constant, $B = 1.6 \text{ \AA}^2$, does indeed suggest an ordered structure. At least part of the effect of the type of disorder considered above would be to produce an apparent abnormally high temperature factor because the molecule is not an equilateral triangle.

Intermolecular distances are $\text{Cl}_1\text{-Cl}_1 = 3.64 \text{ \AA}$,

$\text{Cl}_2\text{-Cl}_2 = 3.76 \text{ \AA}$ and $\text{Cl}_2\text{-O} = 3.12 \text{ \AA}$. The slightly short $\text{Cl}_2\text{-O}$ distance suggests that van der Waals bonding within the spirals around the screw axes is somewhat stronger than the bonding between these spirals.

The overall reliability factor omitting structure factors for unobserved reflections is 9.5%; including these, it is 12.2% (see Table 2).

Support of this work by the Office of Naval Research is gratefully acknowledged.

References

- ABRAHAMS, S. C., COLLIN, R. L., LIPSCOMB, W. N. & REED, T. B. (1950). *Rev. Sci. Instrum.* **21**, 396.
 BROCKWAY, L. O., BEACH, J. Y. & PAULING, L. (1935). *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 2693.
 GIAUQUE, W. F. & JONES, W. M. (1948). *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 120.
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen (1935). Berlin: Borntraeger.
 SCHOMAKER, V. (1950). Cited by ALLEN, P. W. & SUTTON, L. E. (1950), *Acta Cryst.* **3**, 46.
 STEVENSON, D. P. & BEACH, J. Y. (1938a). *J. Chem. Phys.* **6**, 25.
 STEVENSON, D. P. & BEACH, J. Y. (1938b). *J. Chem. Phys.* **6**, 108.
 STEVENSON, D. P. & BEACH, J. Y. (1938c). *J. Chem. Phys.* **6**, 341.
 THOMPSON, H. W. (1941). *Trans. Faraday Soc.* **37**, 251.
 WASER, J. (1951a). *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 563.
 WASER, J. (1951b). *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 567.

Acta Cryst. (1952). **5**, 837

Structure Cristalline du Metasilicate de Sodium Anhydre, Na_2SiO_3

PAR A. GRUND

Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne, Paris, France

ET MELLE M. PIZY

Laboratoire de Cristallographie du S.R.C.T., Paris, France

(Reçu le 15 février 1952, revu le 4 mars 1952)

The crystal structure of anhydrous sodium metasilicate, Na_2SiO_3 , has been completely determined. The crystals are orthorhombic, pseudo-hexagonal, with space group $Cmc-C_{2v}^{12}$. The cell, of dimensions $a = 10.43$, $b = 6.02$, $c = 4.81 \text{ \AA}$, contains four formula units. Atomic positions have been determined from Patterson and Fourier-Bragg projections. Silicon and oxygen atoms form chains $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ in the c direction similar to those in pyroxenes. The chains are linked through sodium atoms always co-ordinated by five oxygen atoms.

Introduction

Au cours d'essais de synthèse du quartz par I. Franke au Laboratoire de Cristallographie du S.R.C.T., des questions de structure cristalline des silicates de sodium

se sont posées, en particulier celle du métasilicate de sodium anhydre.

Quelques études cristallographiques sur ce corps ont déjà été faites par van Klooster (1910), Niggli (1914), Kracek (1930), Morey & Fenner (1914a, b), Schwarz

& Menner (1924), Pukall (1910) et Jaeger (1911). Les références dans la littérature sont assez contradictoires; Kracek (1930) indique une symétrie orthorhombique.

Propriétés

Les cristaux se forment par refroidissement au-dessous de 1022° C. (Kracek, 1930) d'un mélange équimoléculaire de CO_3Na_2 et de SiO_2 porté à haute température. Ils sont hygroscopiques et se présentent sous forme d'aiguilles dans la direction cristallographique c . Les faces sont mal formées.

Les indices de réfraction (Kracek, 1930) sont

$$n_g = 1,528, n_m = 1,520, n_p = 1,513.$$

Etude aux rayons X

Les cristaux sont orthorhombiques, pseudohexagonaux. Les extinctions montrent que le groupe spatial est $Cmc-C_{2v}^{12}$ ou $Cmcm-D_{2h}^{17}$.

Les dimensions de la maille sont

$$a = 10,43, b = 6,02, c = 4,81 \text{ \AA};$$

$$a:b:c = 1,733:1:0,799.$$

La maille contient 4 molécules Na_2SiO_3 . La densité calculée à l'aide des données des rayons X est $d_{\text{cal.}} = 2,685 \text{ g.cm.}^{-3}$.

Les intensités des réflexions ont été mesurées sur des clichés de Weissenberg par la méthode de Robertson (1943) des films multiples à l'aide d'une échelle graduée. On a utilisé les rayonnements $K\alpha$ du cuivre et $K\alpha$ du molybdène. Toutes les intensités ont été corrigées par les facteurs de polarisation et de Lorentz et par le facteur géométrique pour les strates non équatoriales. Pour ces opérations on a employé des méthodes graphiques. A cause de la formation des cristaux en aiguilles suivant c , les intensités sur les clichés faits perpendiculairement à cet axe ont été très difficiles à mesurer.

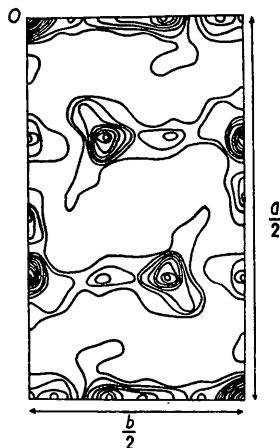


Fig. 1. Projection de Patterson dans la direction [001]. Espacement des courbes arbitraire.

Bases cristallographiques

La similitude des formules entre le métasilicate de sodium $\text{Na}_4[\text{Si}_2\text{O}_6]$ et les pyroxènes (le diopside $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ en particulier) laisse prévoir que le silicate Na_2SiO_3 est formé par des chaînes $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ suivant c , (clivage très facile dans cette direction).

Les paramètres c des deux corps sont sensiblement égaux, $c = 4,81 \text{ \AA}$ pour le métasilicate, $c = 5,24 \text{ \AA}$ pour le diopside.

Détermination de la structure

On a étudié systématiquement la structure cristalline en commençant par une projection de Patterson dans la direction [001], direction probable des chaînes (Fig. 1). On a pu, en fait, déchiffrer facilement cette projection en se basant sur les considérations cristallographiques précédentes. A l'aide des signes des F calculés on a fait une projection de Bragg-Fourier dans la même direction (Fig. 2). Pour trouver les coordonnées z des atomes, une projection de Patterson avec les indices hhl (direction perpendiculairement à c)

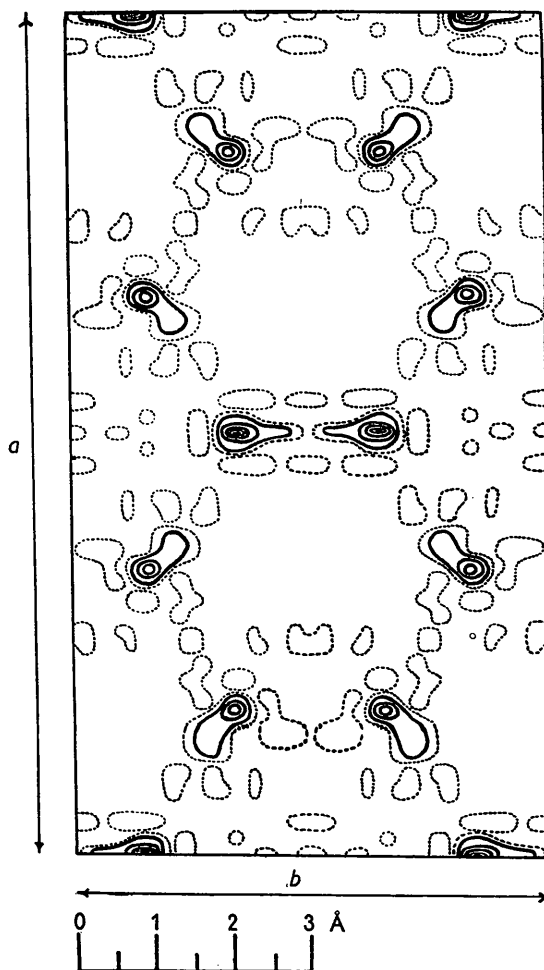


Fig. 2. Projection de la densité électronique dans la direction [001]. Espacement des courbes arbitraire.

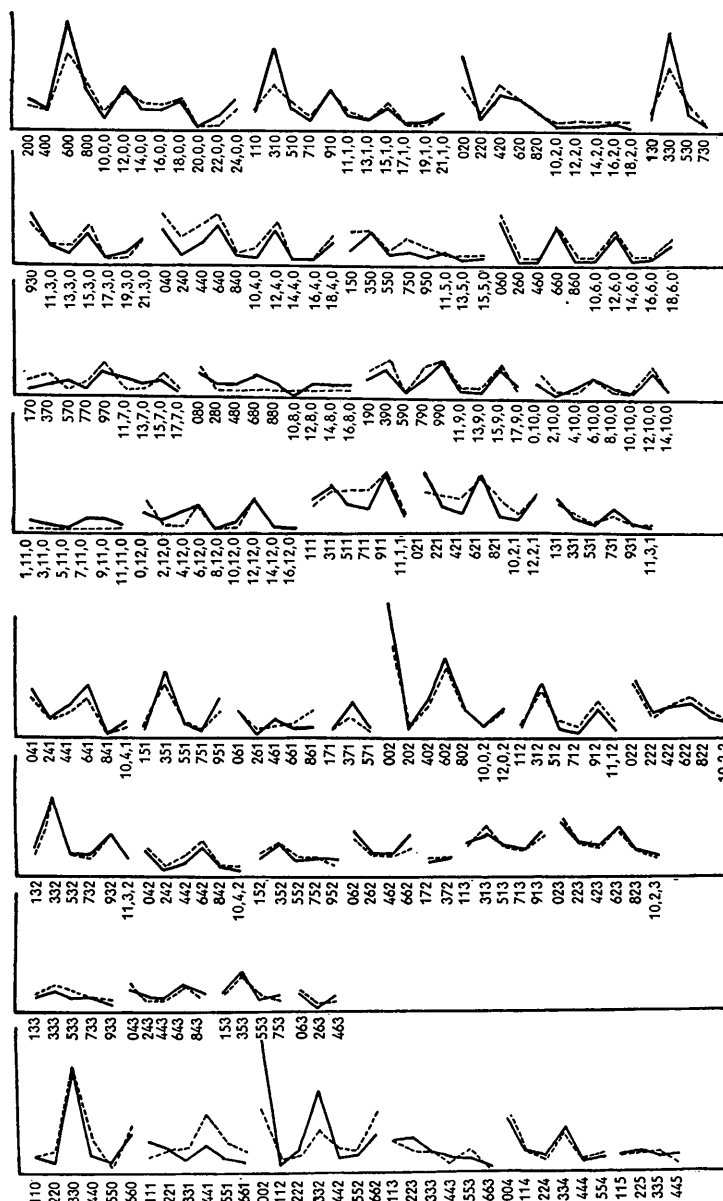


Fig. 3. Valeurs de F calculées (en trait plein) et valeurs de F observées (en pointillés) en fonction de hkl .

a été faite, qui a permis en tenant compte des projections déjà connues des vecteurs sur le plan (001) de déterminer le paramètre z des atomes. La comparaison des F_{hkl} observés et des F_{hkl} calculés avec les paramètres du Tableau 1 est satisfaisante (Fig. 3).

$$R = \{\sum |F_c| - \sum |F_o|\} \div \sum |F_o| = 0,27.$$

Discussion de la structure

Dans le groupe spatial $Cmc-C_{2v}^{12}$ (nomenclature des *Tables Internationales*) existent des positions à 4 atomes (position (a)) et à 8 atomes (position (b)) (Tableau 2). D'après la formule du métasilicate de soude et le nombre de molécules dans la maille ($n=4$) les Si se trouvent forcément en position (a), c'est-à-dire

Tableau 1. Paramètres des atomes en coordonnées fractionnaires

	X	Y	Z
Si	0,000	0,166	0,563
O ₂	0,000	0,077	0,895
O ₁	0,130	0,286	0,500
Na	0,166	0,339	0,000

Tableau 2. Positions dans le groupe spatial $Cmc-C_{2v}^{12}$

$$(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) +$$

$$4 = (a) 0, y, z; 0, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$$

$$8 = (b) x, y, z; \bar{x}, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$$

dans le plan de symétrie réel. Pour placer les 12 oxygènes, il y a deux possibilités: soit 3 groupes de 4 en position (a), soit 1 groupe de 4 en position (a)

et 1 groupe de 8 en position (b). En tenant compte du fait que les oxygènes forment des tétraèdres, seule la deuxième solution est acceptable. De cette façon le plan de symétrie réel est aussi plan de symétrie de la chaîne $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{-4}$, c'est-à-dire que les oxygènes en position (a) sont communs à deux tétraèdres (oxygène O_{II}). Ces oxygènes O_{II} forment avec les Si une chaîne plane en zigzag, (angle $\text{Si}-\text{O}_{\text{II}}-\text{Si}=137^\circ 27'$), les 8 autres oxygènes (oxygène O_{I}) complétant les tétraèdres. Les sodiums se trouvent toujours entre un oxygène O_{I} d'une maille et celui de la maille voisine dans la direction c. De plus ils sont entourés par 2 oxygènes O_{I} et un oxygène O_{II} situés pratiquement dans un même plan. La coordination des Na est de cette façon égale à 5, nombre particulièrement peu élevé.

Les quatre distances Si-O (Fig. 5) ont deux valeurs principales 1,57 Å et 1,67 Å. Bragg (1929) a trouvé pour le diopside des valeurs comprises entre 1,54 et 1,76 Å. Warren & Modell (1930) ont trouvé pour l'enstatite des valeurs comprises entre 1,53 et 1,63 Å.

Les distances O-O (Fig. 5) varient entre 2,58 et 2,71 Å. Bragg (1929) a trouvé pour le diopside des valeurs O-O comprises entre 2,39 et 2,76 Å. Warren & Modell (1930) ont trouvé pour l'enstatite des valeurs comprises entre 2,52 et 2,65 Å.

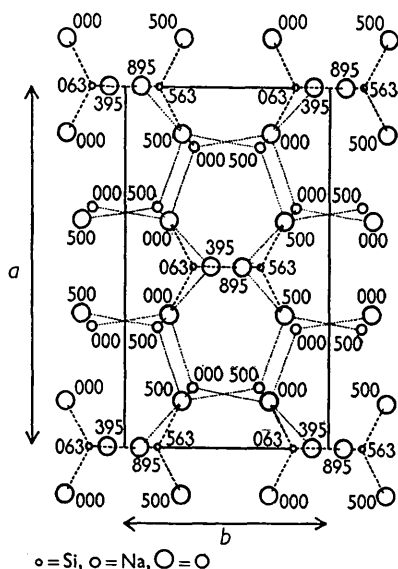


Fig. 4. Schéma de la structure vue dans la direction [001]. Cotes en 1/1000 de c.

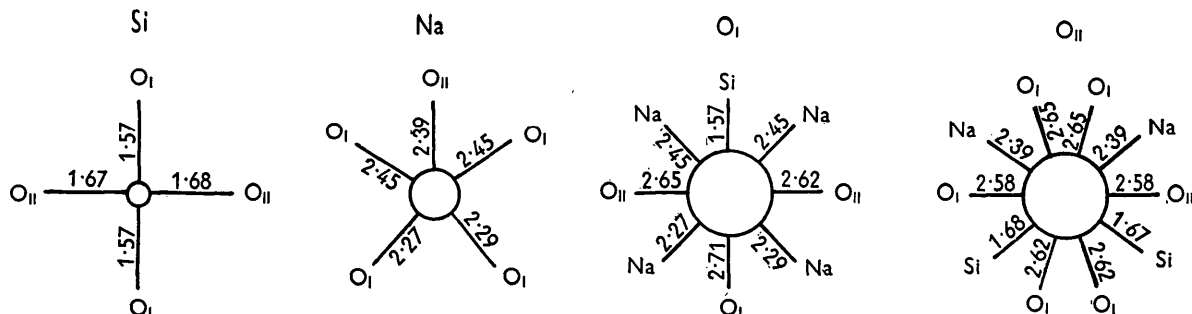


Fig. 5. Distances (en Å) des voisins les plus proches.

Les sodiums (Fig. 5) sont entourés par les 5 O à des distances variant de 2,27 Å à 2,45 Å. Pauling (1930) a trouvé dans la sodalite une distance Na-O égale à 2,39 Å et Zintl & Baumbach (1931) dans Na_2O une distance Na-O égale à 2,40 Å.

En regardant le schéma (Fig. 4) suivant [001] il est facile de voir que le cristal a des axes de symétrie pseudo-hexagonaux et pseudo-trigonaux dans cette direction.

On arrive donc pour le métasilicate de sodium à la formule $\frac{1}{2} \text{Na}_4^{[5]}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. La structure est comparable à celle des pyroxènes; la différence essentielle est que l'on compte pour un élément de chaîne $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{-4}$ deux cations pour les pyroxènes et quatre sodiums pour le métasilicate de sodium. L'arrangement des chaînes de sodium est pour cette raison moins compact que dans les pyroxènes, ce qui se manifeste par une densité moins élevée (métasilicate de sodium, $d = 2,685 \text{ g.cm.}^{-3}$; diopside, $d = 3,20-3,38 \text{ g.cm.}^{-3}$).

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne et au Laboratoire de Cristallographie du S.R.C.T. Nous remercions MM. Wyart et Franke de nous avoir permis d'utiliser les installations de leurs laboratoires. Nous remercions également M. Rose des discussions précieuses que nous avons eues avec lui.

Références

- BRAGG, W. L. (1929). *Proc. Roy. Soc. A*, **123**, 537.
 JAEGER, F. M. (1911). *J. Wash. Acad. Sci.* **1**, 52.
 KLOOSTER, H. S. VAN. (1910). *Z. anorg. Chem.* **69**, 135.
 KRACEK, F. C. (1930). *J. Phys. Chem.* **34**, 1583.
 MOREY, G. W. & FENNER, C. N. (1914a). *J. Amer. Chem. Soc.* **36**, 229.
 MOREY, G. W. & FENNER, C. N. (1914b). *Z. anorg. Chem.* **86**, 323.
 NIGGLI, P. (1914). *Z. anorg. Chem.* **84**, 263.
 PAULING, L. (1930). *Z. Kristallogr.* **74**, 213.
 PUKALL, W. (1910). *Ber. deutsch. chem. Ges.* **43**, 2078.
 ROBERTSON, J. M. (1943). *J. Sci. Instrum.* **2**, 175.
 SCHWARZ, R. & MENNER, E. (1924). *Ber. deutsch. chem. Ges.* **57**, 1478.
Tables Internationales. (1935). Berlin: Borntraeger.
 WARREN, B. E. & MODELL, D. I. (1930). *Z. Kristallogr.* **75**, 1.
 ZINTL, E. & BAUMBACH, H. H. V. (1931). *Z. anorg. Chem.* **198**, 88.