

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1954). LXXVII, 775-85.

LA STRUCTURE CRISTALLINE DU DISILICATE DE SOUDE β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

PAR A. GRUND,

Laboratoire de Cristallographie du C.N.E.T., Paris.

Sommaire. — Les cristaux de forme lamellaire suivant $\{100\}$, présentant un clivage pseudo-micassé, ont été préparés par M. Franke. La maille, monoclinique, a comme paramètres : $a = 12,26 \text{ \AA}$, $b = 4,80 \text{ \AA}$ et $c = 8,08 \text{ \AA}$, $\beta = 104^\circ 18'$. Le groupe spatial est $P2_1/a$. La structure a été déterminée à l'aide de projections de Patterson, de Fourier bi-dimensionnelles et de la méthode des superpositions; elle est formée de couches $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ dans lesquelles trois des quatre oxygènes de chaque tétraèdre sont liés à deux siliciums; entre ces couches se trouvent les sodiums au nombre de huit par maille. Quatre de ces huit sodiums sont entourés de 6 oxygènes, les quatre autres de 5 oxygènes.

Introduction.

Deux raisons nous ont conduit à déterminer la structure cristalline du disilicate de soude :

— la première, est l'intérêt particulier que peut apporter la connaissance de cette structure dans la conduite des expériences qui ont mené M. Franke à la synthèse hydrothermale du quartz;

— la seconde, est l'intérêt plus général de l'étude des corps à structure micassée, en particulier, l'étude des couches $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ qui constituent l'essentiel dans ce type de structure.

Formation des cristaux.

Les cristaux ont été préparés par M. Franke (1950). Un germe de quartz plongé dans une solution de soude était chauffé dans un autoclave à une température de 260 - 300° sous pression de vapeur saturée; il s'est formé un dépôt de

cristaux de disilicate de soude brillants, s'altérant légèrement en surface à l'air au bout de quelques mois.

Forme des cristaux.

Les cristaux sont monocliniques et cristallisent sous forme de minces lamelles pseudo-hexagonales $\{100\}$ dont la plus grande dimension allongée suivant $[010]$ peut atteindre 5 mm.

Le clivage $\{100\}$ est excellent et le clivage $\{001\}$ net, bien qu'imparfait.

Les cristaux sont presque tous maclés; le plan de macle est (100) , ce qui a compliqué le dépouillement des diagrammes¹.

Étude aux rayons X.

La maille est monoclinique et a pour paramètres :

$$a = 12,26 \text{ \AA} ; b = 4,80 \text{ \AA} ; c = 8,07 \text{ \AA} ; \beta = 104^{\circ}18'$$

$$a : b : c = 2,554 : 1 : 1,681,$$

$$\text{densité mesurée} : 2,56 \text{ g./cm}^3,$$

$$\text{densité calculée} : 2,628 \text{ g./cm}^3,$$

$$\text{nombre de molécules par maille} : z = 4.$$

Tous les diagrammes ont été obtenus avec le rayonnement $\text{CuK}\alpha$ filtré.

Les extinctions systématiques observées :

$$h o l \text{ seulement pour } h = 2 n$$

$$o k o \text{ seulement pour } k = 2 n$$

conduisent au groupe spatial $\text{P}2_1/a - \text{C}_{2h}^5$.

Les diagrammes de Weissenberg obtenus autour des directions $[010]$ et $[001]$ ont été interprétés seulement dans le cas des strates $(h o l)$ et $(h k o)$ sur la strate des plans $h k o$ la macle n'est pas visible puisque (100) est le plan de macle, et sur la

(1) M. et M^{me} Donnay nous ont aimablement envoyé leur mémoire : « Crystal geometry of some alkali silicates », dans lequel nous avons trouvé les données cristallographiques du $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, mais ils n'y ont entrepris aucune étude de la structure cristalline envisagée. (G. D. Donnay et J. D. H. Donnay, 1953).

PLANCHE I

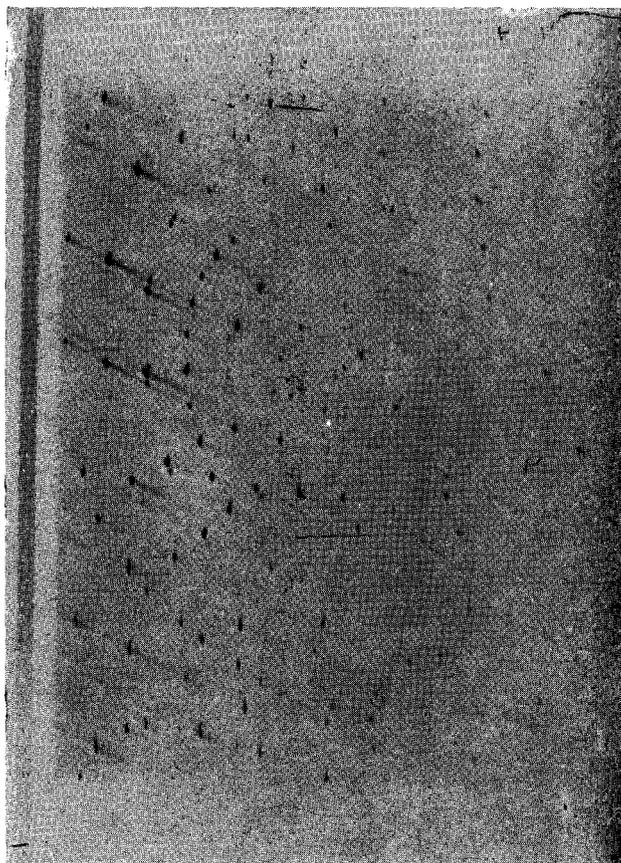


PHOTO 1. — Cliché de Weissenberg autour $[010]$.
Il y a deux plans de symétries à 90° à cause de la macle. (Voir fig. 1.)

strate des plans $h o l$, l'extinction systématique du groupe spatial ($h o l$ seulement pour $h = 2 n$) simplifie considérablement le dépouillement.

Les intensités ont été mesurées par la méthode des films multiples (Robertson J. M., 1943), à l'aide d'une échelle éta-

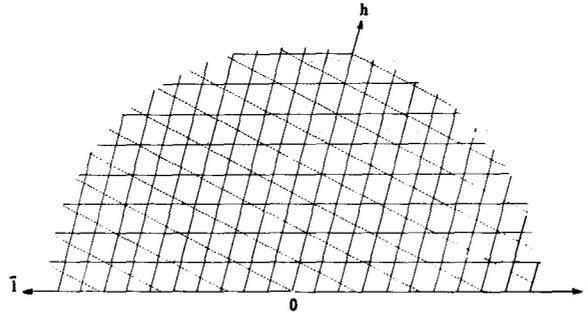


FIG. 1. — Plan des nœuds $h o l$ du réseau polaire de la macle. Extinction du groupe $h o l$ seulement pour $h = 2 n$. Les rangées 001, 002, 003, etc., sont dessinées en trait plein pour le premier réseau et en pointillé pour le deuxième. Les rangées $h 0 0$, $h 0 1$, $h 0 2$, etc..., des deux réseaux se superposent.

lonnée. Les corrections ont été faites par des méthodes graphiques. L'absorption qui est très variable suivant l'incidence du faisceau direct dans les cristaux lamellaires, a rendu difficile les calculs des facteurs de structure. Cette absorption ne pouvait être corrigée que partiellement. Une faible torsion des cristaux a également compliqué les mesures et les calculs.

Détermination de la structure cristalline.

La structure cristalline a été déterminée en s'appuyant :

— 1) d'une part, sur la méthode des superpositions (Buerger N. J., 1950 ; Garrido, J., 1950 ; Clastre, J. et Gay, R., 1950) ;

— 2) d'autre part, sur l'analogie entre la structure cristalline du Na_2SiO_3 (Grund, A. et Pizy, M., 1952) et celle du $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Pour trouver la position des « sodium » on a suivi le même raisonnement ; on s'est aidé d'une part, des résultats des projections déjà obtenues et d'autre part, de la similitude de cette structure avec celle de Na_2SiO_3 . Entre les couches $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{-4}$ il existe quatre positions possibles pour placer le Na, deux d'entre elles lui donnent la même coordinence que dans le cas du Na_2SiO_3 et deux autres une coordinence voisine.

Détermination des paramètres y des positions atomiques.

La structure de la couche $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{-4}$ ayant été parfaitement déterminée sur les projections précédentes, il a été possible de calculer d'une façon purement géométrique, les paramètres y des positions atomiques. Deux solutions pouvaient être envisagées. Il est possible de déterminer un sens d'orientation à ces chaînes, en considérant la position des tétraèdres qui la constituent.

Dans un cas, ces chaînes sont toutes de même sens (fig. 2a), dans l'autre elles sont alternativement de sens opposé

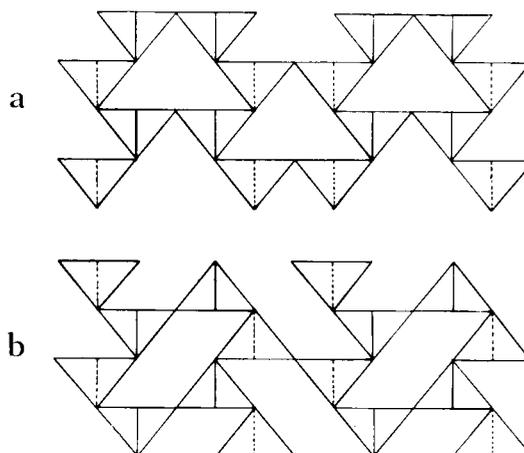


FIG. 2. — a : Schéma de l'arrangement des couches quand les chaînes $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{-4}$ qui la composent sont orientées dans la même direction.
 b : Schéma de l'arrangement des couches quand la chaîne voisine a une direction opposée.

(fig. 2*b*). Des projections de densité électronique, parallèles à z , dans les deux cas ont permis de montrer que la seconde (fig. 2*b*) est la solution correcte.

Mesures précises des coordonnées atomiques.

De nombreuses séries de Fourier ont permis d'améliorer la précision des coordonnées atomiques. La comparaison des

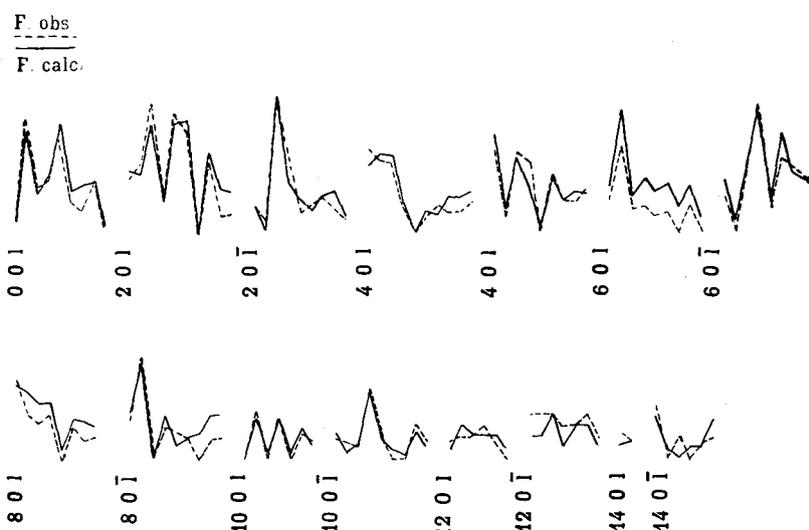


Fig. 3. — Valeurs des facteurs de structure des réflexions $h0$ (valeurs calculées en trait plein, observées en trait pointillé).

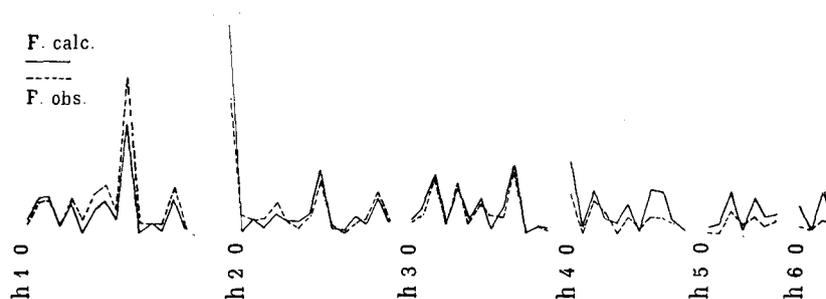


Fig. 4. — Valeurs des facteurs de structure des réflexions $hk0$ (valeurs calculées en trait plein, observées en trait pointillé).

intensités calculées et observées est satisfaisante (fig. 3, 4, 5 et tabl. 1, 2).

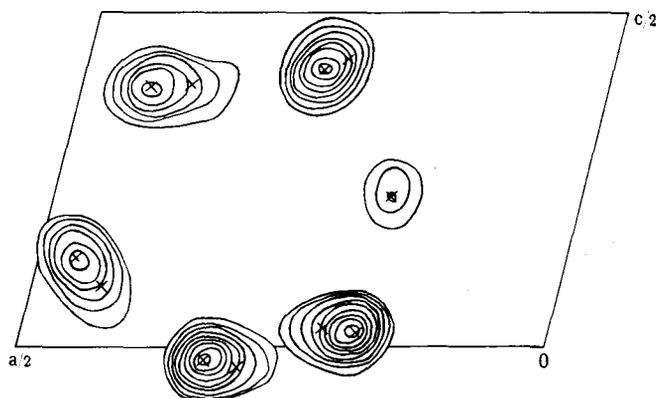


FIG. 5. — Projection de la densité électronique suivant la direction [010].
Intervalle des courbes deux électrons par Å².

TABLEAU 1

Paramètres des atomes en coordonnées fractionnaires.

	x	y	z		x	y	z
Si ₁	0,183	0,196	0,020	O ₂	0,254	0,635	0,434
Si ₂	0,278	0,300	0,406	O ₃	0,184	0,250	0,222
Na ₁	0,435	0,765	0,390	O ₄	0,397	0,265	0,394
Na ₂	0,465	0,235	0,136	O ₅	0,434	0,735	0,090
O ₁	0,215	0,866	0,029				

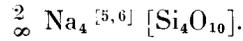
TABLEAU 2

Coordonnées des atomes dans le groupe spatial P 2₁/a — C_{2h}⁵.

2 : (a) 000 ; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0 (b) 00 $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
 (c) $\frac{1}{2}$ 00 ; 0 $\frac{1}{2}$ 0 (a) $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$; 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
 4 : (e) $x y z$; $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$; $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$.

Discussion de la structure.

La structure cristalline du $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ est essentiellement formée de couches. La formule peut s'écrire



On peut considérer chaque couche comme un ion chargé négativement. Ces couches sont liées entre elles seulement par des Na. Ces Na sont entourés d'oxygènes; les uns (4 sur 8) de 6 oxygènes, les 4 autres de 3 oxygènes. La structure de la couche $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^-4$ ressemble à celle de la couche tétraédrique du mica. Les différences sont les suivantes : d'abord les couches ne sont pas planes mais ondulées, ensuite les sommets « libres » des tétraèdres de la couche des micas, c'est-à-dire, les oxygènes qui ne sont liés qu'à un silicium, sont toujours dirigés vers un côté de la couche tandis que

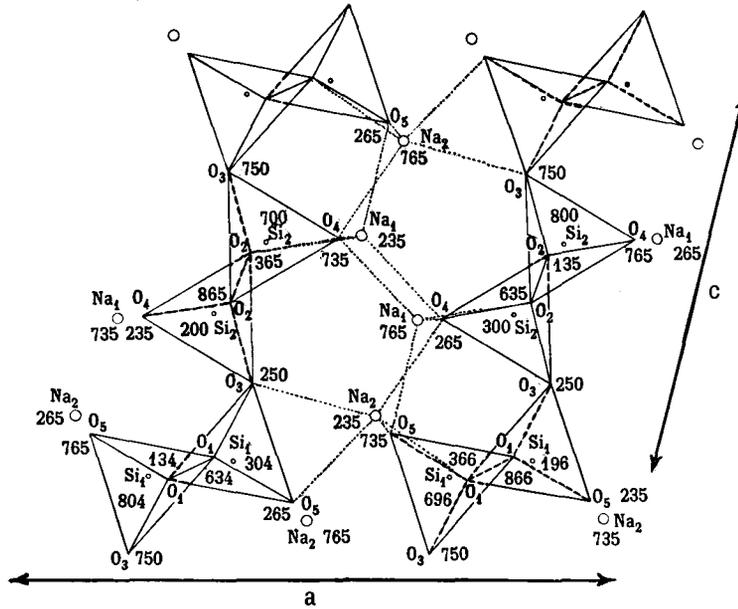


FIG. 6. — Projection de la structure cristalline suivant [010]. Les petits cercles représentent les Si, les plus grands les Na. Aux pointes des tétraèdres se trouvent les oxygènes. Les cotes sont indiquées, pour chaque atome, en millièmes de b .

dans le β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ces sommets se dirigent alternativement vers les deux côtés du plan de la couche (fig. 6).

Des huit distances Si-O de la couche, deux montrent des valeurs voisines de 1,51 Å et les autres de 1,63 Å (tabl. 3).

TABLEAU 3

Les distances interatomiques en Å

Si_1 — O_1 : 1,63 Å	O_2 — Na_1 : 2,42 Å
O_1 : 1,62 —	O_2 : 2,65 —
O_3 : 1,65 —	O_2 : 2,65 —
O_5 : 1,50 —	O_3 : 2,52 —
Si_2 — O_2 : 1,65 Å	O_3 : 2,73 —
O_2 : 1,64 —	O_4 : 2,59 —
O_3 : 1,65 —	O_4 : 2,57 —
O_4 : 1,52 —	O_3 — Si_1 : 1,65 Å
Na_1 — O_2 : 2,42 Å	Si_2 : 1,65 —
O_4 : 2,45 —	Na_2 : 2,61 —
O_4 : 2,35 —	O_1 : 2,50 —
O_4 : 2,45 —	O_1 : 2,68 —
O_5 : 2,43 —	O_2 : 2,52 —
Na_2 — O_1 : 2,35 Å	O_2 : 2,73 —
O_3 : 2,61 —	O_4 : 2,64 —
O_4 : 2,43 —	O_5 : 2,58 —
O_5 : 2,44 —	O_4 — Si_2 : 1,52 Å
O_5 : 2,45 —	Na_1 : 2,35 —
O_5 : 2,44 —	Na_1 : 2,45 —
O_1 — Si_1 : 1,62 Å	Na_1 : 2,45 —
Si_1 : 1,63 —	Na_2 : 2,43 —
Na_2 : 2,35 —	O_2 : 2,57 —
O_1 : 2,63 —	O_2 : 2,59 —
O_1 : 2,63 —	O_3 : 2,64 —
O_3 : 2,68 —	O_5 — Si_1 : 1,50 Å
O_3 : 2,50 —	Na_1 : 2,43 —
O_5 : 2,69 —	Na_2 : 2,44 —
O_5 : 2,55 —	Na_2 : 2,45 —
O_2 — Si_2 : 1,64 Å	Na_2 : 2,44 —
Si_2 : 1,65 —	O_1 : 2,55 —
	O_1 : 2,69 —
	O_3 : 2,58 —

Ceci est très facile à expliquer : les deux courtes distances sont celles des oxygènes « libres » aux siliciums, c'est-à-dire $\text{Si}_1\text{-O}_5$ et $\text{Si}_2\text{-O}_4$. Il est normal que la liaison qui unit un O à un seul Si soit plus courte que celles qui unissent un O à 2 Si.

Le même fait s'observe dans la structure du Na_2SiO_3 ; où les distances observées étaient 1,57 et 1,67 Å.

Les distances Si-O dans le mica (Jackson, W. W., West, J., 1930) sont toutes de 1,62 Å.

Les distances Na-O pour le Na de coordination cinq s'étagent entre 2,35 et 2,45 Å. Les mêmes limites sont valables pour 5 sur 6 des distances $\text{Na}_2\text{-O}$, la sixième étant beaucoup plus grande : 2,61 Å. La coordination cinq, qui en général se rencontre rarement, a, comme dans le Na_2SiO_3 , la symétrie d'une bipyramide triangulaire.

Les distances O-O des arêtes des tétraèdres ont des valeurs comprises entre 2,50 Å et 2,75 Å. Ces distances ont pour valeur dans le mica 2,59 Å.

BIBLIOGRAPHIE

- BUERGER, N. J. (1950). — *Acta Cryst.*, 3, 87.
CLASTRE, J. et GAY, R. (1950). — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 230, 1876.
DONNAY, G. D. et DONNAY, J. D. M. — A paraître dans *American Mineralogist*.
FRANKE, I. (1950). — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5^e série, 17, 454.
GARRIDO, I. (1950). — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 231, 297.
GRUND, A., PIZY, M. (1952). — *Acta Cryst.*, 5, 837.
JACKSON, W. W. et WEST, J. (1930). — *Z. Krist. allogr., Dtsch.*, 76, 241.
ROBERTSON, J. M. (1943). — *J. sci. Inst. rum.*, G. B., 2, 175.
Tables internationales (1935). — Bornträger, Berlin.
-