

AZ APOPHYLLIT, $\text{Ca}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2 \cdot \text{KF} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, SZERKEZETE.

NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN és WILLIAM H. TAYLOR-tól.

A szilikátok szerkezetének W. L. BRAGG manchesteri laboratóriumában 1926-ban megkezdett kutatása rövid néhány év alatt oly eredményeket ért el, hogy lehetővé vált az eddig tisztán empirikus szilikátrendszerek helyett immár teljesen következetes és szabatos rendszert felállítani, mely a szilikátok kristályszerkezetén alapul.¹

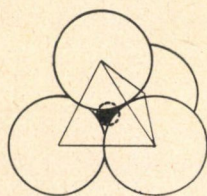
Kristályok szerkezetének a meghatározása — amely végeredményben a kémiai vegyület *térbeli* szerkezeti képletének a teljes felderítésére vezet — több lépésben történik. Ezek közül az első, az elemi test és a benne foglalt molekulák számának a meghatározása és a második, a tércsoport (Raumgruppe) vagyis a szimmetriaelemek összességének a megállapítása mindig elvégezhető, ha jó kristályok állanak rendelkezésre. A kémikust és fizikust leginkább érdeklő harmadik lépés, az elemi testben foglalt atomok vagy ionok viszonylagos helyzetének megállapítása és kimérése azonban már sokkal bonyolultabb feladat, mely csak bizonyos egyszerűbb esetekben oldható meg tisztán a röntgensugarak segítségével. Ezért igen nagy szükség van arra, hogy egyéb adatokkal is rendelkezünk, amelyek az általában végtelen sok szerkezeti lehetőség számát annyira csökkentésék, hogy a belőlük számítható reflexió-intenzitásokat a kísérleti adatokkal összehasonlíthassuk.

¹ W. L. BRAGG, Zeitsch. f. Kristallogr. **74**. 237 (1930). — ST. V. NÁRAY-SZABÓ, Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 9. 356 (1930).

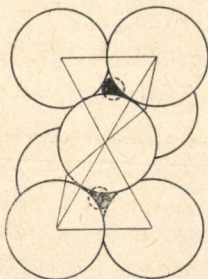
Két ilyen segédeszközzel rendelkezünk: egyik a (gömbalakúnak tekinthető) ionok átmérője, mely nagyszámú meghatározás tanúsága szerint azonos típusú kristályokban közelítőleg állandó, a másik az ionok egymás körül való csoportosulásának a módja, az ú. n. koordináció.

A szilikátokban a nagy átmérőjű oxigénionok ($d=2.6 \text{ \AA}$) mindig úgy helyezkednek el a kis átmérőjű Si^{4+} ionok körül, hogy középpontjaik közelítőleg szabályos tetraédert alkotnak, amelynek súlypontjában a Si^{4+} foglal helyet. Az elrendeződés alapelve mindig ez, akkor is, ha a Si^{4+} és az O^{2-} arány a kristályban különbözik 1:4-től. Ha a $\text{Si}:\text{O}$ arány 1:4, a tetraéderek függetlenek egymástól (1. rajz). Abban az esetben, ha a $\text{Si}:\text{O}$ arány kisebb, mint 1:4, a tetraéderek egy vagy több oxigénje egyidejűleg két tetraéderhez tartozik. Két (SiO_4) tetraéder egyesüléséből keletkezik az $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ ion (2. rajz) és így tovább.

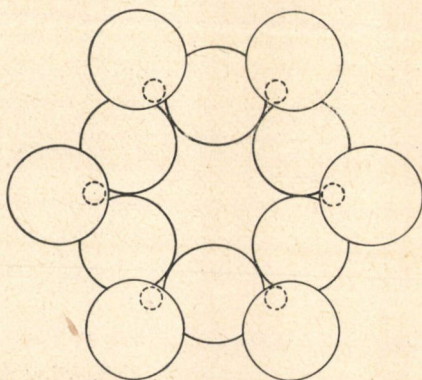
Az egyesülés folytatása zárt csoportokra vezethet, mint például a beryllben $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ előforduló $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ hat-



1. ábra.
(SiO_4) tetraeder.



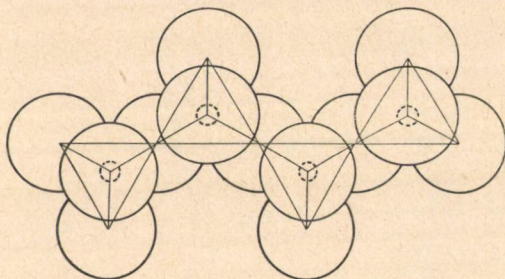
2. ábra. (Si_2O_7) csoport.



3. ábra. (Si_6O_{18}) gyűrű.

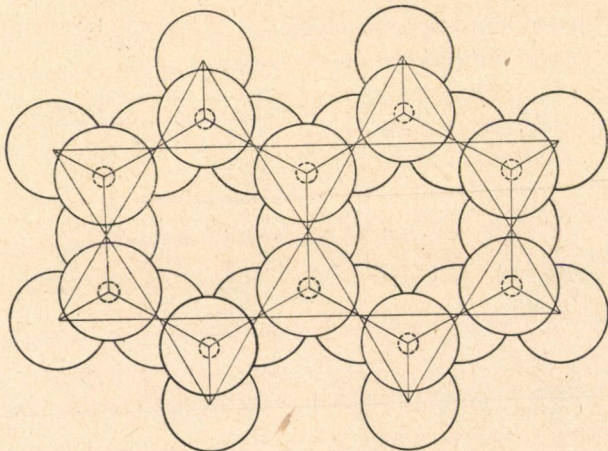
szöges gyűrű (3. rajz), de ismétlődhetik végtelen sokszor is egy, két vagy három dimenzióban. Az első esetben $\text{Si}-\text{O}$ -láncok állanak elő, melyeknek bruttó összetétele (SiO_3) (4. rajz). A láncok

oldalán levő oxigénionok, amelyek még nem tartoznak egyidejűleg két tetraéderhez, lehetővé teszik a láncok párhuzamos összekapcsolódását. Két lánc összeforrásából $(Si_4O_{11})_\infty$ összetételű



4. ábra. $(SiO_3)_\infty$ lánc.

kettős láncok keletkeznek (5. rajz), ha pedig ez az összekapcsolódás végtelen sokszor ismétlődik, $(Si_4O_{11})_\infty$ bruttó összetételű $Si-O$ -síkok (rétegek) jönnek létre (6. rajz). Végül pedig ezek a síkok még fennmaradó «szabad» oxigénjeikkel párhuzamosan



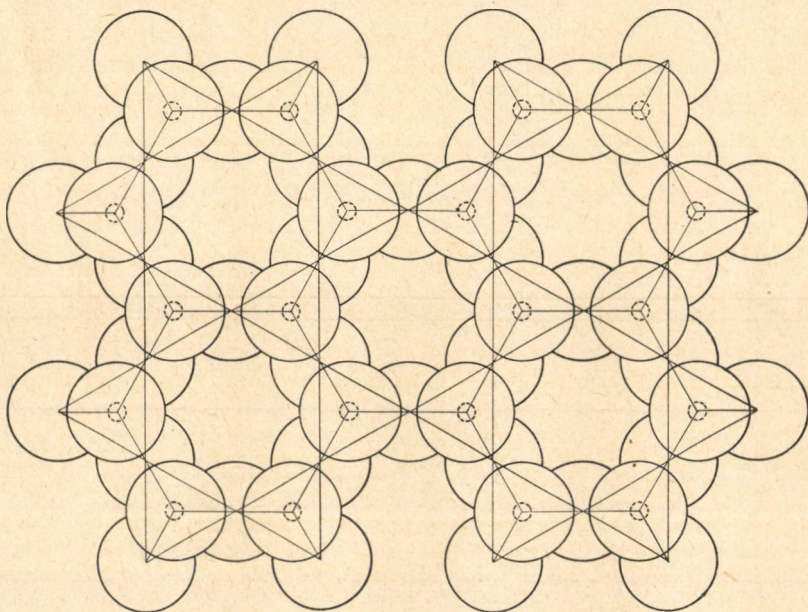
5. ábra. $(Si_4O_{11})_\infty$ lánc.

összekapcsolódva háromdimenziós $Si-O$ -hálózattá egyesülhetnek, amelynek bruttó összetétele (SiO_2) .

Mindezek az esetek megtalálhatók a természetes szilikátok közt; így (SiO_3) összetételű láncok a pyroxenekben (Si_4O_{11})

kettős láncok az amphibolokban, (Si_4O_{10}) síkok bizonyos csillám-fajtákban, (SiO_2) térbeli hálózat a szilíciumdioxid különböző kristályformáiban.

Az apophyllit vizsgálatára az indított bennünket, hogy ásványtani szempontból érdekes sajátságai vannak, amelyek részben a zeolitokra emlékeztetnek, részben azonban határozottan



6. ábra. $(Si_4O_{10})_{\infty}$ sík.

eltérnek ezektől. Ezeknek a tulajdonságoknak a magyarázatát reméltük a szerkezet meghatározásától, egyszersmind a természetes szilikátrendszer további példán való igazolását.

Kémiai összetétele DOELTER,¹ továbbá GOSSNER és KRAUS² szerint $KF.4[Si_2O_5H_2.CaO_2H_2]$; a fluor kis részben OH -val helyettesíthető.

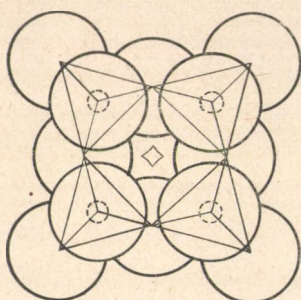
Minthogy hevítéssel víz távolítható el az apophyllitból, a képletet így is írhatjuk: $Ca_4(Si_4O_{10})_2.KF.8H_2O$, tehát a $Si:O$

¹ DOELTER, Handb. d. Mineralchemie, Bd. II, 3. Teil.

² GOSSNER u. KRAUS, Zeitschr. f. Kristallogr. 68. 595. 1928.

arány olyan, hogy a $Si-O$ -síkok összetételének felel meg. Ennek az egyszerű ténynek a felismerése vezetett a szerkezet alapelveinek a megmagyarázására. A $Si-O$ -síkok jelenlétére vonatkozó feltevést megerősítette az apophyllit kitűnő hasadása a bázislap, (001), szerint; az egyes síkokon belül a kohézió sokkal nagyobb, mint a párhuzamos síkok között, amelyek tehát könnyen elválhatnak egymástól.

Ilyen $Si-O$ -síkokat találtak a csillámokban (muscovit) PAULING,¹ továbbá JACKSON és WEST² hat-hat tetraéder kapcsolódásából keletkezett hatszöges gyűrűkkel.



7. ábra. Négy (SiO_4) tetraéder kapcsolódása tetragonális tengely körül.

A Si egy része alumíniummal helyettesíthető a csillámokban, az apophyllitben azonban nem. Az egyetlen mód a SiO_4 tetraéderek olymódon való kapcsolódására, hogy (Si_4O_{10}) összetételű és az apophyllit szimmetriájának megfelelő, tetragonális tengelyekkel bíró síkok keletkezzenek, négyes és nyolcas gyűrűk váltakozó kapcsolódásával lehetséges (7. rajz). Ennek a hálózatnak az elemi darabja pontosan beleillik az apophyllit kísér-

letileg meghatározott elemi testébe, ami arra mutat, hogy kiindulási feltevésünk helyes volt.

Elemi test és tércsoport.

GOSSNER és KRAUS³ szerint a tetragonális elemi test méretei $a=12.73 \text{ \AA}$, $c=15.84 \text{ \AA}$ és a tércsoport D_{4h}^{12} .

Étetési kísérletek és LAUE-diagrammok tanúsága szerint az apophyllit nem mutat eltérést a holoéderes szimmetriától, tehát a D_{4h} kristályosztályba tartozik.

A tércsoport és az elemi test meghatározásánál azonban

¹ L. PAULING, Proc. Nat. Acad. Sci 16, 123 (1930).

² W. W. JACKSON and J. WEST, Zeitschr. f. Kristallogr. 76 (1930).

³ loc. cit.

Gossner és Kraus a $[110]$ körül való forgatásnál a várható rácsperiódusnak csak a felét kapták. Szerintük a rács a tengelye összeesik a kristallográfusok által a tengelynek választott iránnyal $[100]$. Ezt a véleményüket arra alapítják, hogy néhány gyenge reflexió indexe csak ebben az esetben felel meg az általuk választott tércsoport követelményeinek.

Vizsgálataink kiderítették, hogy az idézett szerzők hibásan indexeltek több reflexiót. Ennek következtében helytelenül határozták meg a tércsoportot, sőt az elemi testet is ezért kellett a helyesnél nagyobbra választaniok. A kristályrács a tengelye a valóságban a kristallografiai $[110]$ tengellyel esik össze és az elemi test méretei $a = 9.00 \text{ \AA}$, $c = 15.8 \text{ \AA}$; a benne foglalt $Kf \cdot Ca_4Si_6O_{18} \cdot 8H_2O$ összetételű «molekulák» száma 2.

A reflexiók indexeit meghatározva és összeállítva azt látjuk, hogy hiányzanak az $\{Okl\}$ típusúak, ha $(h+k)$ páratlan és a $\{hhl\}$ típusúak, ha 1 páratlan. Ebből következik, hogy a tércsoport D_{4h}^6 .

A tércsoport szimmetriaelemei a következők:

Szimmetriaközéppontok: I 000 , $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. II $00\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$.

III $0\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}00$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.

Négyfogású forgástengelyek: $[001]_{00}$, $[001]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$.

Kétfogású forgástengelyek: $[001]_{\frac{1}{2}0}$, $[001]_{0\frac{1}{2}}$; $[110]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, $[\bar{1}\bar{1}0]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$,
 $[110]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, $[\bar{1}\bar{1}0]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$.

Kétfogású csavartengelyek: $[010]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, $[010]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, $[010]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, $[010]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$,
 $[100]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, $[100]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, $[100]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, $[100]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$.

Tükörsíkok : $(001)_0$, $(001)_{\frac{1}{2}}$.

Csúszósíkok¹: $(100)_{\frac{1}{2}}$, $(100)_{\frac{1}{2}}$, $(010)_{\frac{1}{2}}$, $(010)_{\frac{1}{2}}$, $(110)_0$, $(110)_{\frac{1}{2}}$, $(\bar{1}\bar{1}0)_0$,
 $(\bar{1}\bar{1}0)_{\frac{1}{2}}$.

A tércsoportban lehetséges ponthelyzetek:

2-számú I 000 , $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; II $00\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$.

4-számúak I $0\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}00$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; II $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.

III $00u$; $00\bar{u}$: $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $u + \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} - u$.

¹ Gleitflächen.

8-számúak:

- I: $\pm (\frac{1}{2}, 0, v)$; $\pm (0, \frac{1}{2}, v)$; $\pm (0, \frac{1}{2}, v + \frac{1}{2})$; $\pm (\frac{1}{2}, 0, v + \frac{1}{2})$.
 II: $\pm (w, \frac{1}{2} - w, \frac{1}{4})$; $\pm (\frac{1}{2} - w, \bar{w}, \frac{1}{4})$; $\pm (\frac{1}{2} - w, \bar{w}, \frac{3}{4})$;
 $\pm (u, \frac{1}{2} - w, \frac{3}{4})$.
 III: $\pm (m, n, 0)$; $\pm (n, \bar{n}, 0)$; $\pm (\frac{1}{2} - m, n + \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$;
 $\pm (\frac{1}{2} - n, \frac{\bar{2}}{2} - m, \frac{1}{2})$.

16-számúak (általános helyzet):

$$\begin{aligned} & \pm (xyz); \pm (y\bar{x}z); \pm (\bar{x}yz); \pm (\bar{y}xz); \\ & \pm (\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, 2 + \frac{1}{2}); \pm (\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, 2 + \frac{1}{2}); \\ & \pm (x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, 2 + \frac{1}{2}); \pm (y + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, 2 + \frac{1}{2}). \end{aligned}$$

Az általános helyzetben levő 16-számú pontcsoport szerkezeti amplitudója

$$F_g = 8F_a \cos l\theta_3 [\cos h\theta_1 \cos k\theta_2 + \cos h\theta_2 \cos k\theta_1],$$

ha $(h+k+l)$ páros, vagy

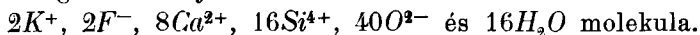
$$F_g = -8F_a \cos l\theta_3 [\sin h\theta_1 \sin k\theta_2 - \sin h\theta_2 \sin k\theta_1],$$

ha $(h+k+l)$ páratlan, ahol F_a az egyes ion szóróképessége a megfelelő tükrözési szög alatt, $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ a szögkoordináták, vagyis

$$\theta_1 = \frac{x}{a} \cdot 2\pi, \quad \theta_2 = \frac{y}{a} \cdot 2\pi, \quad \theta_3 = \frac{z}{c} \cdot 2\pi.$$

A szerkezet meghatározása.

A fent részletezett szimmetriájú elemi testben a következő ionok foglalnak helyet:



Ezeket olymódon kell elhelyezni, hogy a szimmetriának megfelelő eloszlást kapjunk, amely egyszersmind a mért, illetőleg becsült intenzitásokat is megadja.

A fotografikus felvételekről becsült intenzitásoknál sokkal értékesebb adatokat szolgáltatnak a W. L. BRAGG és J. WEST¹ szerint ionizációs spektrométerrel mérhető abszolút intenzitások. Az eljárás elméleti és kísérleti leírását l. az idézett szerzőknél.

¹ W. L. BRAGG and J. WEST, Zeitschr. f. Kristallogr. 69, 118 (1928).

Abszolút intenzitások jelenleg még csak nagy és jó kristályokon mérhetők. A szépen kristályosodó apophyllitből dr. JACKSON, a Manchester Museum ásványtani osztályának őre, volt szíves megfelelő anyaggal ellátni bennünket. Megmértük az abszolút intenzitásokat a (001), (101) és (110) síkok reflexióin igen magas rendszámokig, aminek a koordináták szabatosabb meghatározásának szempontjából van nagy jelentősége. Felhasználtuk ezek mellett az oszcillációs diagrammokról visualisan becsült nagyszámú intenzitási adatot. Az abszolút intenzitási adatokat az I. tábla, a relatív (becsült) intenzitási adatokat a II. tábla foglalja magában.

Az elemi testben levő ionok elhelyezésénél a szimmetria követelményeinek megfelelően a $2K^+$ iont és a $2F^-$ iont 2-számú ponthelyezetekbe kell kerülniök. Minthogy tércsoportunkban a fentebbi felsorolás szerint csak kétféle ilyen helyzet van, a K és F ionok helyzete máris meg van határozva. Ezek a helyzetek a $9.00 \text{ \AA}$ élhosszúságú (001) tükörsíkok sarkaiban, illetőleg közép-pontjában vannak, tehát a $K-F$ távolság $\frac{\sqrt{2}}{2} \times 9.00 \text{ \AA}$; vagyis $6.36 \text{ \AA}$. Érintkező K és F ionok egymástól való távolsága csak $2.6 \text{ \AA}$ lévén, az apophyllitben a K és az F nem érintkezhetnek egymással, tehát a vegyi képletben írt KF nem jelenti azt, hogy a KF molekulavegyületéről van szó.

A $Si-O$ ionok csoportosulásáról már nagy valószínűséggel megállapítottuk, hogy $Si-O$ -síkokat kell alkotniok, amelyek tetragonalis szimmetriájúak. Az egyes SiO_4 tetraéderek három-három oxigénje egyidejűleg két tetraéderhez tartozik. Ezeket a követelményeket a tércsoport szimmetriájával egybevetve, arra az eredményre jutunk, hogy 1. a Si ionok nem lehetnek szimmetriaközéppontokban, sem pedig négyfogású tengely nem mehet át rajtuk, mert a körülöttük levő négy oxigénion tetraédert alkot. Minthogy pedig a tetraéderek három-három oxigénje közös, kétfogású tengely sem mehet a Si ionon át. A $Si-O$ -síkok a c -tengelyre merőlegesek, vagyis párhuzamosak a tükörsíkokkal. Ezért a tetraéderek egyik lapja is párhuzamos lesz a tükörsíkokkal, de ilyen szimmetriasíkja magának a tetraédernek nincs, tehát a Si sem fekszik a kristályrács tükörsíkján. Így

I. Tábla.

Mért és számított F-értékek összehasonlítása.

Indexek	Sin θ	F mért	F szám.
002	0·045	0	—10
004	0·090	160	150
006	0·134	0	—1
008	0·179	0	27
0010	0·224	275	309
0012	0·269	140	131
0014	0·314	nyom	15
0016	0·358	70	95
0018	0·403	nyom	2
0020	0·448	85	98
0022	0·493	90	100
0024	0·537	0	7
110	0·056	?	57
220	0·112	130	—154
330	0·167	0	9
440	0·223	115	—130
550	0·279	70	—43
660	0·335	110	110
770	0·391	0	22
880	0·446	65	44
990	0·502	0	43
10100	0·558	nyom	—22
101	0·045	60	68
202	0·091	18	23
303	0·136	15	7
404	0·181	26	—37
505	0·227	30	—41
606	0·272	36	—58
707	0·317	0	20
808	0·363	51	56
909	0·408	0	21
10·0·10	0·454	0	14

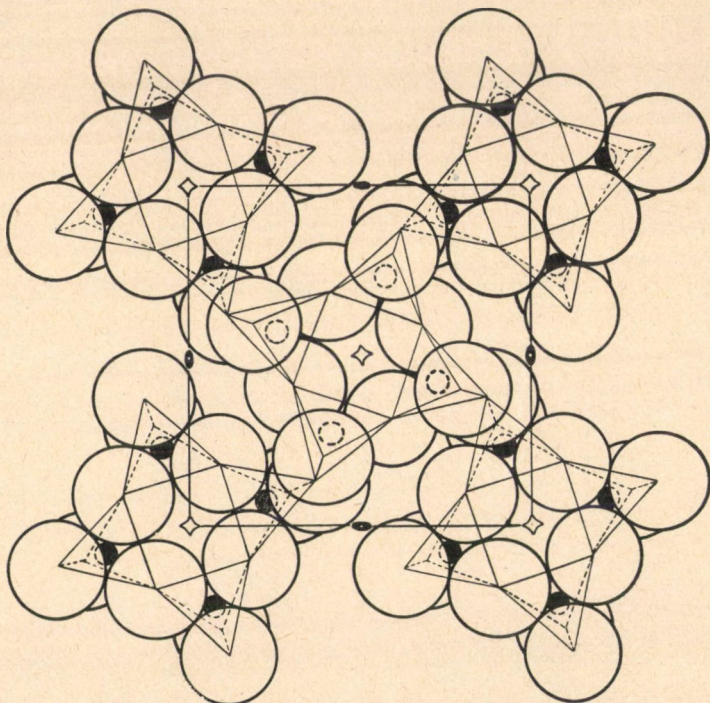
II. Tábla.

A reflexiók photogrammokról becsült intenzitásai és a számított F-értékek.

Indexek	Sin θ	I becs.	F szám.	Indexek	Sin θ	I becs.	F szám.	Indexek	Sin θ	I becs.	F szám.
101	0.045	4—5	68	127	0.180	0	— 18	156	0.242	1—2	52
110	0.056	2—3	53	235	0.184	0	— 21	260	0.249	3	87
103	0.078	4	— 83	136	0.185	0	— 16	1.0.11	0.251	1	32
200	0.079	6—7	—154	236	0.196	0	— 22	450	0.252	1—2	50
120	0.088	1	— 60	340	0.197	1	44	257	0.263	1	— 36
121	0.091	3	— 80	128	0.200	2	75	360	0.265	0	— 9
122	0.098	6	126	150	0.201	1	48	258	0.277	3	—100
123	0.111	0	0	137	0.201	5—6	119	170	0.278	0	— 10
220	0.112	8	—158	151	0.202	1	40	550	0.279	2	— 39
105	0.119	10	173	109	0.206	1	32	552	0.283	4	85
130	0.125	<1	36	152	0.206	0	— 4	460	0.284	0	4
124	0.126	1	46	250	0.211	0	— 18	270	0.286	0	— 29
131	0.127	1	—58	237	0.212	0	10	554	0.293	<1	— 37
132	0.133	2	78	153	0.212	2	— 78	370	0.300	2	63
230	0.142	1	51	251	0.212	3	76	371	0.301	0	13
133	0.142	8	182	252	0.216	2	— 79	372	0.303	0	— 6
125	0.143	6	—136	138	0.219	2	59	373	0.307	4	136
231	0.144	1	48	154	0.220	2	62	560	0.308	0	16
232	0.149	1	53	253	0.221	2	— 62	556	0.310	<1	— 37
134	0.154	0	6	440	0.223	4	—130	374	0.313	1	52
233	0.157	1	15	254	0.229	2	— 43	800	0.317	3	119
400	0.158	<1	18	238	0.230	5	124	470	0.318	0	— 4
126	0.161	1—2	52	350	0.230	1	43	180	0.318	0	26
140	0.162	<1	55	351	0.231	1	55	375	0.320	0	— 16
107	0.162	1	— 49	352	0.234	0	6	280	0.325	0	13
330	0.167	1	10	600	0.236	7	—171	376	0.329	0	18
135	0.168	5	105	139	0.238	2—3	80	660	0.335	3	114
234	0.168	5	96	160	0.239	0	21	380	0.337	1—2	— 64
240	0.176	9	234	255	0.239	3	89	377	0.339	4	104

tehát a 16Si ion számára csak az általános ponthelyzet marad hátra.

A fluorionok a tükörsíkok sarkaiban foglalnak helyet. Mint-hogy a káliumionokkal nem érintkezhetnek, valamiféle pozitív ionnal pedig érintkezniök kell, ez utóbbiak csak a Ca ionok lehetnek, amelyek tehát szintén a tükörsíkokon foglalnak helyet.



8. rajz. Az Si_4O_{10} hálózat az apophyllitben (a 001 síkra vetítve). (A szerkezetben a 8. és a 9. ábrában feltüntetett rétegek egymást váltják fel, a 9. ábra mindenkori $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ translációjával).

Az oxigénionok nem lehetnek a 2-számú helyzetekben, amelyek már el vannak foglalva, sem a 4-számúakban, mert ezek vagy szimmetriaközéppontok, vagy a négyfogású tengelyeken vannak, utóbbi eset azt jelentené, hogy négy SiO_4 tetraédernek van egy közös oxigénje, ami nem lehetséges. Azt is ki lehet mutatni térbeli megfontolás alapján, hogy a tükörsíkra merőle-

ges kétfogású tengelyen nem lehet oxigén elhelyezve, mert az a tetraéderek ismert méretei mellett nem juthatna akkora távolságba a négyfogású tengelytől (l. a 8. rajzot). A tükörsíkon magán pedig azért nem lehet oxigén, mert akkor a Si ion jutna túlságosan közel a tükörsíkhoz és ezzel a saját tükörképéhez. Így két, egymás tükörképét alkotó Si ion távolsága a minimális $3\cdot0$ Å helyett ennek felénél is kevesebb lenne. Így tehát a 8-számú helyzetek közül csak az (110) síkra merőleges kétfogású tengelyeken fekvők jöhetnek számításba. Minthogy pedig ezeknek a tengelyeknek a hosszúságán az elemi test méretei folytán legfeljebb csak egy nyolcas csoport oxigénion fér el, a (Si_4O_{10}) síkot alkotó oxigénionok közül, melyek száma az elemi testben 40, két 16-os csoport általános helyzetben, egy nyolcas csoport pedig az (110) síkra merőleges kétfogású tengelyeken van.

Most az abszolút intenzitásmérés adatainak a segítségével elvégezhetjük a Si ionok θ_3 koordinátáinak közelítő megállapítását.

Ismerjük a F , K , Ca ionok, továbbá $8O$ ion θ_3 koordinátáit, amelyek mindegyike 0° , 90° vagy 180° . A (0010) reflexió F értéke¹ kísérleti meghatározásunk szerint 275; mely az összes ionok hozzájárulásából adódik ki. A fentemlített ionok θ_3 koordinátái és F görbéi ismeretesek lévén, kiszámíthatjuk hozzájárulásuk összegét, amely +85. Ha minden hátralevő oxigén hozzájárulása teljes volna, ez +168-at tenne ki, tehát a Si ionok részesedése ebben az esetben is legalább +22 lenne, ami a Si ionok maximális hozzájárulásának $3/16$ -a, tehát $\cos 10\theta_3 = 3/16$, vagyis $\theta_3 = (n \times 36) \pm 8^\circ$. Hasonló módon számíthatjuk a (0018) reflexióból, hogy a Si hozzájárulása ehhez nem lehet kevesebb, mint 0. Tehát $\theta_3 = (n \times 20) \pm 5^\circ$. Az első feltétel szerint lehetségesek a következő θ_3 értékek:

0— 8° , 28—44, 64—80, 100—116, 136—154, 172—180;

a második szerint:

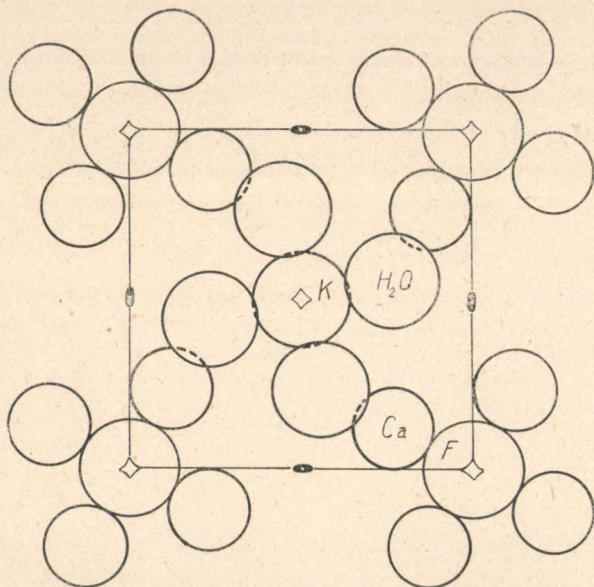
0— 5° , 15—25, 35—45, 55—65, 75—85, 95—105, 115—125,
135—145, 155—165, 175—180.

¹ W. L. BRAGG and J. WEST, loc. cit.

Mindkét feltételnek csak a következő értékhatárok felelnek meg:

0—5°, 44—45, 64—65, 100—105, 136—145 és 175—180.

Ha ezekkel az értékekkel kiszámítjuk azoknak a reflexióknak az F értékét, amelyeknek a tükrözési szöge nagy és így az oxigén-ionok hozzájárulása már kisebb szerepet játszik, 65°-ot találjuk a légmegfelelőbb adatnak. Így a tetraéderek magassága már ismeretes lévén, hátra van még a négyes csoportoknak az el-



9. ábra. A K , F és Ca ionok és a H_2O indekulák elhelyeződése a (001) síkon.

helyezése a négyfogású tengelyek körül, továbbá a Ca ionok és a H_2O molekulák helyzetének a megállapítása, végül pedig az így kapott szerkezetnek kisebb módosítása addig, amíg a számított és a talált intenzitások a legjobb egyezést mutatják.

A $Si-O$ -síkok szerkezetét a 8. rajz ábrázolja. A tetraéderek a szabályostól kis mértékben eltérnek, amint ez a szilikátoknál majdnem mindig tapasztalható, ez az egyébiránt is csekély eltérés azonban a rajzban nincs feltüntetve.

A Ca és K ionok a $Si-O$ -síkok közt foglalnak helyet és

elektrosztatikus vonzásukkal tartják őket össze, a vízmolekulák pedig a K ionokat veszik körül (9. rajz). A talált atomkoordinátákat a III. tábla foglalja magában.

III. Tábla.

Az apophyllit szerkezetének atomkoordinátái.

Atom(ion)	Szám	X/a	Y/a	Z/c
F	2	0	0	0
O_I	8	0.362	0.139	0.25
O_{II}	16	0.089	0.184	0.217
O_{III}	16	0.287	0.117	0.094
$O_{IV} (H_2O)$	16	0.237	0.445	0.094
Si	16	0.237	0.091	0.188
Ca	8	0.120	0.234	0
K	2	0.5	0	0

A szerkezet leírása.

A talált szerkezet nagyon jól beleilleszkedik a szilikátok rendszerébe és annak egy újabb irányban való kiegészítését jelenti. Érdekes megfigyelni, hogy a (SiO_4) tetraéderek csatlakozásának megismerése alapján elméletileg előre látható elrendeződések típusai a természetben valósággal meg is vannak. Így valósul meg a tetragonális $Si-O$ -síkhálózat az apophyllitben, amely tehát ebből a szempontból a csillámokkal áll rokonságban. A kitűnő hasadás mellett azonban hiányzik a csillámlemezkek rendkívüli rugalmassága; ez az apophyllit calciumtartalmával függ össze. A csillámok analóg csoportja, melyben Mg vagy Fe helyett Ca van jelen, szintén kitűnően hasad, de a vékony lemezek törékenyek és ridegek.

A Ca ionokat hét negatív ion veszi körüli: egy fluor, négy oxigén és két ú. n. vízmolekula; a fluorionok négy Ca iont érintenek. A káliumionokat kockaalakban körülvevő nyolc vízmolekula és a központi kation közt az elektrosztatikus vonzás a

dipolok deformációjából ered és aránylag csekély, ami által érthető a víznek már alacsony hőfokon való távozása. Bár a hidrogénionok helyzete csekély szórókéességük miatt röntgensugarakkal nem határozható meg, szimmetriaokokból és más kristályokon szerzett tapasztalatokból valószínű, hogy a kapcsolódás módja kissé eltér a vízmolekulák közönségesen felvett szerkezetétől.

W. L. BRAGE, F. R. S. professzor úrnak hálás köszönetünket fejezzük ki állandó szíves érdeklődéséért.

A magyar szerző munkáját állami ösztöndíj tette lehetővé, amelyért ezúton is köszönetet mond gróf KLEBELSBERG KUNO miniszter úr ő excellenciájának és az Országos Ösztöndíjtanácsnak.

(A M. T. Akadémia III. osztályának 1931. február 16.-án tartott üléséből.)

DIE STRUKTUR DES APOPHYLLIT.

Von W. H. TAYLOR und ST. NÁRAY-SZABÓ.

Siehe: Zeitschrift für Kristallographie. Bd. 77. 146—158.

(Aus der Sitzung der III. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften vom 16. Feber 1931.)