

Silikate verständlich machen. Durch die starke Faltung der Zweierschichten entstehen kanalartige Hohlräume, die den Kristall parallel [001] durchziehen (Fig. 1). Der innere Radius dieser Kanäle ist grösser als der in Fig. 1 sichtbare freie Raum, der bei der Projektion der Atome verbleibt. Die genaue Grösse des Durchmessers lässt sich jedoch zur Zeit nicht angeben, da die Atomkoordinaten nicht genau genug bekannt sind.

Die Wanderung der Kationen bei der Umsetzung von α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit geschmolzenem AgNO_3 erfolgt anscheinend durch die Kanäle hindurch, ohne das Silikatgerüst wesentlich zu verändern. In Einklang damit steht die Beobachtung von Wodtcke (1957), dass sich β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, dessen Struktur keine derartigen Hohlräume enthält, da die $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten weniger stark gefaltet sind (Grund, 1954), mit geschmolzenem AgNO_3 nicht in $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ umwandeln lässt.

Bemerkenswert erscheint der Befund, dass auf einer mit Cu K -Strahlung aufgenommenen ($hk0$)-Weissenbergaufnahme eines unvollständig mit AgNO_3 umgesetzten α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Kristalls, die vom α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und vom $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ herrührenden Reflexe mit gleichen Indizes nicht vollständig voneinander getrennt sind. Fig. 2 zeigt als Beispiel den Intensitätsverlauf der Reflexpaare 400 und 0,10,0 in Abhängigkeit vom Glanzwinkel θ . Bei beiden Reflexpaaren lässt sich die gemessene Kurve nicht als Summe der beiden Einzelreflexe auffassen. Der in Fig. 2 schraffiert gezeichnete Anteil der Intensität, der sich nicht durch Addition der symmetrisch angenommenen Einzelreflexe erklären lässt, rührt von Teilen des Kristalls her, deren Gitterkonstanten zwischen denjenigen von

$\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ liegen. Es liegt offenbar eine Mischkristallbildung zwischen diesen beiden Silikaten vor. Während der Intensitätsverlauf der ($h00$)-Reflexpaare (Fig. 2(a)) auf ein relativ gleichmässiges Ansteigen der Gitterkonstanten a im System $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ hinweist, lassen die ($0k0$)-Reflexe (Fig. 2(b)) darauf schliessen, dass der Wert der Gitterkonstanten b , d. h. der Abstand benachbarter $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten, beim Einbau zunehmender Mengen von Ag^+ -Ionen in das α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Gitter anfangs höchstens sehr wenig zunimmt, um dann in einem relativ kleinen Mischungsbereich auf den Wert des $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (15,68 Å) anzusteigen. Ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Grösse der Gitterkonstanten und der chemischen Zusammensetzung der $(\text{Na}, \text{Ag})\text{Si}_2\text{O}_5$ -Mischkristalle lässt sich auf diese Weise jedoch nicht ableiten.

Herrn Dr. F. Wodtcke danke ich für die Herstellung der für die Untersuchungen verwendeten Kristalle, Herrn Prof. Dr. E. Thilo für das Interesse, das er der Durchführung der Arbeit entgegengebracht hat.

Literatur

- GRUND, A. (1954). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **77**, 775.
 LIEBAU, F. (1956). *Z. Phys. Chem.* **206**, 73.
 LIEBAU, F. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 177.
 LIEBAU, F. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 395.
 THILO, E. & WODTCKE, F. (1958). *Z. anorg. Chem.* **295**, 247.
 WODTCKE, F. (1957). Dissertation. Berlin: Humboldt-Universität.

Acta Cryst. (1961). **14**, 538

Remarks on electron density peak shapes. By JAMES A. IBERS, *Shell Development Company, Emeryville, California, U. S. A.*

(Received 7 September 1960)

The purpose of this note is to summarize briefly some observations on the effects of isotropic thermal motion and data cut-off on the electron density and related quantities of an isolated, spherically symmetric atom. We have chosen the carbon atom as an example, but the results we discuss are general. The calculations are numerical integrations, by the trapezoidal rule, of the appropriate expressions involving the X-ray scattering amplitudes; these expressions are more convenient for numerical integration than are the folded Fourier transforms of the original wave functions. All calculations were carried out on a Datatron 205.

In Fig. 1 we show the dependence of the peak height of the carbon atom on temperature factor B ($= 8\pi^2\langle u^2 \rangle$, where $\langle u^2 \rangle$ is the mean-square amplitude of vibration in any direction), and on data cut-off. We also include in Fig. 1 the results of Atoji (1957) and Higgs (1953) for the complete transform. Note that peak height calculations which do not take account of data cut-off are not particularly useful in practice: Even in the case of the molybdenum cut-off a temperature factor of about 2.5 \AA^2 is needed before the results agree with those from the

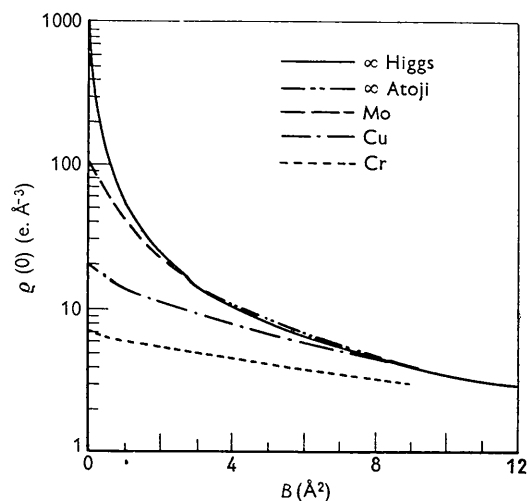


Fig. 1. Peak height of the carbon atom versus the temperature factor for various data cut-offs.

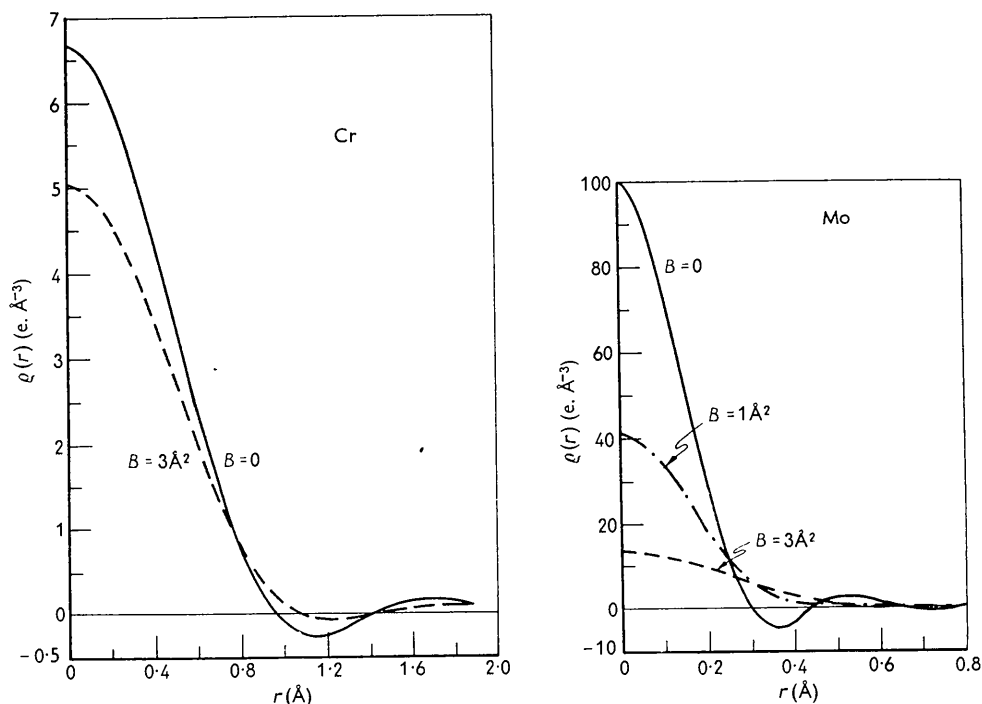


Fig. 2. The electron density of the carbon atom as a function of radius for various temperature factors and data cut-offs.

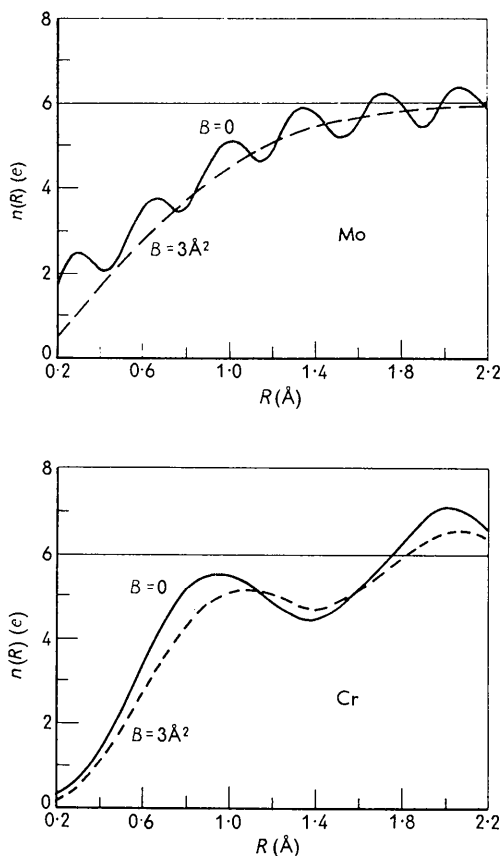


Fig. 3. The electron count of the carbon atom as a function of radius for various temperature factors and data cut-offs.

complete transform. The differences exhibited between Higgs' and Atoji's results do not arise from their use of different wave functions. The differences in peak heights of the carbon atom based on Hartree-Fock wave functions (used by Higgs) and on variational wave functions (used by Atoji) under normal conditions of thermal motion nowhere exceed about 4%.

Fig. 2 shows the electron density and Fig. 3 the electron count of the carbon atom as a function of distance from the center of the atom for various thermal motions and data cut-offs. As is well known, oscillations in the electron density function arise from data cut-off. Such oscillations lead to the oscillations in electron count, as Fig. 3 illustrates. The fact that the electron count can exceed the theoretical limit when data cut-off is included is, on this account, not surprising, although it does not seem to have been noted previously. Note particularly the surprising diffuseness of the carbon atom, and hence of other atoms as well, for the electronic configuration of the carbon atom should not lead to unusual diffuseness. Under normal conditions of thermal motion and data cut-off only about 75% of the electrons associated with the carbon atom are within a radius of 1 \AA . These results for the carbon atom indicate that the derivation of electron counts from experimental X-ray data is not a straightforward matter. Calculations, such as those illustrated in Fig. 3, should be of use in the derivation of reliable electron counts.

References

- ATOJI, M. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 291.
 HIGGS, P. W. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 232.