770

Mr Peter O'Hara of the Computation Laboratory of the U.S. National Bureau of Standards. W. T. Schaller of the U.S. Geological Survey furnished the crystals used. Dr J. Karle and Dr H. Hauptman of the Naval Research Laboratory cooperated wholeheartedly with us at all stages of the investigation. Drs F. Holuj and H.E. Petch kindly permitted us to examine the results of their nuclear magnetic resonance study of colemanite, prior to publication. Dr S. Block and Mr G. Burley, U.S. National Bureau of Standards, made available their results on the low-temperature X-ray study of colemanite. We are greatly indebted to all of these persons.

#### References

- BOOTH, A. D. (1948). Fourier Technique in X-Ray Organic Structure Analysis. Cambridge: University Press.
- CHRIST, C. L. (1953). Amer. Min. 38, 411.
- CHRIST, C. L. (1956). Amer. Min. 41, 569.
- CHRIST, C. L. & CLARK, J. R. (1956). Acta Cryst. 9, 830.
- CHRIST, C. L., CLARK, J. R. & EVANS, H. T., JR. (1954). Acta Cryst. 7, 453.

- CHYNOWETH, A. G. (1957). Acta Cryst. 10, 511.
- CLARK, J. R. & CHRIST, C. L. (1957). Acta Cryst. 10, 776.
- DAVISSON, J. W. (1956). Acta Cryst. 9, 9.
- FRASSON, E. (1955). La Ricerca Scientifica, 25, 3082.
- GOLDSMITH, G. J. (1956). Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II, 1, 322.
- HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal. ACA Monograph No. 3. Wilmington: The Letter Shop.
- HOLUJ, F. & PETCH, H. E. (1958). Can. J. Phys. 36, 145.
- International Tables for the Determination of Crystal Structures (1935). Berlin: Borntraeger.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1953). Acta Cryst. 6, 473.
- KARLE, J., HAUPTMAN, H. & CHRIST, C. L. (1958). Acta Cryst. 11, 757.
- Мокімото, N. (1956). Mineral. J. (Japan), 2, 1.
- PALACHE, C., BERMAN, H. & FRONDEL, C. (1951). The System of Mineralogy, vol. 2. New York: Wiley. Shoemaker, D. P., Donohue, J., Schomaker, V. &
- COREY, R. B. (1950). J. Am. Chem. Soc. 72, 2328.
- VIERVOLL, H. & ÖGRIM, O. (1949). Acta Cryst. 2, 277.
- WILSON, A. J. C. (1942). Nature, Lond. 150, 152.
- ZACHARIASEN, W. H. (1952). Acta Cryst. 5, 68.
- ZACHARIASEN, W. H. (1954). Acta Cryst. 7, 305.

Acta Cryst. (1958). 11, 770

# Structure du Cyanure de Sodium Hydraté

# PAR MARIE-THÉRÈSE LE BIHAN

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Paris, France

## (Reçu le 28 Janvier 1958)

NaCN.2  $H_2O$  crystallizes in the monoclinic system. The space group is  $P2_1/a$ . The unit-cell dimensions are: a = 6.54, b = 10.66, c = 6.08 Å,  $\beta = 103^{\circ}$ , with four molecules per unit cell. The crystal structure has been determined by direct sign-determining methods and by means of electrondensity projections on the (001) and (010) planes. An indication of the position of the hydrogen atoms was obtained from  $(\varrho_o - \varrho_c)$  maps. All the atoms are in general positions. Each sodium atom is surrounded by a group of four oxygen atoms and two  $(CN)^-$  ions. The C=N bond length is 1.07 Å and the Na-(CN) distance: 3 Å. The nitrogen atom is bonded to an oxygen atom by hydrogen bond; the  $N \cdots O$  distance is 2.81 Å.

## Introduction

Les cristaux que nous avons utilisés pour nos expériences ont été préparés, à température ordinaire, par évaporation lente d'une solution aqueuse de cyanure de sodium. Ils correspondent à la formule NaCN, 2H<sub>2</sub>O. Leur symétrie est monoclinique.

## Paramètres et groupe d'espace

Les paramètres de la maille ont été mesurés sur des clichés de cristal tournant, effectués avec la radiation Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,541$  Å). L'angle  $\beta$  a été obtenu sur le cliché de Weissenberg h0l. Les résultats sont les suivants:

$$a = 6{,}54{\pm}0{,}01, \; b = 10{,}66{\pm}0{,}01, \; c = 6{,}08{\pm}0{,}01 \; \text{\AA} \; , \ eta = 103^{\circ}{\pm}30', \; Z = 4 \; .$$

Densité mesurée :	1,361 g.cm. <sup>-3</sup> .
Densité calculée:	1.368 g.cm3.

Les extinctions systématiques observées sur les diagrammes de Weissenberg sont:

> réflexions h0l éteintes pour h = 2n+1, réflexions 0k0 éteintes pour k = 2n+1.

Ce système d'extinctions conduit sans ambiguité au groupe centrosymétrique  $P2_1/a-C_{2h}^5$ .

Les intensités de six cents réflexions ont été estimées visuellement suivant la technique des films multiples, sur des diagrammes de Weissenberg. Ces intensités ont été corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été faite. Une détermination approchée du facteur d'échelle absolue et du coefficient de température a été effectuée par la méthode de Wilson.

La structure a été résolue par détermination directe des signes des facteurs de structure. La méthode suivie est basée sur l'emploi de l'équation de Sayre (1952) et nécessite le calcul des facteurs de structure unitaires  $U_{hkl}$ . Elle s'est révélée très efficace malgré la présence dans la structure d'atomes de poids sensiblement différents. Sur 84 facteurs de structure  $F_{hk0}$  observés, les signes de 48 termes ont été déterminés. Une projection de Fourier, réalisée au photosommateur de G. von Eller (1951) avec ces 48 termes a permis de localiser tous les atomes sur la projection (001). Les coordonnées x et y de ces atomes sont ainsi déterminées sans ambiguité (Fig. 1).



Fig. 1. Projection des positions atomiques sur le plan (001).

La projection de Patterson sur le plan (100) révélait une pseudo-symétrie qui apparaît d'ailleurs directement en examinant la répartition des intensités selon la classe de la réflexion: les facteurs de structure  $F_{0kl}$ ont des valeurs notablement plus faibles pour k impair. Il en résulte que seuls, les signes des facteurs de structure  $F_{0kl}$  correspondant à des indices k pairs, ont pu être déterminés par la méthode directe. Une première



Fig. 2. Projection des positions atomiques sur le plan (100).

projection de Fourier sur le plan (100) a été construite en utilisant 29 termes d'indices k pairs. L'atome de sodium apparaît en z = 0, mais les atomes d'oxygène ne sont pas résolus sur cette synthèse de Fourier: en fait, ils y existent deux fois. Pour un atome d'oxygène de coordonnées x et y déterminées, on pouvait hésiter, pour la troisième coordonnée, entre les valeurs z et (1-z). La Fig. 2 représente la projection définitive de la structure sur le plan (100). Une projection de Fourier réalisée sur le plan (010) a permis de lever l'ambiguité qui subsistait sur les coordonnées z des atomes légers, en éliminant la solution (1-z).

### Affinement de la structure

Après avoir corrigé globalement, au moyen de la méthode statistique, d'après les travaux de Robertson (1947) et de Rimsky (1957), les erreurs systématiques importantes sur les valeurs expérimentales, nous avons utilisé les séries-différences pour préciser les coordonnées atomiques et localiser les atomes d'hydrogène.

Six séries-différences ont été projetées sur chacun des plans (001) et (100). Les positions des atomes d'hydrogène apparaissent nettement sur ces clichés. Le nombre restreint de facteurs de structure h0lutilisés ne permettait pas d'obtenir d'excellents résultats en projection sur le plan (010). Un travail à trois dimensions: projection partielle entre les plans y = 0 et  $y = \frac{1}{4}$  et coupes, parallèlement au plan (010) en y = 0,08 et y = 0,165, a permis de confirmer les coordonnées des atomes légers. Le facteur R des cristallographes:  $R = |F_o - F_c|/|F_o|$  est égal à 0,19 pour l'ensemble des facteurs de structure. Le tableau 1 suivant confronte les valeurs observées et calculées des facteurs de structure. Les facteurs calculés ne comprennent pas la contribution des atomes d'hydrogène.

#### Description de la structure

Tous les atomes sont en positions  $4(f): x, y, z; \overline{x}, \overline{y}, \overline{z};$  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \overline{z}$ . La maille cristalline contient 4 motifs identiques: I, I', II' et II qui se déduisent l'un de l'autre par les opérations de symétrie du groupe spatial. Les coordonnées finales sont les suivantes (valables pour le motif I):

	$\boldsymbol{x}$	$\boldsymbol{y}$	z
Na	0,945	0,170	0,00
01	0,675	0,300	0,755
0,	0,680	0,480	0,200
N	0,720	0,080	0,365
С	0,640	0,165	0,295
$H_1$	0,72	0,51	0,33
H,	0,78	0,44	0,17
H <sub>3</sub>	0,77	0,24	0,68
нĭ	0.57	0.22	0.78

Tous les atomes de sodium sont situés dans le plan (001) où ils forment un réseau pseudo-hexagonal régulier: le côté de l'hexagone mesure 3,63 Å. Les atomes d'oxygène sont répartis dans deux plans paral-

$F_c$	-17	+11	+30	+11	+ ₹	- 17	-29	– 15	0	 1	9 	9 	+26	+17	67 - 	0	+21	-28	-36	∞ +	+ 17	 +	- 19	- II	-48	ء ۲	-10	-35	- 15	- 1	-25	- 19
$F_o$	13	10	31	11	ŋ	15	37	16	2	4	ი	œ	27	12	က	2	20	23	47	9	16	4	19	12	49	2	10	32	6	9	53	16
hkl	$\overline{1}1\overline{2}$	113	114	115	$\frac{116}{2}$	$\frac{211}{2}$	212	213	$\frac{214}{2}$	$\frac{215}{2}$	$\frac{216}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{312}{3}$	3]3 13	$\frac{314}{2}$	315	121	$\underline{122}$	123	$\underline{124}$	221	$\frac{222}{2}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{2}{2}$ 24	$\frac{321}{2}$	322	$\overline{3}23$	$\overline{3}24$	$\frac{3}{25}$	$\frac{321}{2}$	322	323
$F_c$	+ 7	ן ו	0	80 	- 19	- 10	+10	+24	+39	- 4	ی م	+16	<b>%</b>	28	- 56	 4	ლ 	-27	- 15	4	6 +	+33	67 	- 12	 +	-21	4	-27	-21	-15	– 15 1	+27
$F_o$	œ	က	0		16	12	2	21	42	2	67	15	9	27	48	51	Q	26	17	2	ñ	28	9	12	œ	21	2	26	19	15	14	27
hkl	403	404	405	601	602	603	604	III	112	<u>1</u> 13	<u>1</u> 14	<u>1</u> 15	$\overline{116}$	$\overline{2}$ 11	212	213	214	$\frac{215}{2}$	$\overline{216}$	$\overline{3}11$	$\frac{3}{3}12$	$\frac{3}{3}$ 13	$\overline{3}14$	$\overline{3}15$	$\frac{316}{2}$	411	$\overline{4}12$	$\bar{4}13$	$\overline{4}14$	$\overline{415}$	$\frac{416}{2}$	111
$F_c$	+49	+ 17	+11	9	9 +	+26	- 11	+15	12 	-10	+16	9 +	-15	6	-32	-10	67 	-17	ი ს	- 18	- +	- 10	-16	+16	+55	+18	+15	+23	+12	+ 1	+16	+12
$F_o$	45	$^{20}$	-	-	14	16	6	10	4	6	14	œ	12	10	28	10	9	14	ო	15	4	œ	12	16	47	25	16	18	12	67	15	14
hkl	$\overline{2}02$	$\frac{2}{2}03$	204	$\overline{205}$	206	$\overline{2}07$	$\overline{4}01$	$\overline{4}02$	$\overline{4}03$	404	$\overline{4}05$	$\overline{4}06$	$\overline{4}07$	$\overline{6}01$	602	$\bar{6}03$	604	$\overline{6}05$	$\overline{6}06$	$\overline{8}01$	$\overline{8}02$	803	$\overline{8}04$	201	202	203	204	205	206	207	401	402
$F_{c}$	+16	* *	- 11	ი 	- +	- 4	67 	ا 5	∞ 1	- 7	-22	13	- 5	- 4	-16	6 	+16	80 +	-10	61 	– II	12	+3	+ 3	+11	- 13	ی ا	+15	<b>%</b>	+12	+ 19	+49
$F_o$	21	ñ	6	9	4	4	\$	4	œ	2	21	14	6	ი	13	6	16	11	6	2	6	10	ന	ი	4	6	4	က	œ	15	17	43
hkl	065	066	071	072	073	074	075	076	081	082	083	084	085	086	160	092	093	094	095	0, 10, 1	0, 10, 2	0, 10, 3	0, 10, 4	0,10,5	0, 11, 1	0, 11, 2	0, 11, 3	0, 11, 4	0, 12, 1	0, 12, 2	0,12,3	$\overline{2}01$
$F_{c}$	- 17	- 16	-28	-26	- 2 2	+ ფ	- 17	- 36	* *	+10	61	+	9 	+	9	- 23	- 28	1	9 +	-12	— 14	 	4	-	+15	*	6 -	0	+32	+	+14	+34
$F_o F_c$	18 -17	22 - 16	27 - 28	24 - 26	4 + 5	3 + 3	12 -17	29 - 36	7 + 8	21 + 10	3	4 + 1	4 – 6	3 + 2	8   0	23 - 23	25 - 28	8   4	4 + 6	9 - 12	6 - 14	5 - 1	3 – 4	5 - 1	10 + 15	5 + 8	9 - 9	1 0	31 + 32	6 + 5	12 + 14	30 + 34
hkl Fo Fc	021 18 $-17$	022 $22$ $-16$	023 27 -28	024 $24$ $-26$	025 4 + 5	026 3 + 3	027 12 -17	$031 \ 29 \ -36$	032 7 + 8	033 21 + 10	034 3 - 2	035 4 + 1	036 4 - 6	037 3 + 2	041 8 - 6	042 23 -23	043 25 $-28$	044 8 - 4	045 4 + 6	046  9  -12	047 6 $-14$	051 $5 - 1$	052 3 - 4	053 $5 - 1$	054 10 + 15	055 5 + 8	056 6 - 9	057 1 0	061  31  +32	062 6 + 5	063 12 $+14$	064 30 + 34
F <sub>c</sub>   hkl F <sub>o</sub> F <sub>c</sub>	+5 021 18 -17	+ 8   022 22 $-16$	-12 023 27 $-28$	+2 024 24 $-26$	+8 025 4 $+5$	+12 026 3 $+3$	+22 027 12 $-17$	+6 031 29 $-36$	-13   032 7 + 8	-2   033 21 +10	-4 034 3 $-2$	-3 035 4 $+1$	+2 036 4 -6	+16 037 3 $+2$	+4 041 8 $-6$	-16 042 23 $-23$	+10 043 25 $-28$	-13 044 8 $-4$	+28 045 4 $+6$	-27 046 9 $-12$	+36 047 6 $-14$	+35 051 5 $-1$	+22   052 3 $-4$	+16 053 5 $-1$	+5 054 10 $+15$	+1 055 5 $+8$	+10 056 6 $-9$	-18 057 1 0	+14 061 31 $+32$	+6 062 6 $+5$	-2 063 12 $+14$	$-14 \mid 064  30  +34$
Fo Fc   hkl Fo Fc	7 + 5 021 18 -17	7 + 8   022 22 - 16	12 - 12   023 27 - 28	9 + 2   024 24 - 26	8 + 8 025 4 + 5	9 + 12 026 3 + 3	22 + 22   027   12 - 17	5 + 6   031 29 - 36	8 -13   032 7 + 8	3 - 2   033 21 + 10	3 - 4 034 3 - 2	7 - 3   035 4 + 1	3 + 2 036 4 - 6	14 + 16 037 3 + 2	5 + 4   041   8 - 6	14 - 16 042 23 - 23	8 + 10   043 25 - 28	7 - 13 044 8 - 4	23 + 28 045 4 + 6	27 - 27 - 046 9 - 12	28 + 36 047 6 - 14	35 + 35 051 5 - 1	27 + 22   052 3 - 4	14 + 16 053 5 - 1	7 + 5   054   10 + 15	3 + 1 055 5 + 8	4 + 10 056 6 - 9	17 -18 057 1 0	7 + 14 061 31 +32	5 + 6 062 6 + 5	4 - 2 063 12 +14	13 - 14   064 30 + 34
hkl Fo Fc   hkl Fo Fc	590 7 + 5 021 18 -17	5,10,0 7 + 8   022 22 - 16	610 12 -12 023 27 -28	620 9 + 2 024 24 -26	630 8 + 8 025 4 + 5	640  9  +12  026  3  +3	650 22 + 22 027 12 - 17	660 5 + 6 031 29 - 36	670 8 -13 032 7 + 8	$680 \ 3 \ -2 \ 033 \ 21 \ +10$	690 3 - 4 034 3 - 2	710 7 $-3$ $035$ 4 $+1$	720 3 + 2 036 4 - 6	730 14 $+16$ 037 3 $+2$	740 5 + 4 041 8 - 6	750 14 -16 042 23 -23	760 8 + 10 043 25 - 28	770 7 $-13$ 044 8 $-4$	001 23 + 28 045 4 + 6	002 $27$ $-27$ $046$ $9$ $-12$	$003 \ 28 \ +36 \ 047 \ 6 \ -14$	004 35 +35 051 5 -1	005 27 + 22 052 3 - 4	006 14 +16 053 5 -1	007 7 + 5 054 10 + 15	$011 \ 3 + 1 \ 055 \ 5 + 8$	012 4 + 10 056 6 - 9	013 17 -18 057 1 0	014 7 $+14$ 061 31 $+32$	015 5 + 6 062 6 + 5	016 4 - 2 063 12 + 14	017 13 $-14$ 064 30 $+34$
$F_c$   hkl $F_o$ $F_c$   hkl $F_o$ $F_c$	-1 590 7 $+5$ 021 18 $-17$	-22 5,10,0 7 + 8 022 22 -16	-20 610 12 $-12$ 023 27 $-28$	+35 620 9 $+ 2$ 024 24 $-26$	-17 630 8 + 8 025 4 + 5	-7 640 9 $+12$ 026 3 $+3$	+ 8   650 22 + 22   027 12 - 17	-21 660 5 + 6 031 29 $-36$	-23 670 8 $-13$ 032 7 $+$ 8	+ 6   680 3 - 2   033 21 + 10	+6 690 3 $-4$ 034 3 $-2$	-6 710 7 $-3$ 035 4 $+1$	-41 720 3 + 2 036 4 - 6	+ 6  730  14  +16  037  3  +2	-3 740 5 + 4 041 8 $-6$	-4 750 14 $-16$ 042 23 $-23$	+ 9 760 8 $+10$ 043 25 $-28$	-12 770 7 $-13$ 044 8 $-4$	-28 001 23 $+28$ 045 4 $+6$	+4 002 27 -27 046 9 -12	+7 003 28 $+36$ 047 6 $-14$	-5 004 35 $+35$ 051 5 $-1$	+1 005 27 $+22$ 052 3 $-4$	+2 006 14 $+16$ 053 5 $-1$	+6 007 7 $+5$ 054 10 $+15$	-23 011 3 + 1 055 5 + 8	+3 012 4 $+10$ 056 6 $-9$	+12 013 17 $-18$ 057 1 0	+19 014 7 $+14$ 061 31 $+32$	-13 015 5 $+6$ 062 6 $+5$	+5 016 4 $-2$ 063 12 $+14$	-4 017 13 $-14$ 064 30 $+34$
$F_o$ $F_c$   hkl $F_o$ $F_c$   hkl $F_o$ $F_c$	4 - 1 590 7 + 5 021 18 -17	30 - 22 $5, 10, 0$ $7 + 8$ $022$ $22 - 16$	25 - 20 610 12 -12 023 27 -28	35 + 35   620 9 + 2   024 24 - 26	21 - 17 630 8 + 8 025 4 + 5	8 - 7 $640$ $9 + 12$ $026$ $3 + 3$	9 + 8 $650$ $22$ $+ 22$ $027$ $12$ $-17$	23 - 21 660 5 + 6 031 29 - 36	25 - 23   $670$ 8 $-13$   $032$ 7 $+$ 8	8 + 6   680 3 - 2   033 21 + 10	5 + 6   690   3 - 4   034   3 - 2	5 - 6 710 7 - 3 035 4 + 1	36 -41   720 3 + 2   036 4 - 6	10 + 6 730 14 +16 037 3 + 2	5 - 3 740 $5 + 4$ 041 $8 - 6$	7 - 4 750 14 -16 042 23 -23	11 + 9   760 8 + 10   043 25 - 28	9 - 12 770 7 $- 13$ 044 8 $- 4$	24 - 28 001 23 + 28 045 4 + 6	6 + 4   002 27 - 27   046 9 - 12	8 + 7 003 28 + 36 047 6 - 14	5 - 5 004 35 + 35 051 5 - 1	4 + 1   005 27 + 22   052 3 - 4	1 + 2   006   14 + 16   053 5 - 1	10 + 6 007 7 + 5 054 10 + 15	20 - 23 011 3 + 1 055 5 + 8	5 + 3 012 4 +10 056 6 -9	19 + 12 013 17 - 18 057 1 0	21 + 19 014 7 + 14 061 31 + 32	11 - 13   015 5 + 6   062 6 + 5	8 + 5 016 $4 - 2$ 063 12 +14	7 - 4   017   13 - 14   064   30 + 34
, hkl Fo Fc   hkl Fo Fc   hkl Fo Fc	310 4 - 1 $590 7 + 5$ $021 18 - 17$	$320 \ 30 \ -22 \ 5,10,0 \ 7 \ + 8 \ 022 \ 22 \ -16$	330 25 $-20$ 610 12 $-12$ 023 27 $-28$	340 $35$ $+35$ $620$ $9$ $+$ $2$ $024$ $24$ $-26$	$350 \ 21 \ -17 \ 630 \ 8 \ + \ 8 \ 025 \ 4 \ + \ 5$	$360 \ 8 \ -7 \ 640 \ 9 \ +12 \ 026 \ 3 \ +3$	370 9 + 8 $650$ 22 + 22 $027$ 12 $-17$	380 23 $-21$ 660 5 + 6 031 29 $-36$	$390 \ 25 \ -23 \ 670 \ 8 \ -13 \ 032 \ 7 \ + 8$	3,10,0 8 + 6 680 3 - 2 033 21 +10	3,11,05+6 690 $3-4$ 034 $3-2$	3,12,0 5 - 6 710 7 - 3 035 4 + 1	410 36 $-41$ 720 3 $+2$ 036 4 $-6$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	440 7 - 4 750 14 - 16 042 23 - 23	450 11 + 9 760 8 +10 043 25 $-28$	460  9  -12  770  7  -13  044  8  -4	470 24 $-28$ 001 23 $+28$ 045 4 $+6$	480 6 + 4 002 27 - 27 046 9 - 12	$490  8  + \ 7  003  28  + 36  047  6  -14$	4,10,05-5 004 $35+35$ 051 $5-1$	4,11,0 4 + 1   005 27 + 22   052 3 - 4	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	510 10 + 6 007 7 + 5 054 10 + 15	$520 \ 20 \ -23 \ 011 \ 3 \ +1 \ 055 \ 5 \ +8$	530 $5 + 3$ $012$ $4 + 10$ $056$ $6 - 9$	540 19 +12 013 17 -18 057 1 0	$550 \ 21 \ +19 \ 014 \ 7 \ +14 \ 061 \ 31 \ +32$	560 11 - 13 015 5 + 6 062 6 + 5	570 8 + 5 016 4 - 2 063 12 + 14	580 7 - 4   017 13 - 14   064 30 + 34
$F_c \ \mid \ hkl \ F_o \ \ F_c \ \mid \ hkl \ F_o \ \ F_c \ \mid \ hkl \ F_o \ \ F_c$	-24 310 4 - 1 590 7 + 5 021 18 -17	-2 320 30 $-22$ 5,10,0 7 $+ 8$ 022 22 $-16$	+11 330 25 $-20$ 610 12 $-12$ 023 27 $-28$	-22 340 35 +35 620 9 + 2 024 24 $-26$	-13 350 21 $-17$ 630 8 $+$ 8 025 4 $+$ 5	-1 360 8 $-7$ 640 9 $+12$ 026 3 $+3$	+46 370 9 + 8 650 22 + 22 027 12 - 17	-26 380 23 $-21$ 660 5 $+$ 6 031 29 $-36$	-3 390 25 $-23$ 670 8 $-13$ 032 7 $+8$	+23 3,10,0 8 + 6 680 3 - 2 033 21 +10	+21 3,11,0 5 + 6 690 3 - 4 034 3 - 2	-17 3,12,0 5 - 6 710 7 - 3 035 4 + 1	-28   $410$ 36 $-41$   $720$ 3 + 2   $036$ 4 - 6	-13   $420$ 10 + 6 730 14 + 16 037 3 + 2	+29   $430$ 5 $-3$   $740$ 5 $+4$   $041$ 8 $-6$	+21 440 7 - 4 750 14 - 16 042 23 - 23	+3 450 11 + 9 760 8 +10 043 25 $-28$	-4 460 9 $-12$ 770 7 $-13$ 044 8 $-4$	-12 470 24 $-28$ 001 23 $+28$ 045 4 $+6$	+25 480 6 + 4 002 27 -27 046 9 -12	+9 $490$ $8$ $+7$ $003$ $28$ $+36$ $047$ $6$ $-14$	+14 4,10,0 5 - 5 004 35 +35 051 5 - 1	+17   4,11,0 4 + 1   005 27 +22   052 3 - 4	-30   4,12,0 1 + 2   006 14 + 16   053 5 - 1	+10 510 10 + 6 007 7 + 5 054 10 +15	-21 520 20 $-23$ 011 3 $+1$ 055 5 $+8$	+12 530 5 + 3 012 4 +10 056 6 - 9	+20 540 19 +12 013 17 -18 057 1 0	+7 550 21 +19 014 7 +14 061 31 +32	-7 560 11 -13 015 5 + 6 062 6 + 5	+10 570 8 $+5$ 016 4 $-2$ 063 12 $+14$	-12 580 7 $-4$ 017 13 $-14$ 064 30 $+34$
F. F.   hkl F. F.   hkl F. F.   hkl F. F.	22 - 24 $310$ $4 - 1$ $590$ $7 + 5$ $021$ $18$ $-17$	5 - 2 320 30 $-22$ 5,10,0 7 $+ 8$ 022 22 $-16$	7 + 11 330 25 $-20$ 610 12 $-12$ 023 27 $-28$	18 - 22 $340$ $35 + 35$ $620$ $9 + 2$ $024$ $24 - 26$	13 - 13   350 21 - 17   630 8 + 8   025 4 + 5	4 - 1 360 8 - 7 640 9 +12 026 3 + 3	33 + 46 $370$ $9 + 8$ $650$ $22 + 22$ $027$ $12$ $-17$	22 - 26 $380 23 - 21$ $660 5 + 6$ $031 29 - 36$	7 - 3 390 25 -23 670 8 -13 032 7 + 8	20 + 23 3,10,0 8 + 6 680 3 - 2 033 21 +10	16 + 21   3,11,0 5 + 6   690 3 - 4   034 3 - 2	18 - 17  3,12,0  5  -6  710  7  -3  035  4  +1	23 - 28   410 36 - 41   720 3 + 2   036 4 - 6	9 - 13   $420$ 10 + 6 730 14 + 16 037 3 + 2	27 + 29   $430$ 5 - 3   $740$ 5 + 4   $041$ 8 - 6	23 + 21 + 440 + 7 - 4 + 750 + 4 - 16 + 042 + 23 - 23	8 + 3   450 11 + 9   760 8 + 10   043 25 - 28	9 - 4   $460$ 9 $-12$   $770$ 7 $-13$   $044$ 8 $-4$	13 - 12   470 24 - 28   001 23 + 28   045 4 + 6	20 + 25 $480$ $6 + 4$ $002$ $27$ $-27$ $046$ $9$ $-12$	15 + 9 + 490 + 7 + 003 + 28 + 36 + 047 + 6 - 14	14 + 14 + 4,10,0 5 - 5 + 004 35 + 35 + 051 5 - 1	18 + 17 + 4,11,0 + 4 + 1 + 005 27 + 22 + 052 3 - 4	26 - 30   4/12/0   1 + 2   006   14 + 16   053   5 - 1	10 + 10   510 10 + 6   007 7 + 5   054 10 + 15	27 - 21 520 20 - 23 011 3 + 1 055 5 + 8	18 + 12 530 5 + 3 012 4 + 10 056 6 - 9	18 + 20 540 19 +12 013 17 -18 057 1 0	6 + 7 550 21 +19 014 7 +14 061 31 +32	10 - 7 560 11 -13 015 5 + 6 062 6 + 5	7 + 10 570 8 + 5 016 4 - 2 063 12 + 14	12 - 12 580 7 - 4 017 13 - 14 064 30 + 34

STRUCTURE DU CYANURE DE SODIUM HYDRATÉ

Tableau 1. Facteurs de structure calculés et observés

lèles à (001) et très proches l'un de l'autre. Chaque atome de sodium est entouré de quatre atomes d'oxygène (Fig. 3).



Fig. 3. Arrangement des atomes autour des ions sodium. Les cotes suivant la direction [010] sont indiquées en fraction de maille; les distances sont en Å.

Les distances sodium-oxygène sont comprises entre 2,34 et 2,43 Å; ces distances correspondent en moyenne à la somme des rayons ioniques du sodium et de l'oxygène. Chacun des atomes d'oxygène est lié à deux atomes de sodium. La longueur de la triple liaison C=N est égale à 1,07 Å. Chaque atome de sodium est entouré de deux ions  $(CN)^-$  situés à une distance de l'atome central voisine de 3 Å; les positions du carbone et de l'azote ne sont pas équivalentes. L'ion Na<sup>+</sup> est plus spécialement lié à l'atome de carbone (Fig. 3); les distances interatomiques observées sont les suivantes:

L'un des atomes de carbone est beaucoup plus proche du sodium que le second: la différence des distances Na-C est de l'ordre de 0,3 Å. Dans le premier cas, la différence des distances Na-C et Na-N est de l'ordre de 1 Å: les centres des atomes Na-C-N sont presque alignés. Dans le second cas, les distances Na-C et Na-N ne diffèrent que de 0,15 Å. Cependant, une longueur reste sensiblement constante: c'est la distance entre l'ion sodium et le centre de gravité de chacune des liaisons C=N.

$$Na^{I}-(CN) = 3,03 \text{ Å}$$
  $Na^{II'}-(CN) = 3,11 \text{ Å}$ 

Un pont hydrogène relie l'atome d'azote à un ion oxygène; la distance  $N \cdots O$  a été trouvée égale à 2,81 Å.

La Fig. 4 indique l'arrangement spatial des ions négatifs autour d'un ion sodium central: six ions se



Fig. 4. Arrangement spatial des ions négatifs autour des ions sodium. Les ions Na<sup>+</sup> figurés en noir sont tous à la cote z = 0. Les cercles hachurés figurent les ions négatifs situés au-dessus du plan (001).

groupent autour du sodium, à des distances variant entre 2,34 et 3 Å.



Fig. 5. Succession des plans structuraux parallèlement au plan (001).

La face (001) est la face naturelle la plus développée; c'est en même temps un plan de clivage. La succession des plans structuraux (Fig. 5) explique facilement ce clivage parallèlement à (001). On remarque, d'autre part, que les liaisons C=N sont toutes contenues dans des plans parallèles à (110) ou à (110). Ces plans correspondent à des faces naturelles du cristal.

Ce travail a été effectué pour l'obtention d'une thèse de 3ème Cycle au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Sorbonne.

### Bibliographie

ELLER, G. v. (1951). C. R. Acad. Sci. Paris, 232, 1122.
ELLER, G. v. (1951). C. R. Acad. Sci. Paris, 233, 2333.
RIMSKY, A. (1957). Bull. Soc. Franç. Minér. Crist. 80, 48.
ROBERTSON, J. M. & WHITE, J. G. (1947). Proc. Roy. Soc. A, 190, 329.

SAYRE, D. M. (1952). Acta Cryst. 5, 60.