

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.  
 MORIMOTO, 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)

$\text{NaCN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  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 electron-density projections on the (001) and (010) planes. An indication of the position of the hydrogen atoms was obtained from ( $\rho_\sigma - \rho_c$ ) maps. All the atoms are in general positions. Each sodium atom is surrounded by a group of four oxygen atoms and two  $(\text{CN})^-$  ions. The  $\text{C} \equiv \text{N}$  bond length is 1.07 Å and the  $\text{Na} - (\text{CN})$  distance: 3 Å. The nitrogen atom is bonded to an oxygen atom by hydrogen bond; the  $\text{N} \cdots \text{O}$  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  $\text{NaCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 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  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,541$  Å). L'angle  $\beta$  a été obtenu sur le cliché de Weissenberg  $h0l$ . Les résultats sont les suivants:

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

$$\text{Densité mesurée: } 1,361 \text{ g.cm.}^{-3}. \\ \text{Densité calculée: } 1,368 \text{ g.cm.}^{-3}.$$

Les extinctions systématiques observées sur les diagrammes de Weissenberg sont:

$$\text{réflexions } h0l \text{ éteintes pour } h = 2n+1, \\ \text{réflexions } 0k0 \text{ éteintes pour } k = 2n+1.$$

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

## Structure

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  $F_{hko}$  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 ambiguïté (Fig. 1).

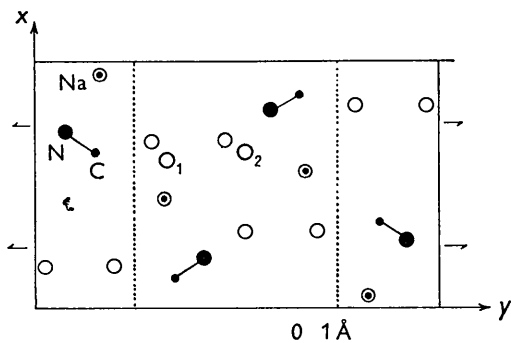


Fig. 1. Projection des positions atomiques sur le plan (001).

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

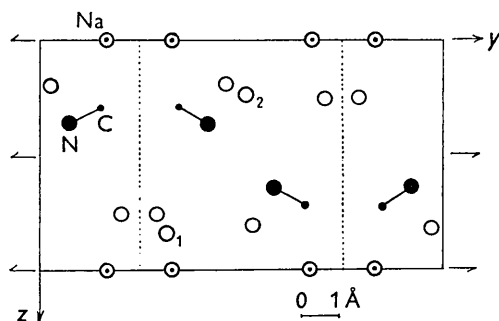


Fig. 2. Projection des positions atomiques sur le plan (100).

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'ambiguïté 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  $h0l$  utilisés 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  $y = \frac{1}{2}$  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  $4(f)$ :  $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \bar{z}$ . 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):

	$x$	$y$	$z$
Na	0,945	0,170	0,00
O <sub>1</sub>	0,675	0,300	0,755
O <sub>2</sub>	0,680	0,480	0,200
N	0,720	0,080	0,365
C	0,640	0,165	0,295
H <sub>1</sub>	0,72	0,51	0,33
H <sub>2</sub>	0,78	0,44	0,17
H <sub>3</sub>	0,77	0,24	0,68
H <sub>4</sub>	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-

## STRUCTURE DU CYANURE DE SODIUM HYDRATÉ

Tableau 1. Facteurs de structure calculés et observés

hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
200	22	-24	310	4	-1	590	7	+5	021	18	-17	202	45	+49	403	8	+7	112	13	-17
400	5	-2	320	30	-22	5,10,0	7	+8	022	22	-16	203	20	+17	404	3	-1	113	10	+11
600	7	+11	330	25	-20	610	12	-12	023	27	-28	204	7	+11	405	0	0	114	31	+30
800	18	-22	340	35	+35	620	9	+2	024	24	-26	205	7	+6	601	7	-8	115	11	+11
020	13	-13	350	21	-17	630	8	+8	025	4	+5	206	14	+6	602	16	-19	116	5	+4
040	4	-1	360	8	-7	640	9	+12	026	3	+3	207	16	+26	603	12	-10	211	15	-17
060	33	+46	370	9	+8	650	22	+22	027	12	-17	401	9	-11	604	7	+10	212	37	-29
080	22	-26	380	23	-21	660	5	+6	028	29	-36	402	10	+15	111	21	+24	213	16	-15
0,10,0	7	-3	390	25	-23	670	8	-13	029	7	+8	403	4	-2	112	42	+39	214	7	0
0,12,0	20	+23	3,10,0	8	+6	680	3	-4	032	21	+10	404	9	-10	113	7	-4	215	4	-1
110	16	+21	3,11,0	5	+6	690	3	-2	033	21	+2	405	14	+16	114	2	-3	216	3	-6
120	18	-17	3,12,0	5	-6	710	7	-3	034	3	-2	406	8	+6	115	15	+16	311	8	-6
130	23	-28	410	36	-41	720	3	+2	035	4	+1	407	12	-15	116	6	+8	312	27	+26
140	9	-13	420	10	+6	730	14	+16	036	4	+1	408	3	-4	117	27	-28	313	12	+17
150	27	+29	430	5	-3	740	5	+4	037	3	+2	409	10	-9	211	27	-28	314	3	-2
160	23	+21	440	7	-4	750	14	-16	042	23	-23	602	28	-32	212	48	-56	315	7	0
170	8	+3	450	11	+9	760	8	+10	043	25	-28	603	10	-10	213	2	-4	316	3	0
180	9	-4	460	9	-12	770	7	-13	044	8	-4	604	6	-2	214	5	-3	121	20	+21
190	13	-12	470	24	-28	001	23	+28	045	4	+6	605	14	-17	215	26	-27	122	23	-28
1,10,0	20	+25	480	6	+4	002	27	-27	046	9	-12	606	3	-3	216	17	-15	123	47	-36
1,11,0	15	+9	490	8	+7	003	28	+36	047	6	-14	801	15	-18	311	7	-4	124	6	+8
1,12,0	14	+14	4,10,0	5	-5	004	35	+35	051	5	-1	802	4	+1	312	5	+9	221	16	+17
210	18	+17	4,11,0	4	+1	005	27	+22	052	3	-4	803	8	-10	313	28	+33	222	4	+1
220	26	-30	4,12,0	1	+2	006	14	+16	053	5	-1	804	12	-16	314	6	-2	223	19	-19
230	10	+10	510	10	+6	007	7	+5	054	10	+15	201	16	+16	315	12	-12	224	12	-11
240	27	-21	520	20	-23	011	3	+1	055	5	+8	202	47	+55	316	8	+7	321	49	-48
250	18	+12	530	5	+3	012	4	+10	056	6	-9	203	25	+18	411	21	-21	322	7	-5
260	18	+20	540	19	+12	013	17	-18	057	1	0	204	16	+15	412	7	-4	323	10	-10
270	6	+7	550	21	+19	014	7	+14	061	31	+32	205	18	+23	413	26	-27	324	32	-35
280	10	-7	560	11	-13	015	5	+6	062	6	+5	206	12	+12	414	19	-21	325	9	-15
290	7	+10	570	8	+5	016	4	-2	063	12	+14	207	2	+7	415	15	-15	326	6	-25
2,10,0	12	-12	580	7	-4	017	13	-14	064	30	+34	401	15	+16	416	14	-15	327	23	-19
												402	14	+12	111	27	+27	328	16	-19

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

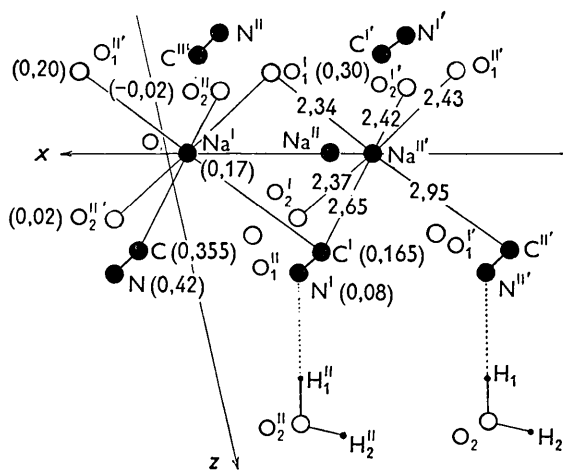


Fig. 3. Arrangement des atomes autour des ions sodium. Les cotes suivant la direction [010] sont indiquées en fraction de maille; les distances sont en Å.

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)<sup>-</sup> 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:

$$\begin{aligned} \text{Na}^{\text{II}}-\text{C}^{\text{I}} &= 2,66 \text{ \AA} & \text{Na}^{\text{II}}-\text{C}^{\text{II}} &= 2,95 \text{ \AA} \\ \text{Na}^{\text{II}}-\text{N}^{\text{I}} &= 3,65 & \text{Na}^{\text{II}}-\text{N}^{\text{II}} &= 3,10 \end{aligned}$$

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.

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

Un pont hydrogène relie l'atome d'azote à un ion oxygène; la distance N...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

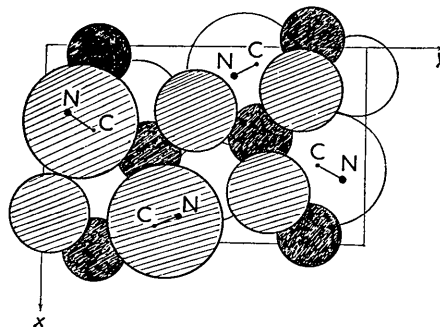


Fig. 4. Arrangement spatial des ions négatifs autour des ions sodium. Les ions Na<sup>+</sup> figurés en noir sont tous à la cote z = 0. Les cercles hachurés figurent les ions négatifs situés au-dessus du plan (001).

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

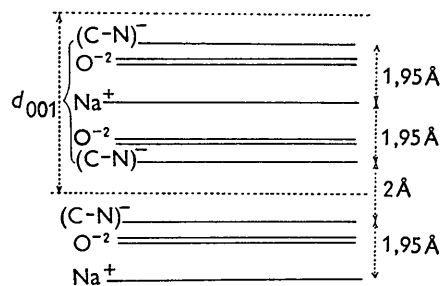


Fig. 5. Succession des plans structuraux parallèlement au plan (001).

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 (1 $\bar{1}$ 0). Ces plans correspondent à des faces naturelles du cristal.

Ce travail a été effectué pour l'obtention d'une thèse de 3<sup>ème</sup> 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.