

A POLLUCIT, $CsAlSi_2O_6 \cdot xH_2O$, SZERKEZETE.

NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN-tól.

A ritka cézium egyetlen ásványa az Elba szigetén és egy amerikai lelőhelyen (Rumford, Maine, U. S. A.) található pollucit, amely 32—36% Cs_2O -t tartalmaz. Ennek a szilikátnak az összetételét régebben $H_2Cs_4Al_4Si_9O_{17}$ képlettel adták meg és ez a formula található az összes tankönyvekben is. GOSSNER és REINDL,¹ továbbá STRUNZ² röntgenográfiai vizsgálatokkal bebizonyították, hogy a pollucitban — éppúgy, mint sok más szilikátban — Si és Al izomorf módon helyettesíthetik egymást. Ennek figyelembevételével adódik a helyes $CsAlSi_2O_6$ összetétel, amelyhez még a változó mennyiségben jelenlevő víz is hozzájárul.

Az említett szerzők a pollucit kristályszerkezetét meghatározni nem tudták, csak a leucittal $KAlSi_2O_6$ és az analcittal $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$ való rokonságra mutatnak rá. Az analcit szerkezetét W. H. TAYLOR határozta meg³ és STRUNZ meg is kísérte ennek a szerkezetnek alapján a pollucitét is megállapítani, de csak annyit tudott kimutatni, hogy a pollucit szerkezete nem azonos a TAYLOR által megadott analcit-szerkezettel.

Kíváncosnak látszott a dolgok ilyen állása mellett a pollucit szerkezetét behatóbb vizsgálat tárgyává tenni. Erre a célra egy a dr. F. KRANTZ (Bonn) cégtől beszerzett, kb. 2 g súlyú átlátszó, bár hiányosan kiképződött kristályt használtam, amelyen azonban több lap kétségtelenül felismerhető volt és pedig a kocka (100)

¹ GOSSNER u. REINDL, Zbl. Mineral. 1932 330.

² STRUNZ, Z.: Kristallogr. (A) 95 1 (1936).

³ TAYLOR, W. H.: Z. Kristallogr. 74 1 (1930).

és a deltoid-huszonnégyes (211) lapjai. A pollucitot általában a szabályos rendszerbe sorolják, a ritka kristályok valóban szabályos formákat mutatnak, ú. m. (100), (110), (210) és (211), optikailag izotrópok. Egy a British Museumból származó Buckfield, Oxford Co., Maine, U. S. A. lelőhelyű töredékből készített 0.5 mm vastag parallel csiszolat optikai vizsgálatánál keresztezett nikolok közt az anizotrópia legcsekélyebb jelét sem találtam. A röntgenográfiai vizsgálat mégis azt bizonyítja, hogy a kristály csak pszeudoköbös szimmetriájú (l. alább).

STRUNZ porfelvétel alapján arra a következtetésre jutott, hogy a pollucit a szabályos rendszer holoéderes osztályának $O_h^{10} - Ia\bar{3}d$ tércsoportjához tartozik. Indexelt reflexióinak száma azonban csekély és ezek közt is számos egyidejűleg több reflexiót jelent, amelyek a porfelvételnél egymásra esnek és meg nem különböztethetők. Az elemi kocka élét $a=13.71 \text{ \AA}$ -nek találta.

Felvételeimhez az említett kristály kockalapját a (001) tengely körül 15° -kal oszcilláltam és 10 cm effektív átmérőjű hengeres filmen kapott reflexiókat BERNAL módszerével grafikusán indexeltem. A felvételekhez részben $Cu K\alpha$ -sugárzását, részben $Mo K\alpha$ -sugarait használtam, a kétféle sugárással kapott felvételek egymást jól kiegészítették. Az intenzitásokat gondos becslés útján határoztam meg. A kapott számos reflexió (l. Táblázat) alapján $a=13.74 \text{ \AA}$, ami STRUNZ fenti adatával a kísérleti hibák határán belül jól egyezik. Csak olyan reflexiók lépnek fel, amelyeknél $(h+k+l)$ páros; (hko) reflexiók csak $k=2n$ és $h=2n$, (hhl) reflexiók csak $(2h+l)=4n$ esetén jelennek meg. Ezek szerint a pollucit tércsoportja valóban O_h^{10} .

Ha már most ezen az alapon meg akarjuk határozni a pollucit szerkezetét, akkor először is az elemi testben található «molekulák» számát állapítjuk meg. Tekintettel arra, hogy a pollucit fajsúlya $2.90-3.03$, az elemi testben $16 CsAlSi_2O_6$ foglal helyet, ezenkívül még $4.0-6.6$ molekula víz is. Egyenlőre figyelmen kívül hagyva a vizet, 16 Cs, 16 Al, 32 Si és 96 O-íont kell az elemi cellában elhelyeznünk. Az O_h^{10} tércsoportban rendelkezésre álló helyzetek közt valóban található két 16-os és egy 32-s pozíció, így tehát látszólag egyszerű volna az elhelyezés kérdése. Itt azonban ugyanarra a nehézségre találunk, mint aminő az analcit szerkezetének a

megállapításánál mutatkozott: a 16-os és 32-s helyzetek mind a trigonális tengelyeken foglalnak helyet. Így tehát az összes pozitív ionok a trigonális tengelyekre kerülnének, amiáltal egymástól való átlagos távolságuk mindössze $1.5 \text{ \AA}$ Angström-egységet tenne ki. Ez nyilvánvalólag nem lehet igaz, mert hisz a Cs-ion ismert sugara $1.7 \text{ \AA}$, de egyébként is valószínűtlen volna a pozitív ionok ilyen különös elrendezése.

Itt tehát segítségül kell vennünk az analcittal való hasonlóságot, amely valóban nagyon szembeszökő. Megegyezik a kémiai képlet (a víztartalmat nem számítva), a tércsoport és az elemi test élhosszúsága, mely az analcitról $13.7 \text{ \AA}$.

TAYLOR az analcit szerkezetének meghatározásánál abból indult ki, hogy a szilikátokban Si és Al ionok izomorf módon helyettesíthetik egymást a SiO_4 és AlO_3 -tetraéderek méreteinek hasonlósága folytán. Természetesen a vegyértékek egyensúlyának fenntartása végett ugyanakkor a többi kationok száma is megfelelően változik. Az aluminiumion és a szilíciumion szóróképessége oly közel állanak egymáshoz, hogy a különbség még abszolút intenzitásmérésekkel sem mutatható ki. Így tehát jogosultnak látszik az az eljárás, hogy a 16 Al és a 32 Si-iont összefoglalva egy 48-as pozícióba helyezzük, miáltal a digonális tengelyekre kerülnek és így elegendő hely marad az összes ionok számára. — Ez az eljárás természetesen nem felel meg a szabályos O_h^{10} tércsoport követelményeinek, mert azonos ionok helyett különbözőket (bár nagyon hasonlókat) helyez egy összetartozó 48-as csoportba. Ezáltal a valódi szimmetria szabályos helyett már csak tetragonális lesz, azonban az eltérés a Si és Al ionok hasonlósága miatt oly csekély, hogy ki nem mutatható. Az oxigénionok megfelelő elhelyezésével egy Si-Al-O-tetraéderekből álló összefüggő térbeli váz keletkezik, amelynek hézagaiban kell a nátriumionoknak és a vízmolekuláknak elhelyezkedni. TAYLOR a nátriumionokat egy 24-es pozícióba helyezi és azt állítja, hogy ennek a pozíciónak csak $\frac{2}{3}$ -része van betöltve; tetragonális szimmetria esetén erre megvan a lehetőség. Hogy azonban ez az állítás csakugyan megfelel-e a valóságnak, azzal alább fogok foglalkozni.

STRUNZ ezek után a TAYLOR-féle szerkezet szerint kiszámította

több reflexió intenzitását — a nátriumionok helyébe a céziumokat téve — és így néhány esetben jó egyezést, több reflexiónál azonban igen nagy különbségeket kapott. Így tehát bizonyos, hogy a pollucit szerkezete nem lehet azonos az analcitnak TAYLOR által megadott szerkezetével.

Kutatásaim során az egyes kristályról kapott számos reflexió módot nyújtott a kérdés alaposabb megvizsgálására. Miután a pollucit és az analcit szerkezete közt az ismertetett analógiák alapján feltétlenül nagy hasonlóságnak kell fennállani, megkíséreltem a TAYLOR-féle analcit-szerkezetet olyképpen módosítani, hogy a szerkezet vázát megtartva a Cs-ionok és a vízmolekulák helyzetét változtassam. A szerkezet pszeudoköbös karakterét figyelembe véve, az O_h^{10} tércsoport strukturfaktorával végezhetjük a számításokat; a strukturfaktor általános alakja (I. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstruktur) a következő módon egyszerűsíthető (x, y, z a ponthelyzet koordinátái):

1a) Ha $h+k+l=4n$, melyek közül l páros, akkor ha h és k is páros,

$$A=16 [(\cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz + \\ + \cos 2\pi lx \cos 2\pi hy \cos 2\pi kz + \\ + \cos 2\pi kx \cos 2\pi ly \cos 2\pi hz) + \\ + (\cos 2\pi kx \cos 2\pi hy \cos 2\pi lz + \\ + \cos 2\pi hx \cos 2\pi ly \cos 2\pi kz + \\ + \cos 2\pi lx \cos 2\pi ky \cos 2\pi hz)] = 16 (C+D)$$

1b) Ha $h+k+l=4n$ és h és k páratlanok, akkor

$$A=-16 [(\cos 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz + \\ + \sin 2\pi lx \cos 2\pi hy \sin 2\pi kz + \\ + \sin 2\pi kx \sin 2\pi ly \cos 2\pi hz) + \\ + (\cos 2\pi kx \sin 2\pi hy \sin 2\pi lz + \\ + \sin 2\pi hx \sin 2\pi ly \cos 2\pi kz + \\ + \sin 2\pi lx \cos 2\pi ky \sin 2\pi hz)] = -16 (E+F)$$

2a) Ha $h+k+l=4n+2$ és mind a három index páros, akkor

$$A = 16 (C-D)$$

2b) Ha $h+k+l=4n+2$ és h és k páratlanok, akkor

$$A = -(E-F).$$

Ezek a kifejezések a speciális helyzetekre vonatkozólag még tovább is egyszerűsíthetők.

Mínthogy a TAYLOR-féle analcit-szerkezet szilárd vázát alkotó $Si-Al-O$ -tetraéderek elhelyezése a valóságnak kétségtelenül megfelelő, amint ezt az analcit reflexióintenzitásainak jól egyező megfigyelt és számított értékei bizonyítják és ezenfelül térbelileg is kielégíti az ionvegyületek ismert követelményeit, a szerkezetnek ezt a részét a pollucitnál is azonosnak tekintettem és megkíséréltem a Cs -ionokat és a vízmolekulákat különböző más, az O_h^{10} tércsoportban lehetséges pozíciókba helyezve az így számítható intenzitásokat a találtakkal összehasonlítani. — A Cs -ionokat a 16-os $(b) \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}$ stb. pozícióba helyezve az így számított intenzitások a találtakkal kitűnően egyeznek, mint ezt az 1. Táblázatból mintegy 70 reflexióra összeállítva láthatjuk. Ezzel tehát a pollucit szerkezete kétségtelenül bebizonyosodott.

Az ionok koordinátái az O_h^{10} tércsoport szerint

$$16 Cs: (b) \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \text{ stb.};$$

$$48 (Si, Al): (y) x, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{8} \text{ stb.}, \quad x = 0.661;$$

$$96 O: (h) xyz \text{ stb.}, \quad x = 0.111, \quad y = 0.181, \quad z = 0.722.$$

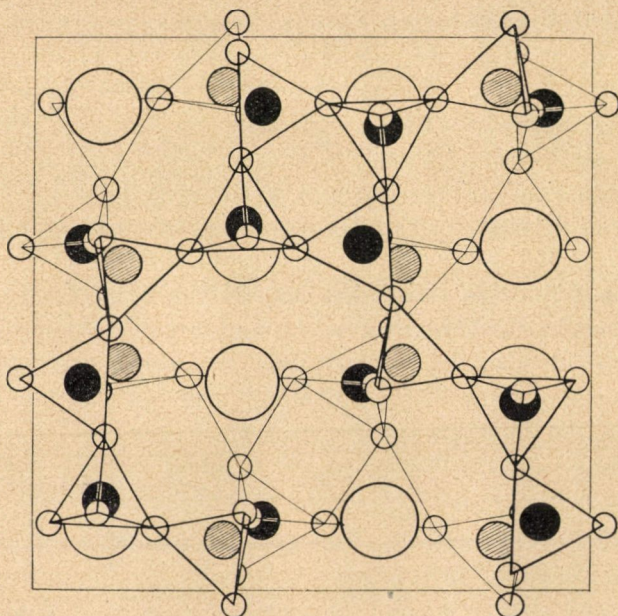
Mínthogy azonban a kristály valójában csak tetragonális, az O_h^{10} tércentrált tetragonális alcsoportja, a D_{4h}^{20} tércsoport felel meg a valódi szimmetriának. Ezen az alapon készült az 1. rajz. Ebben a 32 Si egy csoportba és a 16 Al ugyancsak egy csoportba kerülnek; így Si_4O_{12} összetételű négyes tetraédercsoportok keletkeznek, amelyeket AlO_4 tetraéderek tartanak össze olymódon, hogy két oxigénjük közös egy-egy szilíciumhoz tartozó oxigénnel. A 96 oxigén ugyancsak három általános helyzetű csoportot képez. Megjegyzendő, hogy az Internationale Tabellen z. Bestimmung v. Kristallstrukturen elfogadott konvenciója szerint a D_{4h}^{20} tércsoport kezdőpontja nem szimmetriaközpontban van; ezért a koordinátákat úgy kell transzformálni, hogy az x -koordináták változatlanok maradnak, a köbös y -koordinátákból $\frac{1}{2}$ -et, a köbös z -koordináták-

1. táblázat.

A pollucit reflexióintenzitásainak számított ($F^2\theta 10^{-4}$) és becsült Int_b értékei.*

hkl	$\sin \theta$	θ	F	$F^2\theta 10^{-4}$	Int_b	hkl	$\sin \theta$	θ	F	$F^2\theta 10^{-4}$	Int_b
112	0.138	7.2	-117	10.1	4	192	521	1.3	-112	1.6	2
220	160	6.1	-57	2.0	3	556	521	1.3	257	8.6	4
132	210	4.5	-330	49.0	12	176	521	1.3	-277	10.0	6
400	224	4.2	-1386	581	20	664	527	1.3	87	0.99	3
420	252	3.7	66	1.6	3	574	534	1.3	-79	0.81	1
332	263	3.4	570	105	15	158	534	1.3	-31	0.12	0
224	276	3.3	45	0.67	2	392	545	1.3	136	2.4	2
134	286	3.0	-99	2.9	4-5	376	545	1.3	366	17.4	8
152	308	2.8	223	14.2	5	448	551	1.2	457	25	9
140	320	2.8	843	198	20	358	558	1.2	-59	0.42	1-2
352	347	2.4	-342	28	6	194	558	1.2	-37	0.16	1
116	347	2.4	143	4.9	4	860	564	1.2	153	2.8	4
620	358	2.3	84	1.6	3	1, 1, 10	567	1.2	-388	18.1	9
154	365	2.2	31	0.21	1-2	772	567	1.2	485	28.2	10
136	382	2.1	276	16	6	1020	576	1.1	-58	0.37	1-2
444	391	2.1	-489	50.3	12	1, 3, 10	591	1.1	-381	16.0	9
354	397	2.0	44	0.39	1	1040	608	1.0	-111	1.23	2
640	405	2.0	138	3.8	5	3, 3, 10	610	1.0	396	15.7	8
336	413	1.9	-428	34.8	12	880	637	1.0	546	29.8	10
552	413	1.9	-298	16.9	6	776	654	1.0	-364	13.2	9
172	413	1.9	322	19.7	8	1, 5, 10	634	1.0	396	15.7	8
246	422	1.9	-67	0.85	1-2	3, 5, 10	654	1.0	338	11.4	8
372	443	1.75	-502	44.1	12	1060	656	1.0	78	0.61	2
156	443	1.75	-148	3.84	4	1200	676	1.0	-550	30.2	7
800	449	1.7	904	139	20	884	676	1.0	-481	23.1	10
174	456	1.7	119	2.41	4	1220	685	1.0	94	0.89	2
820	465	1.7	-75	0.96	4	5510	691	1.0	420	17.6	10
356	472	1.6	260	10.8	4	2212	697	1.0	26	0.06	1
660	481	1.6	-110	1.94	3-4	1240	713	1.0	444	19.7	6
228	481	1.6	-36	0.21	1-2	1080	722	1.0	109	1.18	3
138	485	1.5	114	1.95	3-4	4412	750	1.0	-372	13.8	6
374	485	1.5	-42	0.26	1	1260	757	1.0	-161	2.58	4
572	499	1.45	-363	19.2	8	1, 1, 14	791	1.1	290	9.2	7
840	504	1.45	-659	63	12	10100	797	1.1	-62	0.42	2
248	513	1.4	40	0.22	2	3, 3, 14	826	1.2	-296	10.5	5

A tükrözési szögek $\text{Cu } K\alpha$ sugárzásra vonatkoznak; $\theta = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}$



1. rajz.

ból pedig $\frac{2}{3}$ -ot le kell vonni, hogy a tetragonális koordinátákat megkapjuk. A végleges koordináták a I_{20h} tércsoportban tehát

16 Cs: (f)	$x, x, \frac{1}{2},$	$x = 0.125;$		
16 Al: (f)		$x = 0.339;$		
32 Si: (g)	$x, y, z;$	$x = 0.125,$	$y = 0.411,$	$z = 0.224;$
32 O I (g)		$x = 0.119,$	$y = 0.111,$	$z = 0.653;$
32 O II (g)		$x = 0.131,$	$y = 0.472,$	$z = 0.736;$
32 O III (g)		$x = 0.278,$	$y = 0.139,$	$z = 0.756.$

Az elemi testben levő víz kötése azonban laza és az egyszer eltávolított vizet a pollucit pora nem abszorbeálja újra, holott szerkezetében változás a porfelvétel tanúsága szerint nem történt (STRUNZ, loc. cit.). Ezt a vízmennyiséget az intenzitásoknál számításba venni azonban viszonylagosan csekély szóróképesége miatt alig lehet. Megjegyzendő még az is, hogy a tetragonális szerkezetben csekély paraméter-módosítással elérhető az, hogy az Al-O távolság kissé nagyobb legyen a Si-O távolságnál,

mely a köbös szerkezetben azonos. Az ilyen csekély paraméter-változás azonban a számított F -értékekben sem okozna jelentékeny változást és így kísérletileg nem volna ellenőrizhető, ezért a pszeudoköbös koordináták tetragonális rendszerben lehetséges módosításától eltekintettem.

Miután a pollucit szerkezete a számított és talált intenzitások jó egyezése folytán biztosítottnak látszik, felmerül az a kérdés, hogy vajjon tényleg különbözik-e a pollucitban és az analcitban az alkálifém-iónok és a vízmolekulák elhelyeződése. Meg kell tehát vizsgálni azokat az érveket, amelyeknek alapján TAYLOR a 16 Na-iónot és a 16 vízmolekulát az általa megadott helyekre tette. A nátriumionok és a vízmolekulák szóróképessége ugyanis kevésbé különbözik, úgyhogy ennek alapján nem is lehetett volna a kérdést szabatosan eldönteni. TAYLOR a nátriumionok számára a (b) pozíciót azért nem tartja megfelelőnek, mert ekkor távolságuk az őket körülvevő 12 oxigéniontól $3.50 \text{ \AA}$ volna, holott az ionok «sugarainak» összege ennél lényegesen kisebb, mert 6-os koordinációban GOLDSCHMID szerint $2.30 \text{ \AA}$. Itt azonban nem 6-os, hanem 12-s koordinációval van dolgunk és ilyen esetben a távolságok lényegesen nagyobbak is lehetnek; így pl. az α carnegieitben $(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)$ mely ugyancsak pszeudoköbös, a Na-iónok átlagos távolsága az őket körülvevő 12 O-ióntól $3.06 \text{ \AA}$.¹ Másik érve TAYLORNak az, hogy az analcitból tömény AgNO_3 oldattal való hevítés útján előállítható ezüst-analcit, amelyben a nátrium ezüsttel van kicserélve, az ő általa javasolt szerkezetnek megfelelő reflexióintenzitásokat mutat. Ehhez meg kell jegyezni azt, hogy itt csak porfelvétel lehetséges, amely aránylag kevés felhasználható reflexiót mutat (20 vonal) és ezek közt is van 6—8, amely nem jól egyezik a számított intenzitással. Azonban sokkal súlyosabb kifogás az, hogy semmivel sem bizonyítható, hogy az ezüst a komplikált rácsban csakugyan pontosan a nátrium helyét foglalja el, mikor különböző elhelyezkedési lehetőségek állanak rendelkezésére. Ami pedig TAYLORNak víztelenített analcitról készített felvételét illeti, a felhasznált 21 reflexiónál észlelhető csekély intenzitás-változás

¹ Z. f. Kristallographie. Strukturbericht 2, 1928—32. 158. o.

megint nem elegendő ahhoz, hogy biztos következtetést vonjunk le belőle a vízmolekulák pozíciójára nézve. Így tehát az analcitra nézve is teljesen fennáll az a lehetőség, hogy benn a Na -ionok és a vízmolekulák helyzete TAYLOR szerkezetéhez képest fel van cserélve. Az alábbi kis táblázat mutatja, hogy az új, pollucithoz hasonló szerkezettel éppoly jól egyező intenzitásokat kapunk, mint TAYLOR szerkezetével:

hkl	F Taylor	F új	Int Taylor	hkl	F Taylor	F új	Int Taylor
112	174	16 9	5—6	136	—51	—17	1
220	—105	—97	4	444	—29	—29	1
132	45	21	1	354	44	44	1
400	—692	—732	10	640	212	186	4
420	—26	—4	0	336	—183	—191	3—4
332	299	305	6	552	—53	—61	0
224	90	76	3	172	77	85	1—2
134	—99	—99	3	246	—31	—41	1
152	—124	—94	3	372	—192	—228	4
440	191	239	4	156	162	126	2—3
352	—79	—85	2	800	458	458	8
116	—111	—105	3	174	119	119	3
620	44	57	1—2	820	—75	—75	3
154	31	31	1	660	143	—129	3

A többi reflexióknál a különbség még csekélyebb lesz. — Ezek szerint tehát az analcit szerkezete éppúgy lehet a pollucithoz teljesen hasonló, mint ettől eltérő és a TAYLOR-félével azonos. Van azonban egy érdekes kísérleti tapasztalat, mely a pollucithoz hasonló szerkezetet támogatja. Az analcit sokszor mutat «optikai anomáliát» vagyis pseudoköbös alakja ellenére kettős törést. A csiszolatok ilyenkor több szektorra bomlanak a polárizált fényben. Vízgőzben való hevítés ezt az anomáliát eltünteti és a kristály teljesen izotróppá válik. Ezt úgy magyarázhatjuk, hogy az optikai anomáliát az okozza, hogy a víz egy 24-es helyzetet csak részben

tölt ki az ilyen kettősen törő analcitkristályban. Ha vízgőzben hevítjük a kristályt, akkor a hiányzó vízmennyiséget felveszi és ezáltal rácsszerkezete már csak a *Si* és *Al* ionok közti különbség következtében tér el a valóban köbös szerkezettől, ez azonban oly csekély különbség, hogy az optikai úton ki nem mutatható.

A megadott pollucit-szerkezetben a *Cs* távolsága 12 *O*-tól 3·50 Å, a *Si-O* (ill. *Al-O*) távolság 1·60—1·63 Å, az *O—O* távolságok 2·60—2·62 Å közt mozognak, ami az ismert iónátmérőkkel jó egyezésben van.

PÓCZA JENŐ és SASVÁRI KÁLMÁN uraknak segítségéért e helyen is köszönetemet fejezem ki. Hálás köszönettel tartozom a Széchenyi Tudományos Társaságnak, a Rockefeller-Alapnak és a szegedi Természettudományi Kutatási Bizottságnak munkám anyagi támogatásáért.

(A M. Tud. Akadémia III. osztályának 1938. ápr. 11-én tartott üléséből.)

DIE STRUKTUR DES POLLUCITS $CsAlSi_2O_6 \cdot xH_2O$.

Von ST. v. NÁRAY-SZABÓ.

Pollucit kristallisiert pseudokubisch in der Raumgruppe C_{4h}^{10} mit $a=13.74$ Å. Die Struktur wurde an einem Einkristall von Elba durch Schwenkaufnahmen untersucht. Es ergab sich ein räumliches *Si-Al-O*-Gerüst ebenso wie im Analcit nach TAYLOR, doch nehmen im Pollucit die *Cs*-Ionen die Stellen $(b) \frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$ ein. Koordinaten s. im ungarischen Text. Etwa 70 beobachtete Reflexionsintensitäten stimmen mit den berechneten gut überein. — Es werden verschiedene Gründe dafür angegeben, dass Analcit die gleiche Struktur (auch betreffend der Lagen der Natriumionen) wie Pollucit hat.

(Aus der Sitzung der III. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften vom 11. Apr. 1938.)