

Herrn Dr. W. H. Taylor (Cambridge) danke ich dafür, dass ich einen Teil der Untersuchungen in seinem Laboratorium durchführen konnte, Frau Dr. H. D. Megaw (Cambridge) für anregende Diskussionen. Herrn Prof. Dr. E. Thilo (Berlin) bin ich für das Interesse dankbar, das er der Durchführung dieser Arbeit entgegengebracht hat. Herr Dr. M. V. Wilkes (Cambridge) ermöglichte mir die Verwendung von EDSAC II für einen Teil der Berechnungen, und Mr. M. Wells und Mr. E. J. McIver waren mir bei der Benutzung der Maschine behilflich. Frau J. Ziems, Fräulein I. Ebert und Fräulein R. Köhler führten einen Teil der Rechnungen für die  $(x, z)$ -Projektion durch und fertigten die Röntgenaufnahmen an. Ihnen allen danke ich für ihre Hilfe.

## Literatur

- DONNAY, G. & DONNAY, J. D. H. (1953). *Amer. Min.* **38**, 163.  
 DOUGLAS, R. M. (1958). *Amer. Min.* **43**, 517.  
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412.  
 GRUND, A. (1954). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **77**, 775.  
 KRACEK, F. C. (1939). *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 2863.  
 LIEBAU, F. (1956). *Z. Phys. Chem.* **206**, 73.  
 LIEBAU, F. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 177.  
 NEWNHAM, R. E. & MEGAW, H. D. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 303.  
 PABST, A. (1943). *Amer. Min.* **28**, 372.  
 PABST, A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 733.  
 SEEMANN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 251.  
 SMITH, J. V. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 479.  
 ZEMANN-HEDLIK, A. & ZEMANN, J. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 781.

*Acta Cryst.* (1961). **14**, 395

## Untersuchungen an Schichtsilikaten des Formeltyps $A_m(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ . II. Über die Kristallstruktur des $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ \*

VON FRIEDRICH LIEBAU†

*Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,  
Berlin – Adlershof, Deutschland*

(Eingegangen am 17. Mai 1960 und wiedereingereicht am 7. Juli 1960)

The cell dimensions of  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  are

$$a = 6.43, b = 15.46, c = 4.91 \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ,$$

cell content  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . The space group is probably  $P2_1nb$  with strong  $Pcnb$  pseudo symmetry. The  $(x, y)$ -projection of the structure was solved by Patterson, electron density and difference syntheses. Crystals of  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  contain corrugated  $\text{Si}_2\text{O}_5$  layers parallel to (010) which are very similar to those found in  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . The symmetry is apparently reduced by slight deviations of one set of shared oxygens from centres of symmetry of the space group  $Pcnb$  in order to avoid Si–O–Si valence angles of  $180^\circ$ .

### Einleitung

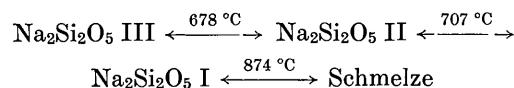
Im Verlauf einer systematischen Untersuchung sogenannter Disilikate der Formel  $A_m(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$  wurde die Strukturbestimmung einer der Modifikationen des Natriumdisilikats, des sogenannten  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  in Angriff genommen. Obwohl diese Arbeit noch nicht abgeschlossen ist, lassen die bisherigen Ergebnisse zusammen mit den Ergebnissen der Kristallstrukturermittlung des  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (Liebau, 1961) wichtige Schlüsse auf die Grösse des Si–O–Si-Valenzwinkels zu. Es scheint daher gerechtfertigt, einen Zwischenbericht über diese Arbeit zu geben.

Eine thermische Untersuchung des  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  durch

\* Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurde bereits auf der Allunionstagung für Röntgenuntersuchungen im Mai 1958 in Leningrad und auf der Fedorov-Tagung der *International Union of Crystallography* im Mai 1959 in Leningrad vorgetragen.

† Jetzige Anschrift: Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg 4, Deutschland.

Kracek (1939) ergab, dass es drei verschiedene Modifikationen dieses Disilikates gibt, die sich nach dem Schema



reversibel ineinander umwandeln. Neuere Untersuchungen desselben Autors [zitiert in Donnay & Donnay (1953)] ergaben ebenfalls die Existenz dreier Modifikationen: Eine anscheinend metastabile Phase kristallisiert zwischen 500 und 580 °C. aus einem Glas der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Zwischen 580 und 670 °C. erhält man ebenfalls durch Tempern eines Glases das sogenannte  $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , das man auch unter hydrothermalen Bedingungen im Temperaturbereich 480–670 °C. erhalten kann. Tempern oberhalb 670 °C. führt schliesslich zum  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Die Beziehungen zwischen den Formen I, II und III der ersten Arbeit Kraceks (1939) und den 3 Formen der neueren Unter-

suchungen (1953) sind ungeklärt. Da einerseits die Umwandlung  $\beta$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  $\rightarrow$   $\alpha$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nur sehr langsam innerhalb einiger Tage abläuft und die umgekehrte Reaktion nach Kracek gar nicht zu beobachten war und andererseits die Phasenumwandlungen III  $\leftrightarrow$  II  $\leftrightarrow$  I sowohl auf DTA-Aufheiz- wie -Abkühlungskurven einwandfrei erkennbar waren, ist vielleicht die  $\alpha$ -Phase mit Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> III identisch, so dass es wenigstens 5 verschiedene Modifikationen dieser Verbindung gibt.

Die Gitterkonstanten von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurden von Donnay & Donnay (1953) [im folgenden als D.&D. zitiert] mit Hilfe von Weissenberg- und Precession-Aufnahmen bestimmt. Eine wenig später publizierte Strukturbestimmung des monoklinen  $\beta$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Grund, 1954) ergab, dass diese Form des Natriumdisilikates zweidimensional ausgedehnte Tetraederschichten der Formel [Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>n</sub><sup>-2n</sup> enthält, die man sich durch Verknüpfung von Zweierketten (Liebau, 1959) entstanden denken kann. Solche Schichten, die nur Ringe aus 6 [SiO<sub>4</sub>]-Tetraedern besitzen, wären darum nach einem früheren Vorschlag des Verfassers (Liebau, 1956) als Zweierschichten zu bezeichnen.

Tarassow (1955) schloss aus dem Verlauf der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, dass diese Phase kettenförmige Anionen, und zwar Einerdoppelketten (Liebau, 1956) besitzen müsse. Die vorliegende Untersuchung hat jedoch ergeben, dass  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ebenso wie  $\beta$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Zweierschichten als Anionen enthält.

### Experimentelles

$\alpha$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurde durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und gefällter Kieselsäure und anschließendes mehrtägiges Tempern bei 860 °C hergestellt. Es entstanden nach [001] längliche plättchenförmige Kristalle von einer Länge bis zu 3 mm., deren morphologische Erscheinung mit der Beschreibung von D.&D. übereinstimmt.

Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen um [100], [010] und [001] wurden mit Cu K-Strahlung angefertigt. Aus diesen Aufnahmen wurden folgende Gitterkonstanten errechnet:

$$a = 6,43, \quad b = 15,46, \quad c = 4,91 \text{ \AA},^*$$

Zellinhalt Na<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>,

die mit den von D.&D. angegebenen Werten gut übereinstimmen. Die visuell geschätzten Intensitäten wurden auf Polarisations- und Lorentzfaktor korrigiert. Da die für Intensitätsmessungen verwendeten Kristalle weniger als 0,1 mm. dick waren, wurde die Absorption nicht berücksichtigt.

Die aus den Weissenbergaufnahmen abgeleiteten Auslöschungsregeln

\* Um die Struktur des  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> besser mit der des Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vergleichen zu können, wurde gegenüber der Aufstellung von D. & D. folgende Achsentransformation vorgenommen:  $a_{Lb} = c_{D. \& D.}$ ,  $b_{Lb} = a_{D. \& D.}$  und  $c_{Lb} = b_{D. \& D.}$ .

$$\begin{aligned} hkl & \text{ alle vorhanden} \\ hk0 & \text{ mit } k = 2n + 1, \\ h0l & \text{ mit } h + l = 2n + 1, \\ 0kl & \text{ mit } l = 2n + 1 \end{aligned}$$

sind die gleichen, die von D.&D. gefunden wurden. Diese Autoren beobachteten jedoch einige sehr schwache *Ok*l-Reflexe mit ungeraden *l*-Werten, die auf unseren Aufnahmen nicht sichtbar waren.

Die von uns beobachteten Auslöschungen sind charakteristisch für die Raumgruppe  $D_{2h}^{14}$ -*Pcnb*; die schwachen *Ok*l-Reflexe mit ungeraden *l*-Werten, welche von D.&D. erwähnt wurden, deuten jedoch darauf hin, dass  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nur angenähert die Symmetrie *Pcnb* besitzt und dass die wahre Symmetrie der Kristalle wahrscheinlich  $D_{2h}^{16}$ -*Pmnb* oder  $C_{2v}^2$ -*P2<sub>1</sub>nb* ist. Eine Entscheidung zwischen diesen Raumgruppen auf Grund statistischer Methoden erscheint wegen der starken Pseudosymmetrie wenig aussichtsreich und wurde daher nicht versucht.

### Bestimmung der Kristallstruktur

#### (a) Projektion auf die (a, b)-Ebene

Zunächst wurde die Projektion der Struktur auf die (a, b)-Ebene untersucht. Die allgemeinen Punktlagen der drei erwähnten Raumgruppen sind in dieser Projektion:

*P2<sub>1</sub>nb*:

$$x, y; \quad x, \frac{1}{2} + y; \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y; \quad \frac{1}{2} + x, \bar{y}.$$

*Pcnb, Pmnb*:

$$\begin{aligned} x, y; \quad x, \frac{1}{2} + y; \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y; \quad \frac{1}{2} + x, \bar{y}; \\ \bar{x}, \bar{y}; \quad \bar{x}, \frac{1}{2} - y; \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y; \quad \frac{1}{2} - x, y. \end{aligned}$$

Da die vierzählige allgemeine Punktlage in dieser Projektion der acentrischen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>nb* ein Teil der achtzähligen allgemeinen Punktlage der beiden zentrosymmetrischen Raumgruppen ist, schien es berechtigt zu sein, wegen der starken Pseudosymmetrie nach *Pcnb* zunächst mit dieser Raumgruppe zu operieren und gegebenenfalls im Verlauf der Verfeinerung die Symmetrie zu erniedrigen.

Mit 54 voneinander unabhängigen, von Null verschiedenen  $|F_o|^2 / (\sum f_j)^2$ -Werten wurde eine zugespitzte Pattersonprojektion  $P(u, v)$  (Fig. 1(a)) berechnet. Hierzu wurden ebenso wie für die Berechnungen für die Projektion auf die (b, c)-Ebene die Atomformfaktoren für Na, Si und O aus den *Internationalen Tabellen* (1935) verwendet. Die Verfeinerung der Atomlagen in der (a, b)-Projektion wurden dagegen mit Atomformfaktoren vorgenommen, die nach der Gleichung

$$f(x) = A \exp(-ax^2) + B \exp(-bx^2) + C$$

berechnet wurden. Dabei nahmen die Konstanten in der Reihenfolge *A, a, B, b, C* die Werte 7,525, 4,016, 1,755, 52,84 und 1,616 für Na, 7,933, 2,317, 2,359, 69,105 und 1,862 für Si und 3,249, 3,839, 4,367, 26,442 und 1,292 für Sauerstoff an.

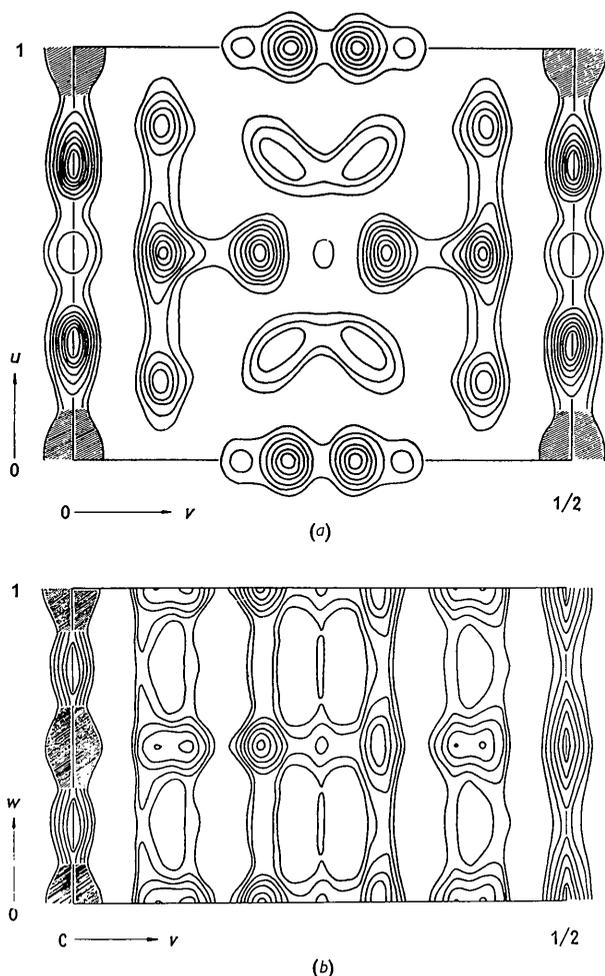


Fig. 1. Zugespitzte Pattersonprojektionen (a)  $P(u, v)$ , (b)  $P(v, w)$  des  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

Unter Voraussetzung der Symmetrie  $pmg$  wurden aus  $P(u, v)$  die in Tabelle 1 angegebenen ungefähren Atomlagen ermittelt.

Tabelle 1. Die aus  $P(u, v)$  unter Annahme der Symmetrie  $pmg$  abgeleiteten Atomkoordinaten

Atom	$x$	$y$
Na	0,125	0,300
Si	0,125	0,089
O <sub>I</sub>	0,500	0,000
O <sub>II</sub>	0,125	0,089
O <sub>III</sub>	0,000	0,178

Mit diesen Koordinaten ergab sich  $R(hk0) = 43\%$  (es wurden nur die beobachteten  $|F_o|$  verwendet). Die Atomkoordinaten wurden mit Hilfe von Elektronendichte- und Differenzsynthesen verfeinert. Gegen Ende der Verfeinerung zeigte es sich, dass das O<sub>I</sub>-Atom von der speziellen Lage ( $\frac{1}{2}, 0$ ) abweicht. Ein ähnlicher Effekt war auch bei der Ermittlung der Struktur des  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (Liebau, 1961) aufgetreten. Er wurde dort so gedeutet, dass die Symmetrie der Struktur durch ein

Abweichen des betreffenden Sauerstoffatoms von einer zweizähligen Achse erniedrigt wird.

Tabelle 2. Atomkoordinaten in Bruchteilen der Elementarzelle

Die Sauerstofflagen in der anfangs angenommenen Raumgruppe  $Pcnb$  sind durch römische Ziffern als Index gekennzeichnet, die Atomlagen in der wahrscheinlich vorhandenen Raumgruppe  $P2_1nb$  mit arabischen Ziffern. Ihre Zuordnung ist aus Spalte 1 zu erkennen

Atom	$x$	$y$	
Na <sub>1</sub>	0,098	0,314	
Na <sub>2</sub>	0,402	0,314	
Si <sub>1</sub>	0,395	0,092	
Si <sub>2</sub>	0,105	0,092	
O <sub>I</sub> = O <sub>1</sub>	0,527	0,000	
O <sub>II</sub> = {	O <sub>2</sub>	0,345	0,092
	O <sub>3</sub>	0,155	0,092
O <sub>III</sub> = {	O <sub>4</sub>	0,524	0,171
	O <sub>5</sub>	0,976	0,171

Wahrscheinlich wird auch beim  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  die Symmetrie in entsprechender Weise erniedrigt und zwar die Projektion auf die  $(a, b)$ -Ebene von  $pmg$  zu  $plg$ . Damit wird die Raumgruppe  $C_{2v}^2\text{-}P2_1nb$  für  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  wahrscheinlich gemacht.

Es konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden, ob die O<sub>I</sub>-Atome statistisch auf zueinander symmetrische Lagen verteilt sind, so die Symmetrie  $pmg$  vortäuschend, oder ob sie derart in geordneter Weise von den speziellen Punktlagen der Symmetrie  $pmg$  abweichen, dass die wahre Elementarzelle ein ganzzahliges Vielfaches der tatsächlich beobachteten ist (vergleiche Liebau, 1961). Für die übrigen Atome liess sich eine Abweichung von der höheren Symmetrie nicht mit Sicherheit feststellen.

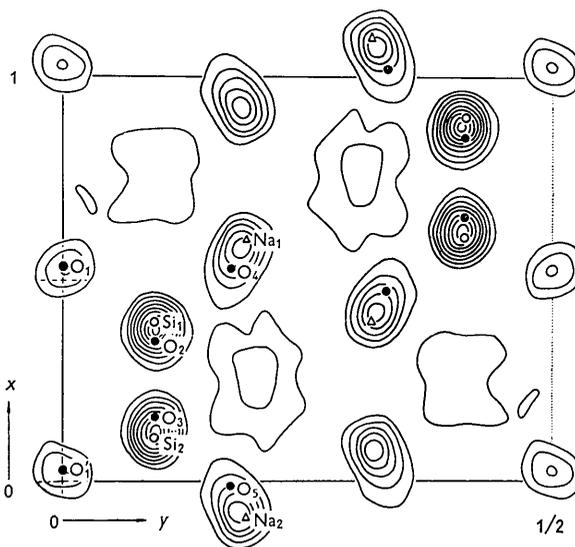


Fig. 2. Elektronendichteprojektion  $\rho(x, y)$  des  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Der Abstand der Höhenlinien wurde willkürlich gewählt.

Die in Tabelle 3 enthaltenen  $|F_c|$ -Werte wurden mit den  $x$ - und  $z$ -Koordinaten der Tabelle 2 und einem

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Absolutwerte der Strukturaktoren

$h$	$k$	0	$ F_o $	$ F_c $	$h$	$k$	0	$ F_o $	$ F_c $	$h$	$k$	0	$ F_o $	$ F_c $	$h$	$k$	0	$ F_o $	$ F_c $	
0	2	0	3	39	16			7	78	10			22	100	6			7	34	
4			161	876	18			63	239	12			10	43	8			8	106	
6			5	39						14			68	355	10			26	149	
8			105	649	2	0	0	120	889	16			19	100	12			22	103	
10			201	1000	4			31	184	18			45	245	14			23	125	
12			137	807	6			31	67	4	0	0	150	643	6	0	0	70	166	
14			82	365	8			40	202	2			19	80	2			27	84	
16			38	154	10			24	164	4			88	401	4			25	80	
18			25	132	12			42	268	6			113	518	6			7	72	
1	2	0	97	529	14			7	105	8			51	240	8			44	124	
4			186	1100	16			7	71	10			79	442	10			29	120	
6			125	470	18			5	69	12			22	152	12			12	29	
8			138	661						14			34	136	14					
10			15	27	3	2	0	22	100	16			33	150	7	2	0	28	120	
12			22	56	4			191	999						4			45	163	
14			71	395	6			112	462	5	2	0	64	302	6			27	104	
					8			110	567				4	7	41	8			22	92

Temperaturkoeffizienten  $B=2.0 \text{ \AA}^2$  berechnet. Der  $R$ -Faktor für die  $hk0$ -Reflexe beträgt 16.5% unter Verwendung nur der beobachteten Reflexe, bzw. 17.6%, wenn die nicht beobachteten Reflexe mit der Hälfte der kleinsten beobachteten Intensität einbezogen wurden. Fig. 2 zeigt die letzte berechnete Elektronendichteprojektion  $\rho(x, y)$ .

#### (b) Projektion auf die (b, c)-Ebene

Unter Verwendung der  $x$ - und  $y$ -Parameter der Atome wurde ein Modell gebaut, das mit der aus 39 Fourierkoeffizienten berechneten zugespitzten Pattersonprojektion  $P(v, w)$  (Fig. 1(b)) in Einklang steht. Da die Ermittlung genauer  $z$ -Parameter noch im Gange ist, sei hierzu auf eine spätere Mitteilung verwiesen.

### Diskussion der Ergebnisse

Wie aus  $\rho(x, y)$  und der schematischen Darstellung der Projektion der Struktur auf die (a, b)-Ebene (Fig. 3) hervorgeht, besitzt die  $\alpha$ -Form des  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  Tetraederschichten der Zusammensetzung  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ , die diejenigen der bei Zimmertemperatur stabilen Modifikation des  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (Liebau, 1961) sehr ähnlich sind. Diese Schichten kann man sich durch Aneinanderlagerung von Zweierketten entstanden denken. Sie enthalten daher ebenso wie diejenigen der bei Zimmertemperatur stabilen  $\beta$ -Modifikation (Grund, 1954) Ringe aus 6  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern und wären als Zweier-schichten zu bezeichnen.

Würde  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  in einer der beiden zentrosymmetrischen Raumgruppen  $Pcnb$  oder  $Pmnb$  kristallisieren, so läge  $\text{O}_1$  in einem Symmetriezentrum, so dass sich ein Si-O-Si-Valenzwinkel von  $180^\circ$  ergäbe. Dieses zwei  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern gemeinsame Brückensauerstoffatom rückt jedoch aus dieser speziellen Lage heraus, wodurch der Valenzwinkel am Sauerstoffatom verringert wird. Dieses Ergebnis ist analog demjenigen beim  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , obwohl die von den beiden Strukturen angestrebte Pseudosymmetrie verschieden ist. Dieser Befund ist von wesentlicher Bedeutung für die Frage der Si-O-Si-Bindung und wird in Kürze an

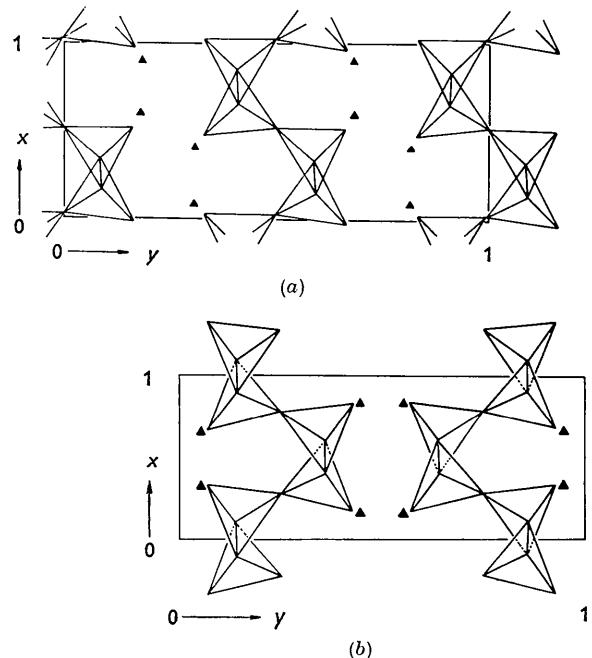


Fig. 3. Schematische Darstellung der Projektionen der Struktur von (a)  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , (b)  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  auf die (a, b)-Ebene.

anderer Stelle ausführlicher behandelt werden. Die Strukturbestimmung des  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  wird fortgesetzt.

Herrn Prof. E. Thilo danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit, Frau Dr. H. D. Megaw für einige Diskussionen. Frau J. Ziems, Frl. I. Ebert und Frl. R. Köhler haben mich bei der Anfertigung der Röntgenaufnahmen und der Durchführung der Rechnungen unterstützt.

#### Literatur

- DONNAY, G. & DONNAY, J. D. H. (1953). *Amer. Min.* **38**, 163.  
 GRUND, A. (1954). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **77**, 775.  
 KRACEK, F. C. (1939). *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 2863.  
 LIEBAU, F. (1956). *Z. Phys. Chem.* **206**, 73.  
 LIEBAU, F. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 177.  
 LIEBAU, F. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 389.  
 TARASSOW, W. W. (1955). *J. Phys. Chem.* (russ.), **29**, 198.