

Background corrections

Two types of background which may be troublesome in the instrument are (a) incoherent scattering and (b) the white radiation which is in the neighborhood of the harmonics of the $K\alpha$ radiation. The correction for the incoherent scattering at present must be obtained from the measured background rate and the time required to traverse a reflection. This correction could be made electronically by the addition of another circuit which samples the background between reflections and feeds a signal to the second 420 A of the balanced output circuit which would in effect decrease the recorder reading by the amount of the background. The contribution to the integrated intensities arising from the harmonics of the $K\alpha$ radiation is small because the efficiency of the G.M. counter is lower than that at the $K\alpha$ wavelength by about a factor of 4. When the proportional counter is installed, it will be possible to eliminate the harmonics completely by pulse-height discrimination if necessary.

5. Conclusions

The data for an 'average' layer line for inorganic crystals (NaCl) can be taken in about 2 hr. If an intensity ratio of greater than 100:1 is desired, an absorber can be inserted in the diffracted beam. The ratio, however, is limited by the 5 μ sec. dead time of the electronic circuits at high intensity and the finite back-set counting rate at low intensity. If the diffraction lines are narrow and of low intensity, some

extension of the range of applicability can be obtained by using a slower motor to drive the gear train.

Future improvements which will be made on the diffractometer include the elimination of the back-set correction by delaying the clutch-shifting mechanism after passing through the reflection, and using a digital recorder with a print-out device in addition to the present recorder.

The primary limitation of the instrument at present is the uncertainty of the back-set correction. However, it is felt that the diffractometer is now capable of giving integrated intensity data on single crystals to an accuracy of about 10%. After the proportional counter has been installed, the error in the integrated intensity will be decreased to less than 5%. This instrument has most of the advantages of the Weissenberg camera with the added advantages of more accurate intensity data obtained automatically and, for many crystals, a considerable saving in time.

The author wishes to express his appreciation to Dr S. Geller for helpful suggestions and criticism during the development of this instrument and to Mr J. Durand for his help in the construction and testing of various parts of the apparatus.

References

- ARNDT, U. W. (1949). *J. Sci. Instrum.* **26**, 45.
 BOND, W. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 741.
 JAMES, R. W. (1948). *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, p. 274. London: Bell.

Acta Cryst. (1955). **8**, 752

Zur Struktur des β -Wollastonits, des Maddrellschen Salzes und des Natriumpolyarsenats

VON K. DORNBERGER-SCHIFF, F. LIEBAU UND E. THILO

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, An der Rudower Chaussee, Berlin-Adlershof, Deutschland

(Eingegangen am 14. Oktober 1954)

The similarity of the lattice constants and of the disorder phenomena observed in monoclinic β -wollastonite and $(\text{NaPO}_3)_x(\text{I})$ and of the lattice constants of triclinic β -wollastonite and $(\text{NaAsO}_3)_x$, as well as the similarity of certain Patterson projections of all these, shows the structural similarity of these substances. The chain character of anions which had been established by chemical investigation for the $(\text{NaPO}_3)_x(\text{I})$ was confirmed by structure analysis of the $(\text{NaAsO}_3)_x$. Hence the ring structure proposed for β -wollastonite has to be rejected. A discussion of the symmetries present shows that β -wollastonite and $(\text{NaPO}_3)_x(\text{I})$ are isomorphous, whereas $(\text{NaAsO}_3)_x$ is not isomorphous with these two but seems to contain the same kind of chains. Neighbouring chains are connected by a symmetry centre in the arsenate; in β -wollastonite and the phosphate they are connected in pairs by screw diads parallel to the chains. This difference explains the occurrence of disorder in β -wollastonite and $(\text{NaPO}_3)_x(\text{I})$ and the absence of such disorder in $(\text{NaAsO}_3)_x$.

Nachdem Thilo & Plaetschke (1949) auf chemischem Wege einen Beweis für die Kettenstruktur der Hochtemperaturform des Maddrellschen Salzes $(\text{NaPO}_3)_x(\text{I})$

(Boullé, 1935) erbracht hatten, erschien es wünschenswert, diesen Beweis durch eine röntgenographische Strukturanalyse zu erhärten. Es stellte sich sehr bald

heraus, dass Drehkristalldiagramme des $(\text{NaPO}_3)_x(\text{I})$ in Bezug auf Lage und Intensitäten der Reflexe den entsprechenden des monoklinen β -Wollastonits ähnlich sind. So ergeben sich für diese beiden Verbindungen die folgenden Zelldimensionen:

	$(\text{NaPO}_3)_x(\text{I})$ Monoklin	β -CaSiO ₃ Monoklin
a (Å)	15,30	15,33
b (Å)	6,96	7,28
c (Å)	7,05	7,07
β (°)	93,3	95,4
Z	12	12

Die Maxima der Patterson-Projektionen auf die xz -Ebene entsprechen einander recht vollständig.

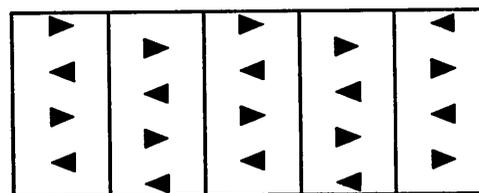
Setzt man somit die Isomorphie dieser beiden Verbindungen voraus, so ergibt sich ein Widerspruch zwischen der Annahme von Ketten im Maddrellschen Salz und dem Strukturvorschlag Barnicks für den β -Wollastonit; Barnick (1936) hatte aus Auslöschungen und einigen allgemeinen Eigenschaften seiner Aufnahmen von der monoklinen Form des β -Wollastonits auf die Raumgruppe $P2_1/a$ und aus dieser unter Voraussetzung von Sauerstofftetraedern auf das Vorhandensein von $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ -Ringen im β -Wollastonit geschlossen. Zwar ist dieser Strukturvorschlag z. B. von Jeffery (1953) sowohl wegen der mangelhaften Übereinstimmung der daraus berechneten mit den beobachteten Intensitäten, als auch wegen des faserigen Charakters des Minerals und seiner guten Spaltbarkeit parallel zur b -Achse kritisiert worden. Doch ist die von Barnick angegebene Raumgruppe auch in dieser Arbeit nicht in Zweifel gezogen worden, obwohl sich die Ringe aus der Raumgruppe und der Voraussetzung von Sauerstofftetraedern mit logischer Notwendigkeit ergeben.

Es schien uns daher wichtig, einerseits die Barnicksche Bestimmung der Raumgruppe zu überprüfen, andererseits eine Kristallstrukturanalyse durchzuführen, die diese Streitfrage entscheiden würde.

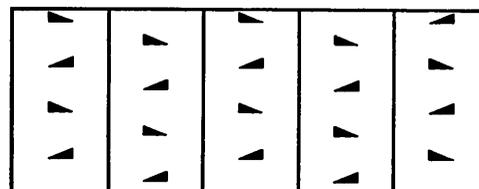
Einen Hinweis dafür, dass Fehlordnung vorliegt, entnahmen wir den auf Schichtlinienaufnahmen und Retigrammen deutlich erkennbaren diffusen Streifen, die wir sowohl von dem Maddrellschen Salz als auch vom monoklinen β -Wollastonit erhielten. Diese, sowie die Lage der scharfen Reflexe entsprechen vollkommen den Angaben von Jeffery (1953): diffuse reziproke Gitterstäbe parallel a^* für ungerade k , scharfe reziproke Gitterpunkte für gerade k und gerade $h + \frac{1}{2}k$; die Intensität der Gitterstäbe verschwindet für $0k0$.

Wie man leicht einsieht, ergeben sich diese Beugungserscheinungen nicht nur bei einer Fehlordnung von spiegelsymmetrischen Baueinheiten, wie von Jeffery vorgeschlagen (Fig. 1), sondern auch von asymmetrischen Baueinheiten, sofern diese entsprechend einer 2-zähligen Schraubenachse angeordnet sind. Auch die Symmetriebeziehungen zwischen den Intensitäten der Reflexe mit geradem k des triklinen β -Wollastonits, die schon Warren & Biscoe (1931) ge-

funden hatten, folgen, wie sich zeigen lässt (Dornberger-Schiff, 1956), mit Notwendigkeit aus diesen Annahmen.



(a)



(b)

Fig. 1. Anordnung der Bausteine (schematisch) im fehlgeordneten β -Wollastonit (a) nach Jeffery (1953), (b) nach unserem Vorschlag.

Da das Natriumpolyarsenat $(\text{NaAsO}_3)_x$ nach Thilo & Plaetschke (1949) das gleiche Bauprinzip wie das $(\text{NaPO}_3)_x(\text{I})$ haben sollte und wegen des schwereren As für eine Strukturbestimmung besser geeignet schien, begannen wir mit einer Untersuchung dieser Substanz.

Die Arsenatkrystalle zeigten keine Anzeichen einer Fehlordnung, sondern sind triklin mit Zelldimensionen, die denen des triklinen β -Wollastonits sehr ähnlich sind.

	$(\text{NaAsO}_3)_x$ Triklin	β -CaSiO ₃ Triklin
a (Å)	8,07	7,88
b (Å)	7,44	7,27
c (Å)	7,32	7,03
α (°)	90	90
β (°)	91,5	95,3
γ (°)	104	103,4
Z	6	6

Die Intensitäten der Reflexe mit geradem k sind den Intensitäten entsprechender Reflexe der beiden anderen Substanzen ähnlich. Wie weit Abweichungen auf Unterschiede des Streuvermögens des Arsens, des Phosphors und des Siliziums, auf geringe Abweichungen der Atomlagen oder auf grundsätzlichere Unterschiede in der Struktur dieser Kristalle zurückzuführen sind, versuchten wir aus Patterson-Projektionen zu erschliessen.

Die Patterson-Maxima der xz -Projektionen der drei Substanzen liegen durchaus analog, wobei sich die As-As-Gipfel durch ihr besonders grosses Gewicht eindeutig abzeichneten. Schon Lage und Gewicht dieser Maxima gestatteten, jede Ringanordnung auszuschliessen und führten auf ziemlich stark geknickte Ketten. Die Patterson-Projektion des Arsenats auf

die xy -Ebene ergab mit Hilfe der Minimumfunktion nach Buerger (1951) eindeutig die Lage der As, und damit die Gestalt der Ketten. Eine erste Projektion, die auf dieser Grundlage berechnet wurde, bestätigte die angenommenen As-Lagen. Allerdings ergibt sich aus dieser Projektion, dass diese Struktur ein Symmetriezentrum besitzt und nicht eine zweizählige Schraubenachse, wie nach der Raumgruppe des monoklinen β -Wollastonits zu erwarten wäre.

Mit diesen experimentellen Ergebnissen stehen folgende Annahmen im Einklang:

Sowohl β -Wollastonit als auch Maddrellsches Salz und Natriumpolyarsenat sind aus prinzipiell gleichartigen Ketten aufgebaut; während jedoch bei dem Silikat und dem Phosphat alle Ketten eines Kristalls den gleichen Richtungssinn besitzen und je zwei durch eine Schraubenachse ineinander überführbar sind, sind beim Arsenat je zwei Ketten durch ein Symmetriezentrum miteinander verknüpft, somit antiparallel* (Fig. 2). Diese Annahmen erklären zwanglos die ge-

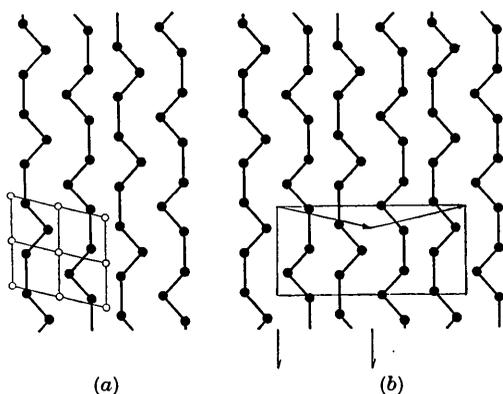


Fig. 2. † (a) Anordnung der Ketten im $(\text{NaAsO}_3)_x$. Eine Elementarzelle mit Symmetriezentren ist angedeutet. (b) Anordnung der Ketten im β -Wollastonit und im Maddrellschen Salz. Benachbarte Ketten sind, wie angedeutet, paarweise durch zweizählige Schraubenachsen verknüpft. Die beiden möglichen Translationen, welche übernächste Nachbarn ineinander überführen, sind durch Pfeile kenntlich gemacht. Eine monokline Elementarzelle ist eingezeichnet.

fundenen Ähnlichkeiten in den Zelldimensionen und in den Pattersonprojektionen auf die xz -Ebene und die gute Spaltbarkeit der drei Substanzen parallel zur b -Achse. Sie steht allerdings in Widerspruch zu der in manchen kristallographischen Lehrbüchern und Tabellen verzeichneten 'vollkommenen Spaltbarkeit parallel zu (011)'. Nach persönlicher Mitteilung von Prof. Ramdohr, der auf unsere Anfrage hin die Lehrbuchangaben freundlicherweise überprüfte, konnte dieser

* Zusatz bei der Korrektur. — Die genauere Bestimmung der Atomkoordinaten des $(\text{NaAsO}_3)_x$ (Liebau, 1956) ergab eine Form der Ketten, die innerhalb der Fehlergrenzen symmetrisch, somit nicht oder kaum polar erscheint.

† Wiedereingereicht am 27. September 1955.

aber keine bevorzugte Spaltbarkeit nach dieser Richtung feststellen.

Aus Überlegungen über die Bedingungen, unter denen eindimensionale Lagefehlordnung zu erwarten ist (Dornberger-Schiff, 1956), ergibt sich: Schichten mit zweizähligen Achsen können (unter Bedingungen, die für β -Wollastonit und Maddrellsches Salz erfüllt sind) fehlgeordnet auftreten, während Schichten, die nur ein Symmetriezentrum haben, keinen Anlass zu Fehlordnungserscheinungen geben. Somit stehen die Schlussfolgerungen auch mit der Fehlordnung des Silikats und Phosphats und mit der Tatsache im Einklang, dass beim Arsenat keine Fehlordnung beobachtet wurde.

Auch die von Heller (1953) auf seinen Aufnahmen von natürlichem Hillebrandit ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) beobachteten Auslöschungen und diffusen Streifen entsprechen den oben angeführten Erscheinungen am β -Wollastonit und Maddrellsches Salz. Dies und die gute Übereinstimmung in den Translationen in Faserichtung sprechen dafür, dass zumindest dieses Glied der von Bernal (1952) angeführten Gruppe von faserigen hydratisierten Kalzium-Silikaten, wie schon von ihm vermutet, eine dem β -Wollastonit ganz ähnliche Kettenstruktur besitzt.

Untersuchungen von Warren & Biscoe (1931), von Peacock (1935), sowie eigene Aufnahmen zeigen, dass Pektolith eine dem β -Wollastonit ähnliche Struktur besitzt; ihm kann demnach nicht mehr die Formel $\text{Ca}_2\text{NaH}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ zugeschrieben werden; er ist vielmehr offenbar auch aus Ketten vom β -Wollastonit-Typ aufgebaut. Ob diese Ketten jedoch parallel wie beim β -Wollastonit oder antiparallel wie beim Arsenat liegen, ist zur Zeit noch ungewiss. Ähnliches gilt für den Schizolith, für den bisher die Formel $(\text{Ca}, \text{Mn})_2\text{NaH}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ angegeben wurde.

Die Strukturanalyse des Arsenats wird weitergeführt.

Schrifttum

- BARNICK, M. (1936). *Mitt. K.-Wilh.-Inst. Silikatforsch.* Nr. 172 (referiert in *Strukturbericht*, 4, 207).
 BERNAL, J. D. (1952). *Proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry of Cements*. London.
 BOULLÉ, A. (1935). *C. R. Acad. Sci., Paris*, 200, 658, 1403.
 BUERGER, M. J. (1951). *Acta Cryst.* 4, 531.
 DORNBERGER-SCHIFF (1956). In Vorbereitung.
 HELLER, L. (1953). *Miner. Mag.* 221, 150.
 JEFFERY, J. W. (1953). *Acta Cryst.* 6, 821.
 LIEBAU, F. (1956). In Vorbereitung.
 PEACOCK, M. A. (1935). *Z. Kristallogr.* 90, 97.
 THILO, E. & PLAETSCHKE, I. (1949). *Z. anorg. Chem.* 260, 297.
 WARREN, B. E. & BISCOE, J. (1931). *Z. Kristallogr.* 80, 391.