

A KRYOLITH Na_3AlF_6 SZERKEZETE.

NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN- és SASVÁRI KÁLMÁN-tól.

Néhány évvel ezelőtt MENZER (1) meghatározta a kryolith elemi testét és tércsoportját, sőt megadott egy teljes szerkezetet is, a nélkül azonban, hogy ezt a szerkezetet bármiféle kísérleti adatokkal támogatta volna. MENZER kryolith-szerkezetét az irodalom súlyos kritika tárgyává tette (2, 3) és így kívánatosnak látszott ennek a fontos ásványnak szerkezetét újabb, alapos vizsgálat tárgyává tenni.

Vizsgálatunk céljára egy kb. 2.5 mm hosszú és 1 mm széles, víztiszta grönlandi kryolith-kristályt használtunk fel, amelyen az (110), (011) és (001) lapok jól ki voltak fejlődve. A kristály átengedéséért e helyen is hálás köszönetünket fejezzük ki dr. Zsivny Viktor úrnak, a Magyar Nemzeti Múzeum igazgató-őrének.

A kryolith KRENNER JÓZSEF (4) szerint monoklin holoéderes szimmetriájú, tengelyaránya:

$$a : b : c = 0.96625 : 1 : 1.38824, \\ \beta = 90^\circ 11'.$$

A (001) lapra merőlegesen beeső sugárnyalábbal készített LAUE-felvétel valóban monoklin szimmetriát mutat.

További vizsgálataink céljára oszcillációs felvételeket készítettünk molybdaen $K\alpha$ -sugárzással a három tengely, továbbá az [110] irány körül. Az egyes felvételek 15° -os oszcillációval készültek, lehetőleg teljesen azonos körülmények között. A felvételeket BERNAL grafikus módszerével értékeltük ki, a kapott tengelyhosszúságok

$$\begin{aligned}
 a &= 5.46 \text{ \AA} & V &= 239.0 \text{ \AA}^3, Z = 2.034 \sim 2 \\
 b &= 5.61 & \beta &\sim 90^\circ \\
 c &= 7.80 & \text{Számított sűrűség } d_{\text{c}} &= 2.899.
 \end{aligned}$$

A tengelyarány

$$a : b : c = 0.9725 : 1 : 1.390,$$

amely a kísérleti hibák határain belül jól egyezik KRENNER adataival.

A $[110]$ irány körül készült felvételekből kapott identitás-távolság $I_{110} = 7.70 \text{ \AA}$, a számított pedig $7.82 \text{ \AA}$; ebből következik, hogy a (001) lap nincsen centrálva.

Minthogy a kryolith abszorpciója a $Mo K\alpha = 0.710 \text{ \AA}$ hullámhosszúságra már csekély, a reflexiók megfigyelt intenzitásai megbízható értékeket adnak. A talált reflexiók az 1. táblázatban vannak összefoglalva, ahol $\theta = (1 + \cos^2 2\vartheta)/\sin 2\vartheta$, F a reflexiónak az általunk meghatározott szerkezet alapján kiszámított strukturamplitúdója, tehát $F^2\theta$ a számított intenzitás (önkéntes egységekben) és I_b a reflexió vizuálisan becsült intenzitása.

A talált reflexiók jegyzékéből látható, hogy a $(0k0)$ reflexiók csak $k = \text{páros}$ esetében lépnek fel, a $(h0l)$ reflexiók pedig csak akkor ha $h + l$ páros. Ezek a kioltások a $C_{2h}^5 - P2_1/n$ tércsoportra jellemzők (feltéve természetesen, hogy a kristály a holoéderes osztályba tartozik, ami ellen semmiféle adat sem szól). MENZER viszont azt állítja, hogy a tércsoport C_{2h}^1 vagy C_{2h}^2 , ami csak akkor volna lehetséges, ha a $(h0l)$ sorozatban észlelt kioltást nem a tércsoport sajátságai, hanem az atomkoordinátáknak speciális értékei okoznák. A MENZER által megadott koordinátákkal azonban a $(h0l)$ sorozatban $h + l$ páratlan reflexióknál általában nem kapunk zérus intenzitást; viszont az ő koordinátaival zérus volna minden $(0kl)$ reflexió intenzitása, ha k vagy l páratlan, továbbá minden $(hk0)$, ha $h + k$ páratlan stb. Mint az 1. táblázatból látható, számos esetben lépnek fel olyan $(0kl)$ és $(hk0)$ reflexiók, amelyek a MENZER-féle szerkezet valósága esetén hiányozni kellene. Nyilvánvaló tehát, hogy ez a szerkezet hamis.

1. Táblázat.

A kryolith reflexióinak számított és vizuálisan becsült intenzitásai.

hkl	$\sin\theta$	$\frac{\sin\theta}{\lambda}$	θ	F	$F^2\theta \cdot 10^{-3}$	I_l
200	131	185	7.55	+ 53	21.2	12
400	263	370	3.5	+ 40	5.7	6
600	395	556	2.0	+ 27	1.5	3
800	526	740	1.35	+ 11	0.16	1
1000	658	926	1.05	+ 9	0.1	0.5
020	127	178	7.7	+ 45	15.6	12
040	254	358	3.6	+ 30	3.24	5
060	381	536	2.15	+ 9	0.17	2
080	507	715	1.45	+ 4	0.03	0.5
0100	634	894	1.0	— 1	0	0
002	091	129	11.0	+ 26	7.4	9
004	182	256	5.25	+ 92	44.4	20
006	274	386	3.3	— 3	0.03	3
008	366	516	2.3	+ 22	1.1	3
0010	457	644	1.7	+ 1	—	0.5
0012	548	772	1.3	+ 8	0.1	0
110	091	128	11.0	+ 24	6.4	10
120	143	201	6.9	+ 25	4.3	7
210	146	205	6.7	— 42	11.8	10
220	183	258	5.25	+ 77	31.0	20
130	201	284	4.7	+ 33	5.1	9
310	207	292	4.6	+ 20	1.8	3
230	231	326	4.0	+ 3	0.04	0.5
320	235	331	3.9	— 20	1.6	4
140	262	370	3.5	— 25	2.2	8
410	270	381	3.4	+ 8	0.2	3
240	286	404	3.15	+ 31	3.0	6
101	080	113	12.6	+ 20	5.0	10
101	080	113	12.6	+ 13	2.1	7
103	152	214	6.3	+ 37	8.6	12
103	152	214	6.3	— 45	12.7	12
202	160	226	6.0	— 33	6.5	9
202	160	226	6.0	— 45	12.2	15
301	203	228	4.7	— 21	2.1	6
301	203	228	4.7	+ 16	1.2	1
204	225	317	4.15	+ 66	18.0	15
204	225	317	4.15	+ 29	3.5	6
105	238	335	3.9	+ 25	2.4	4
105	238	335	3.9	— 20	1.6	3
303	241	339	3.85	+ 18	1.2	3
303	241	339	3.85	— 4	0.06	2

1. Táblázat. (Folytatás)

hkl	$\sin\theta$	$\frac{\sin\theta}{\lambda}$	θ	F	$F^2\theta \cdot 10^{-3}$	I_0
011	078	110	12.8	+ 21	5.6	10
012	111	157	9.0	— 9	0.7	0
021	135	190	7.3	— 7	0.4	0.5
013	151	213	6.4	— 5	0.2	4
022	156	220	6.2	— 34	7.2	9
023	187	263	5.1	— 18	1.7	4
014	193	273	4.95	+ 17	1.4	3
031	196	276	4.9	— 5	0.1	1
032	211	298	4.5	— 15	1.0	3
024	222	313	4.4	+ 49	10.5	15
033	234	330	3.9	— 15	0.9	3
015	237	335	3.9	+ 28	3.0	4
025	262	368	3.5	— 9	0.3	1
016	281	397	3.5	— 5	0.1	0.5
111	102	144	9.6	— 13	1.6	3
111	102	144	9.6	+ 15	2.2	4
112	129	182	7.6	+ 38	11.0	15
112	129	182	7.6	+ 39	11.6	15
121	150	211	6.4	— 23	3.4	8
121	150	211	6.4	+ 9	0.5	6
211	153	215	6.35	— 22	3.1	10
211	153	215	6.35	+ 17	1.8	5
113	165	232	5.85	+ 42	10.0	10
113	165	232	5.85	— 22	2.8	4
122	170	240	5.65	+ 21	2.5	5
122	170	240	5.65	+ 41	9.5	10
212	172	243	5.55	— 19	2.0	4
212	172	243	5.55	— 20	2.2	4
221	188	267	5.1	+ 8	0.3	3
221	188	267	5.1	— 16	1.3	3
213	200	282	4.75	— 12	0.7	2
213	200	282	4.75	— 22	2.3	4
114	204	288	4.6	+ 25	2.8	7
114	204	288	4.6	+ 6	0.2	1
222	204	288	4.6	— 5	0.1	1
222	204	288	4.6	+ 34	5.3	10
131	206	291	4.6	— 29	3.9	7
131	206	291	4.6	+ 56	14.4	12
311	212	300	4.45	— 39	6.8	9
311	212	300	4.45	+ 2	0.02	1

A $C_{2h}^5 - P_{21}^2$ n tércsoport strukturfaktora általános esetben

$$A = 4 \cos 2\pi \left(hx + lz + \frac{h+k+l}{4} \right) \cos 2\pi \left(ky - \frac{h+k+l}{4} \right).$$

Tekintve, hogy h , k és l egész számok, a képlet a következő módon egyszerűsíthető:

$$A = \begin{cases} -4 \sin 2\pi (hx + lz) \sin 2\pi ky, & \text{ha } h+k+l \text{ páratlan,} \\ 4 \cos 2\pi (hx + lz) \cos 2\pi ky, & \text{ha } h+k+l \text{ páros.} \end{cases}$$

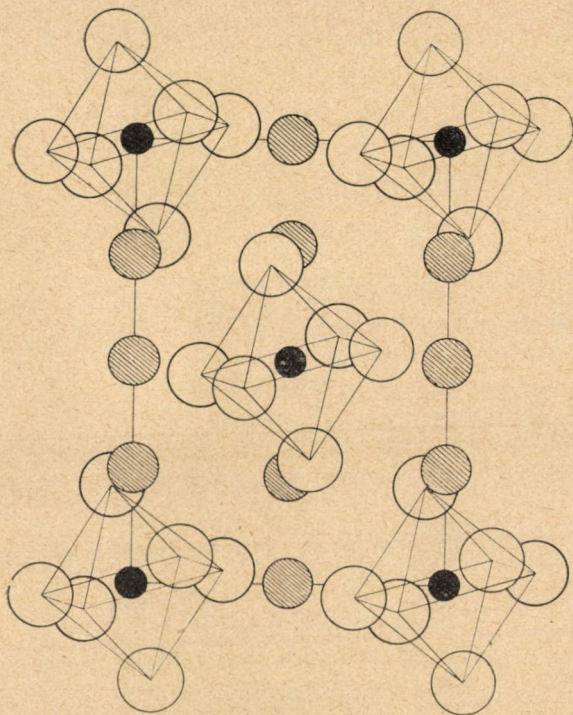
Most már felmerül az a kérdés, hogy miként lehet az elemi testben levő 2 molekulát, vagyis 2 Al , 6 Na és 12 F iónt elhelyezni oly módon, hogy a koordinátaikkal számított intenzitások megegyezzenek a talált intenzitásokkal. A $C_{2h}^5 - P_{21}^2/n$ tércsoportban kettős és négyes ponthelyzetek vannak; előbbiek a szimmetriaközpontokban, utóbbiak általános helyzetben:

$$\begin{aligned} 2: & (a) 000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; (b) 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; (c) 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0; (d) \frac{1}{2}00, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \\ 4: & xyz; \bar{x}\bar{y}\bar{z}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z. \end{aligned}$$

A két Al ión tehát csak szimmetriaközpontokban lehet, ugyan-csak kettő a Na iónok közül is; meghatározandó tehát 4 Na és 12 F ión helyzete.

Tekintettel a sok meghatározandó paraméterre, csak úgy remélhetünk eredményt, ha az intenzitásokon kívül felhasználjuk az iónok átmérőinek ismert adatait, ami teljesen jogosult.

Kiindulásul elhelyezzük az Al iónokat az (a) helyzetben; hogy a 2 Na ión ezektől lehetőleg távol legyen, a (c) helyzetbe tesszük őket. Az $Al-F$ távolság az ismert iónátmérők alapján mintegy $1.80 \text{ \AA}$, a $Na-F$ távolság $2.20 \text{ \AA}$. Ha most ezekkel a távolságokkal gömböket vonunk a 2 Al és 2 Na ión középpontjai körül, akkor ezen gömbök metszésvonalain lesz a F iónok mértani helye. Figyelembe véve még azt is, hogy a F iónok egymástól való távolsága mintegy $2.60 \text{ \AA}$ legyen, kiválaszthatjuk a lehetséges helyzeteket, amelyek persze bizonyos határok közt mozognak. Hosszas intenzitás számítások segítségével meghatároztuk azokat a koordinátákat, amelyek a legjobb egyezést adták a gondosan becsült, talált reflexióintenzitásokkal. Az illeszkedés ebben a kristályban igen szoros, amit már az elemi test



1. ábra.

térfogatából is látunk, mert a 12 F és az ugyancsak nagy 6 Na iónt összefoglalva, egyre-egyre csak $13\cdot28 \text{ \AA}^3$ térfogat esik.

Számításaink végeredménye az, hogy a 4 Na , továbbá a 12 F ión általános pozíciókban foglal helyet és az iónkoordináták a következők:

$$\begin{array}{ll} 2 \text{ Al } 000; & 4 F_{\text{I}} (0\cdot065, 0\cdot06, 0\cdot22); \\ 2 \text{ Na}_{\text{I}} 0, 0, 0\cdot50; & 4 F_{\text{II}} (-0\cdot29, 0\cdot16, 0\cdot03); \\ 4 \text{ Na}_{\text{II}} (0\cdot50, -0\cdot55, 0\cdot24); & 4 F_{\text{III}} (0\cdot15, 0\cdot28, -0\cdot006). \end{array}$$

A talált szerkezet szerint a kryolith nátriumiónokból és komplex AlF_6 iónokból épül fel, utóbbiak majdnem szabályos

¹ Számításainkban a BRAGG és WEST által megadott empirikus szóróképességeket használtuk (5).

oktaédereket alkotnak, amelyek középpontjában foglal helyet az aluminium. Az $Al-F$ távolság 1.79, 1.82 és 1.83 Å, ami jó egyezésben van az eddig talált értékekkel; pl. kryolithionitban $Na_3Al_2Li_3F_{12}$, amely a szabályos rendszerben kristályosodik gránáttal azonos szerkezettel, az $Al-F$ távolság 1.80 Å (6). Az oktaédereken belül a fluoriónak távolságai egymástól 2.505, 2.56, 2.566 és 2.62 Å.

A szimmetriaközpontokban levő 2 Na iónt 6 F ión veszi körül majdnem szabályos oktaéder alakjában, az $Na-F$ távolságok itt 2.233, 2.233, 2.235, 2.235, 2.32 és 2.32 Å. Az általános helyzetben levő nátriumionokat hat fluorión veszi körül szabálytalan módon, távolságaik a nátriumióntól 2.21, 2.34, 2.35, 2.466, 2.47 és 2.68 Å. Két másik fluorión 2.78 és 2.88 Å távolságban található.

Megjegyezzük itt, hogy a MENZER által ajánlott szerkezet a távolságok szempontjából is hibás, mert pl. a $F-F$ távolságok azonos oktaéderben 2.24 és 3.3 Å, mindegyik teljesen kivülesik a lehetséges határokon (2.50—2.70 Å) egy $Na-F$ távolság pedig 2.06 Å, ami ugyancsak túl kicsi.

Szerkezetünket az 1. rajz mutatja, amelyen jól láthatók az AlF_6 oktaéderek. Az aluminiumionokat kis, fekete körök, a nátriumionokat középnagy, sraffozott körök és a fluorionokat nagy, üres körök ábrázolják.

Munkánk a Széchenyi-Társaság és a Rockefeller-Alap támogatásával készült.

Irodalom.

1. MENZER, Fortschr. Miner. 13, 56. (1929).
2. EWALD—HERMANN, Strukturbericht 1913—28. 793. o.
3. WYCKOFF, The Structure of Crystals II. ed. 308. o.
4. KRENNER, N. Jahrb. f. Miner. 1877, 504.
5. BRAGG, WEST, Z. f. Kristall. 69, 118. (1928.)
6. MENZER, u. o. 75, 265. (1930).

DIE STRUKTUR DES KRYOLITHS Na_3AlF_6 .

Von St. v. NÁRAY-SZABÓ und K. SASVÁRI.

Die von MENZER für Kryolith angegebene Struktur ist wegen der unzutreffenden Wahl der Raumgruppe falsch. Eine Neubestimmung ergab $a=5.46 \text{ \AA}$, $b=5.61 \text{ \AA}$, $c=7.80 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ 11'$, Raumgruppe $C_{2h}^5 - P2_1/n$, $d_{r\bar{o}} = 2.899$. Die Struktur besteht aus oktaederförmigen AlF_6 -Ionen und zwei Arten von Na -Ionen, Parameterwerte s. im ungarischen Text. Die berechneten und gefundenen Intensitäten zeigen gute Übereinstimmung (Tabelle 1.).

(Aus der Sitzung der III. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften vom 13. Dec. 1937.)