

No 5108/293-300.

Mátyás-helyi Titkos: Az apokaliptika  
névéről

8 17. sz. 100.  
KÉZIRATOK ÉS VEDÉKNAPLÓ  
1972. ÉV 17. SZ.

Correctum: Tangl Károly ep. tanár úrnak., 465108/293  
Kp. VIII Anna Esterházy úrnak.

Feldm

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<sup>1)</sup>.

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 Röntgen-sugarak segítségével. Ezért igen nagy szükség van arra, hogy egyéb adatokkal is rendelkezünk, amelyek az általában végtelen sok szerkezeti lehetőség számát annyira csökkentésük, hogy a belőlük számítható reflexio-intenzitásokat a kísérleti adatokkal összehasonlíthassuk.

<sup>1)</sup> W.L. BRAGG, Z.f. Kristallogr. 74.237./1930/

St.v. NÁRAY-SZABÓ, Z.f. physik. Chemie B 9.356 /1930/

Két ilyen segédeszközzel rendelkezünk; egyik a /gömbalakunak tekinthető/ ionok átmérője, mely nagyszámu meghatározás tanúsága szerint azonos típusu kristályokban közelítőleg állandó, a másik az ionok egymás körül való csoportosulásának a módja, az u.n. koordináció.

A szilikátokban a nagy átmérőjű oxigénionok /  $d=2.6 \text{ \AA}$  / mindig úgy helyezkednek el a kis átmérőjű  $\text{Si}^{4+}$  ionok körül, hogy középpontjaik közelítőleg szabályos tetraedert alkotnak, amelynek súlypontjában a  $\text{Si}^{4+}$  foglal helyet. Az elrendeződés alapelve mindig ez, akkor is, ha a  $\text{Si}^{4+}$  és az  $\text{O}^{2-}$  arány a kristályban különbözik 1:4-től. Ha a Si:O arány 1:4, a tetraederek függetlenek egymástól / 1.rajz/. Abban az esetben, ha a Si:O arány kisebb, mint 1:4, a tetraederek egy vagy több oxigénje egyidejűleg két tetraederhez tartozik. Két / $\text{SiO}_4$ / tetraeder egyesüléséből keletkezik az / $\text{Si}_2\text{O}_7$ /<sup>6-</sup> ion /2.rajz/ és így tovább.

Az egyesülés folytatása zárt csoportokra vezethet, mint pl. a beryllben  $\text{Be}_3\text{Al}_2/\text{Si}_6\text{O}_{18}$ / előforduló / $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ /<sup>12-</sup> hatszöges gyűrű /3.rajz/, de ismétlődhet végtelen sokszor is, egy, két vagy három dimenzióban. Az első esetben Si-O-láncok állanak elő, melyeknek brutto összetétele / $\text{SiO}_3$ /, /4.rajz/. A láncok oldalán levő oxigénionok, amelyek még nem tartoznak egyidejűleg két tetraederhez, lehetővé teszik a láncok párhuzamos összekapcsolódását. Két lánc összeforrásából / $\text{Si}_4\text{O}_{11}$ / összetételű kettős láncok keletkeznek /5.rajz/, ha pedig ez az összekapcsolódás végtelen sokszor ismétlődik, / $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ / brutto összetételű Si-O-síkok /rétegek/ jönnek létre /6.rajz/. Végül pedig ezek a síkok még fennmaradó "szabad" oxigénjeikkel párhuzamosan összekapcsolódva háromdimenziós Si-O-hálózattá egyesülhetnek, amelynek brutto összetétele / $\text{SiO}_2$ /.

Mindezek az esetek megtalálhatók a természetes szilikátok közt; így / $\text{SiO}_3$ / összetételű láncok a pyroxenekben, / $\text{Si}_4\text{O}_{11}$ / kettős láncok az amphibolokban, / $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ / síkok bizonyos csillámfajtákban, / $\text{SiO}_2$ / térbeli hálózat a szilíciumdioxid különböző kristályformáiban.

- Az apophyllit vizsgálatára az indított bennünket, hogy ásványtani szempontból érdekes sajátosságai vannak, amelyek részben a zeolitokra emlékeztetnek, részben azonban határozottan eltérnek ezektől. Ezeknek a tulajdonságoknak a magyarázatát reméltük a szerkeze meghatározásától, egyszersmind a természetes szilikátrendszer további példán való igazolását.

Kémiai összetétele DOELTER<sup>1</sup>, továbbá GOSSNER és KRAUS<sup>2</sup> szerint  $\text{KF} \cdot 4 \text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; a fluor kis részben OH-val helyettesíthető.

<sup>1</sup>DOELTER, Handb.d.Mineralchemie Bd. II, 3. Teil

<sup>2</sup>GOSSNER u. KRAUS, Z.f.Kristallogr.

Mint ahogy hevítéssel víz távolítható el az apophyllitből a képletet így is írhatjuk:  $\text{Ca}_4/\text{Si}_4\text{O}_{10}/2 \cdot \text{KF} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , tehát a Si:O 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 elválnak egymástól.

Ilyen Si-O-síkokat találtak a csillámokban /muscovit/ PAULING<sup>1)</sup>, továbbá JACKSON és WEST<sup>2)</sup> hat-hat tetraeder kapcsolódásából keletkezett hatszöges gyűrűkkel. A Si egy része alumíniummal helyettesíthető a csillámokban, az apophyllitben azonban nem. Az egyetlen mód a  $\text{SiO}_4$  tetraederek oly módon való kapcsolódására, hogy  $(\text{Si}_4\text{O}_{10})$  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 kísérletileg meghatározott elemi testébe, ami arra mutat, hogy kiindulási feltevésünk helyes volt.

#### Elemi test és tércsoport. *f. 4. rajz*

GOSSNER és KRAUS szerint a tetragonális elemi test méretei  $a = 12.73 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.84 \text{ \AA}$  és a tércsoport ~~D<sub>4h</sub>~~  $D_{4h}^{12}$ .

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

A tércsoport és az elemi test meghatározásánál azonban GOSSNER és KRAUS az  $[110]$  körül való forgatásnál a várható rácspériodusnak csak a felét kapták. Szerintük a rács a tengelye összeesik a kristallografusok által a tengelynek választott iránnyal  $[100]$ . Ezt a véleményüket arra alapítják, hogy néhány gyenge reflexio 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  $\text{KF} \cdot \text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  összetételű "molekulák" száma 2.

A reflexiók indexeit meghatározva és összeállítva azt látjuk, hogy hiányzanak az  $\{0kl\}$  típusúak, ha  $/h+k/$  páratlan és a  $\{hhl\}_6$  típusúak, ha  $l$  páratlan. Ebből következik, hogy a tércsoport  $D_{4h}$ .

<sup>1</sup>L. PAULING, Proc. Nat. Acad. Sci. 16, 123 (1930).

<sup>2</sup>W. W. JACKSON and J. WEST, Z. f. Kristallogr. 76, /1930/.

<sup>3</sup>loc. cit.

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  $[001]_{\frac{1}{2}, 0}, [001]_{0, \frac{1}{2}}; [110]_{\frac{1}{2}, \frac{1}{4}}, [1\bar{1}0]_{\frac{1}{2}, \frac{1}{4}}, [110]_{\frac{1}{2}, \frac{3}{4}}, [1\bar{1}0]_{\frac{1}{2}, \frac{3}{4}}$

Kétfogású csavartengelyek  $[010]_{\frac{1}{4}, \frac{1}{4}}, [010]_{\frac{3}{4}, \frac{1}{4}}, [010]_{\frac{1}{4}, \frac{3}{4}}, [010]_{\frac{3}{4}, \frac{3}{4}},$

$[100]_{\frac{1}{4}, \frac{1}{4}}, [100]_{\frac{3}{4}, \frac{1}{4}}, [100]_{\frac{1}{4}, \frac{3}{4}}, [100]_{\frac{3}{4}, \frac{3}{4}}.$

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

Csuszósíkok<sup>1)</sup>  $(100)_{\frac{1}{4}}, (100)_{\frac{3}{4}}, (010)_{\frac{1}{4}}, (010)_{\frac{3}{4}}, (110)_0, (110)_{\frac{1}{2}}, (1\bar{1}0)_0, (1\bar{1}0)_{\frac{1}{2}}.$

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  $\frac{1}{2}0\frac{1}{4}, 0\frac{1}{2}\frac{3}{4}, \frac{1}{2}0\frac{3}{4}, 0\frac{1}{2}\frac{3}{4}.$

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

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:  $\pm(w, \frac{1}{2}-w, \frac{1}{4}); \pm(\frac{1}{2}-w, \bar{w}, \frac{1}{4}); \pm(\frac{1}{2}-w, \bar{w}, \frac{3}{4});$

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

16-számúak /általános helyzet/:

$\pm(x, y, z); \pm(y, \bar{x}, z); \pm(\bar{x}, \bar{y}, z); \pm(\bar{y}, x, z);$

$\pm(\frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}); \pm(\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, z+\frac{1}{2}); \pm(x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, z+\frac{1}{2}); \pm(y+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}).$

Az általános helyzetben levő 16-számú pontcsoport szerkezeti amplitudója

$$F_g = 8F_a \cos l\theta_3 [\cos h\theta_1 \cos k\theta_2 + \cos h\theta_2 \cos k\theta_1], \text{ ha } /h+k+l/\text{páros,}$$

vagy

$$F_g = -8F_a \cos l\theta_3 [\sin h\theta_1 \sin k\theta_2 - \sin h\theta_2 \sin k\theta_1], \text{ ha } /h+k+l/\text{páratlan,}$$

ahol  $F_a$  az egyes ion szóróképesége 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:

$2 K^+, 2 F^-, 8 Ca^{2+}, 16 Si^{4+}, 40 O^{2-}$  és  $16 H_2O$  molekula.

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

<sup>1)</sup> Gleitflächen

A fotografikus felvételekről becsült intenzitásoknál sokkal értékesebb adatokat szolgáltatnak a W.L.BRAGG és J.WEST<sup>1)</sup> szerint ionizációs spektrométerrel mérhető abszolút intenzitások. Az eljárás elméleti és kísérleti leírását l. az idézett szerzőknél.

Abszolút intenzitások jelenleg még csak nagy és jó kristályokon mérhetők. A szépen kristályosodó apophyllitből Dr.JACKSON, a Manchester Museum ásványtani osztályának őre, volt szives 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 oscillációs diagrammokról visualisan becsült nagyszámu intenzitási adatot. Az abszolút intenzitási adatokat az I.Tábla, a relativ /becsült/ intenzitási adatokat a II.Tábla foglalja magában.

(I.TÁBLA; II.TÁBLA)

Az elemi testben levő ionok elhelyezésénél a szimmetria követelményeinek megfelelően a  $2 K^+$  iont és a  $2 F^-$  iont 2-számu ponthelyzetekbe kell kerülniök. Mint hogy tércsoportunkban a fentebbi felsorolás szerint csak kétféle ilyen helyzet van, a K és F ionok helyzete máris meg van határozva. Ezek a helyzetek a  $9.00 \text{ \AA}$  élhosszuságu (001) tükörsíkok sarkaiban, ill. középpontjában vannak, tehát a K-F távolság  $\frac{\sqrt{2}}{2} \cdot 9.00 \text{ \AA}$ ; 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 irt 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 tetragonális szimmetriájuk. Az egyes  $SiO_4$  tetraederek három-három oxigénje egyidejűleg két tetraederhez tartozik. Ezeket a követelményeket a tércsoport szimmetriájával egybevetve, arra az eredményre jutunk, hogy

<sup>1)</sup> W.L.BRAGG and J.WEST, Z.f.Kristallogr. 69, 118 /1928/.

23/37

## I. TÁBLA.

Mért és számított F-értékek összehasonlítása.

Indexek	sin $\theta$	F <sub>mért</sub>	F szám.
002	0.045	0	-10
004	.090	160	150
006	.134	0	-1
008	.179	0	27
0010	.224	275	309
0012	.269	140	131
0014	.314	nyom	15
0016	.358	70	95
0018	.403	nyom	2
0020	.448	85	98
0022	.493	90	100
0024	.537	0	7
110	0.056	?	57
220	.112	130	-154
330	.167	0	9
440	.223	115	-130
550	.279	70	-43
660	.335	110	110
770	.391	0	22
880	.446	65	44
990	.502	0	43
10100	.558	nyom	-22
101	0.045	60	68
202	.091	18	23
303	.136	15	7
404	.181	26	-37
505	.227	30	-41
606	.272	36	-58
707	.317	0	20
808	.363	51	56
909	.408	0	21
10.0.10	.454	0	14

## II. TÁBLA.

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

Indexek	$\sin \theta$	$I_{\text{becs.}}$	$F_{\text{szám.}}$	Indexek	$\sin \theta$	$I_{\text{becs.}}$	$F_{\text{szám.}}$	Indexek	$\sin \theta$	$I_{\text{becs.}}$	$F_{\text{szám.}}$
101	0.045	4-5	68	127	0.180	0	-18	156	0.242	1-2	52
110	056	2-3	53	235	184	0	-21	260	.249	3	87
103	078	4	-83	136	185	0	-16	1.0.11	251	1	32
200	079	6-7	-154	236	196	0	-22	450	252	1-2	50
120	088	1	-60	340	197	1	44	257	263	1	-36
121	091	3	-80	128	200	2	75	360	265	0	-9
122	098	6	126	150	201	1	48	258	277	3	-100
123	111	0	0	137	201	5-6	119	170	278	0	-10
220	112	8	-158	151	202	1	40	550	279	2	-39
105	119	10	173	109	206	1	32	552	283	4	85
130	125	<1	36	152	206	0	-4	460	284	0	4
124	126	1	46	250	211	0	-18	270	286	0	-29
131	127	1	-58	237	212	0	10	554	293	<1	-37
132	133	2	78	153	212	2	-78	370	300	2	63
230	142	1	51	251	212	3	76	371	301	0	13
133	142	8	182	252	216	2	-79	372	303	0	-6
125	143	6	-136	138	219	2	59	373	307	4	136
231	144	1	48	154	220	2	62	560	308	0	16
232	149	1	53	253	221	2	-62	556	310	<1	-37
134	154	0	6	440	223	4	-130	374	313	81	52
233	157	1	15	254	229	2	-143	800	317	3	119
400	158	<1	18	2380	230	5	124	470	318	0	-4
126	161	1-2	52	350	230	1	43	180	318	0	26
140	162	<1	55	351	231	1	55	375	320	0	-16
107	162	1	-49	352	234	0	6	280	325	0	13
330	167	1	10	600	236	7	-171	376	329	0	18
135	168	5	105	139	238	2-3	80	660	335	3	114
234	168	5	96	160	239	0	21	380	337	4 1-2	-64
240	176	9	234	255	239	3	89	377	339	4	104



1. a Si ionok nem lehetnek szimmetriaközéppontokban, sem pedig négyfogású tengely nem mehet át rajtuk, mert a körülöttük levő négy oxigénion tetraedert alkot. Minthogy pedig a tetraederek 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 tetraederek egyik lapja is párhuzamos lesz a tükörsíkokkal, de ilyen szimmetriasíkja magának a tetraedernek nincs, tehát a Si sem feketik a kristályrács tükörsíkján. Így tehát a 16 Si ion számára csak az általános ponthelyzet marad hátra.

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

Az oxigénionok nem lehetnek a 2-számú helyzetekben, amelyek már el vannak foglalva, sem a 4-számúakban, mert ezek vagy szimmetria középpontok, vagy a négyfogású tengelyeken vannak, <sup>utóbbi eset</sup> azt jelentené, hogy négy SiO<sub>4</sub>-tetraedernek van egy közös oxigénje, ami nem lehetséges. Azt is ki lehet mutatni térbeli megfontolások alapján, hogy a tükörsíkra merőleges kétfogású tengelyen nem lehet oxigén elhelyezve, mert az a tetraederek ismert méretei mellett nem juthatna akkora távolságba a négyfogású tengelytől /1. a 8. rajzot/. A tükörsíkon magán pedig azért nem lehet oxigén, mert akkor a Si ion jutna túlságosan közel a tükörsíkhöz és ezzel a saját tükörképéhez. Így két, egymás tükörképét alkotó Si ion távolsága a minimális 3.0 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<sub>14</sub>O<sub>10</sub>) síkot alkotó oxigénionok közül, melyek száma az elemi testben 40, két 16-os csoport általános helyzetben, egy 8-as csoport pedig az (110) síkra merőleges kétfogású tengelyeken van.

Most az abszolút intenzitásmérés adatainak a segítségével elvégezzük a Si ionok  $\theta_3$  koordinátáinak közelítő megállapítását.

Ismerjük a F, K, Ca ionok, továbbá 8 O ion  $\theta_3$ -koordinátáit, amelyek mind <sup>egyike</sup> 0°, 90° vagy 180°. A (0010) reflexió F-értéke <sup>1)</sup> kísérleti meghatározásunk szerint 275; mely az összes ionok hozzájárulásából adódik ki. A fent említett ionok  $\theta_3$  koordinátái és F-görbéi ismeretesek lévén, kiszámíthatjuk hozzájárulásuk összegét, amely +85. Ha minden hátralevő oxigén hozzájárulása teljes <sup>volna</sup>, ez +168-at tenne ki, tehát <sup>a Si ionok részese</sup> 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

<sup>1)</sup> W.L. BRAGG and J.WEST, loc.cit.

hogy a Si hozzájárulása ehhez nem lehet kevesebb, mint 0. Tehát  $\theta_3 = (n \times 20) \cdot 5^\circ$ . Az első feltétel szerint lehetségesek a következő  $\theta_3$ -értékek: 0-8°, 28-44, 64-80, 100-116, 136-154, 172-180; második szerint: 0-5°, 15-25, 35-45, 55-65, 75-85, 95-105, 115-125, 135-145, 155-165, 175-180.

Mindkét feltételnek csak a következő értékhatárok felelnek meg: 0-5°, ~~15-25~~ 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 oxigénionok hozzájárulása már kisebb szerepet játszik, 65°-ot találjuk a legmegfelelőbb adatnak. Így a tetraederek magassága már ismeretes lévén, hátra van még a négyes csoportoknak az elhelyezése a négyfogású tengelyek körül, továbbá a Ca ionok és a H<sub>2</sub>O 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 tetraederek 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. 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 <sub>I</sub>	8	0.362	0.139	0.25
O <sub>II</sub>	16	0.089	0.184	0.217
O <sub>III</sub>	16	0.287	0.117	0.094
O <sub>IV</sub> /H <sub>2</sub> O/	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<sub>4</sub>) tetraederek 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 szem-

pontból a csillámokkal áll rokonságban. A kitünő hasadás mellett azonban hiányzik a csillámlemezkek rendkívüli rugalmassága; ez az apophyllit calciumtartalmával függ össze. A csillámok analog csoportja, melyben Mg vagy Fe helyett Ca van jelen, szintén kitünően hasad, de a vékony lemezkek törékenyek és ridegek.

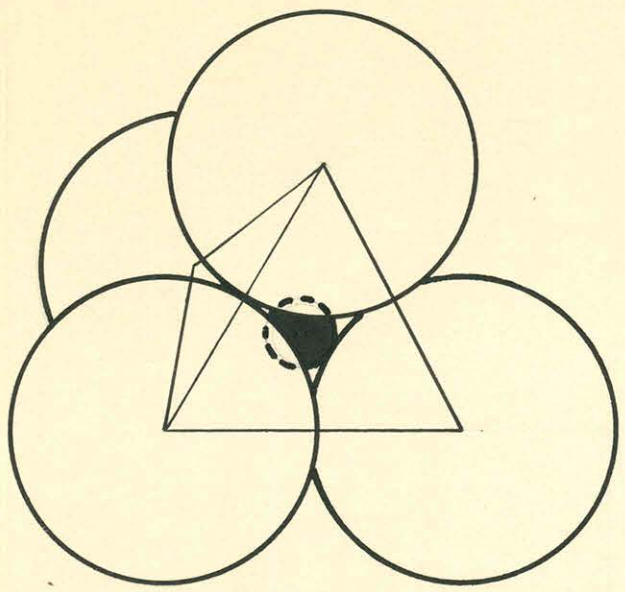
A Ca ionokat hét negatív ion veszi körül: egy fluor, négy oxigén és két u.n. vízmolekula; a fluorionok négy Ca iont érintenek. A káriumionokat kockaalakban körülvevő nyolc vízmolekula és a központi kation közt az elektrosztatikus vonzás a dipolok deformációjából ered és aránylag csekély, amiáltal érthető a víznek már ~~alacsony~~ alacsony hőfokon való távozása. Bár a hidrogénionok helyzete csekély szóróképességük miatt Röntgen-sugarakkal nem határozható meg, szimmetriaokokból és más kristályokon szerzett tapasztalatokból valószínű, hogy a kapcsolódás módja kissé eltér a vízmolekulák közönségesen felvett szerkezetétől.

- W.L.BRAGG, F.R.S., professzor urnak hálás köszönetünket fejezzük ki állandó szives érdeklődéséért.

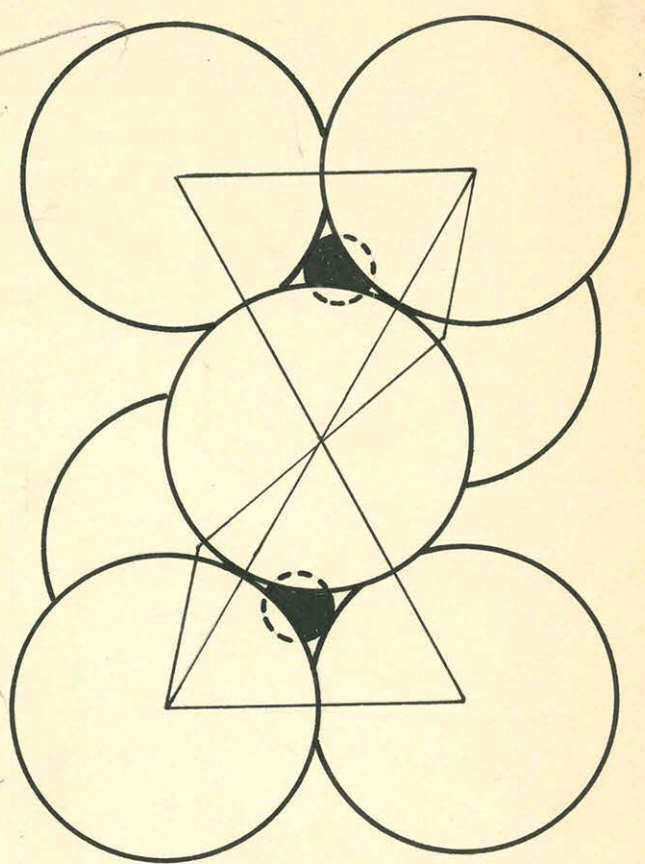
A magyar szerző munkáját állami ösztöndíj tette lehetővé, amelyért ezuton is köszönetet mond gróf KLEBELSBERG KUNÓ miniszter ur őexcellenciájának és az Országos Ösztöndíjtanácsnak.

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

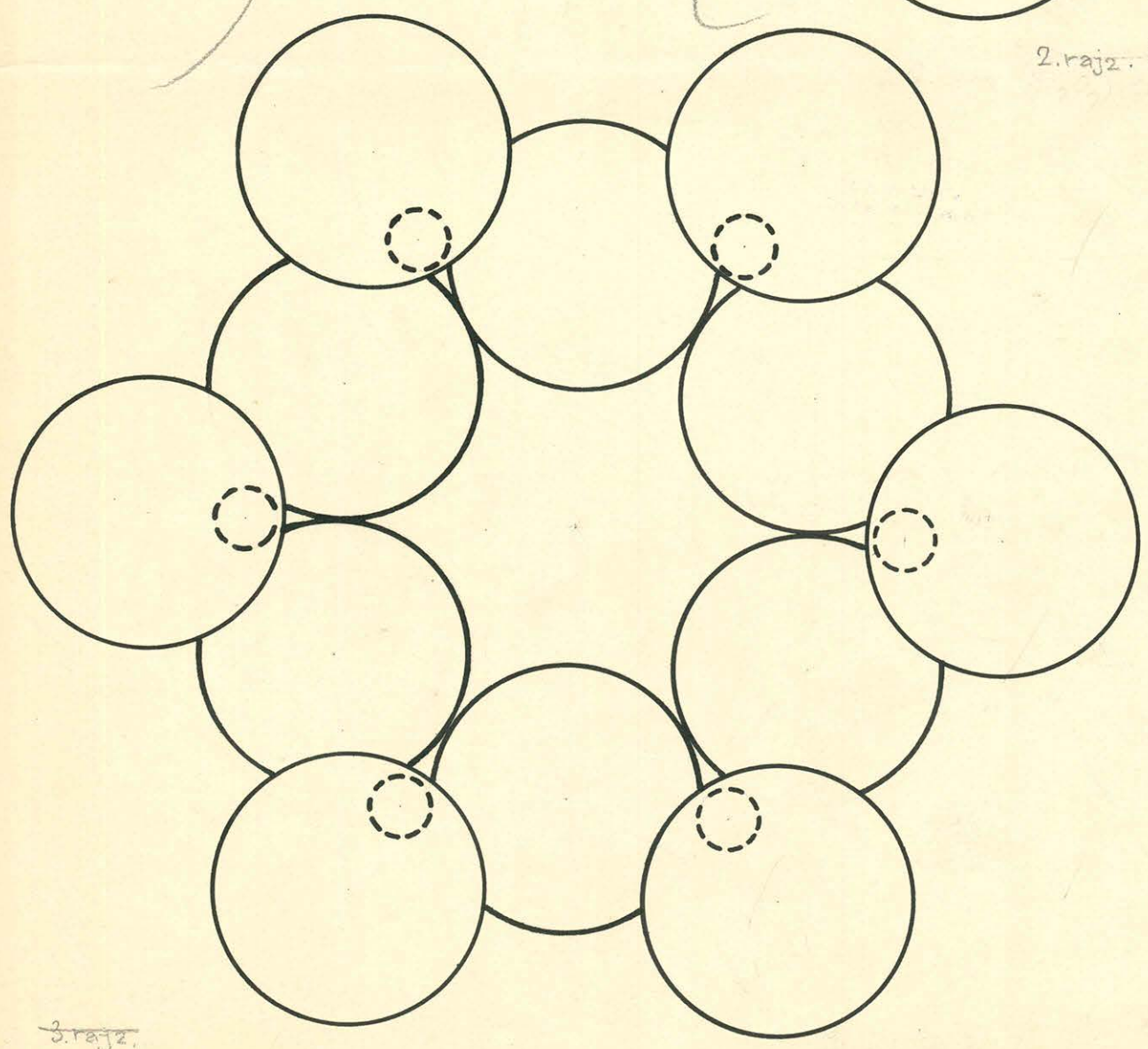
Rövid kivonatot  
világhelyen kész a  
szerkesztő.



1. rajz.  $(SiO_4)$  tetraeder

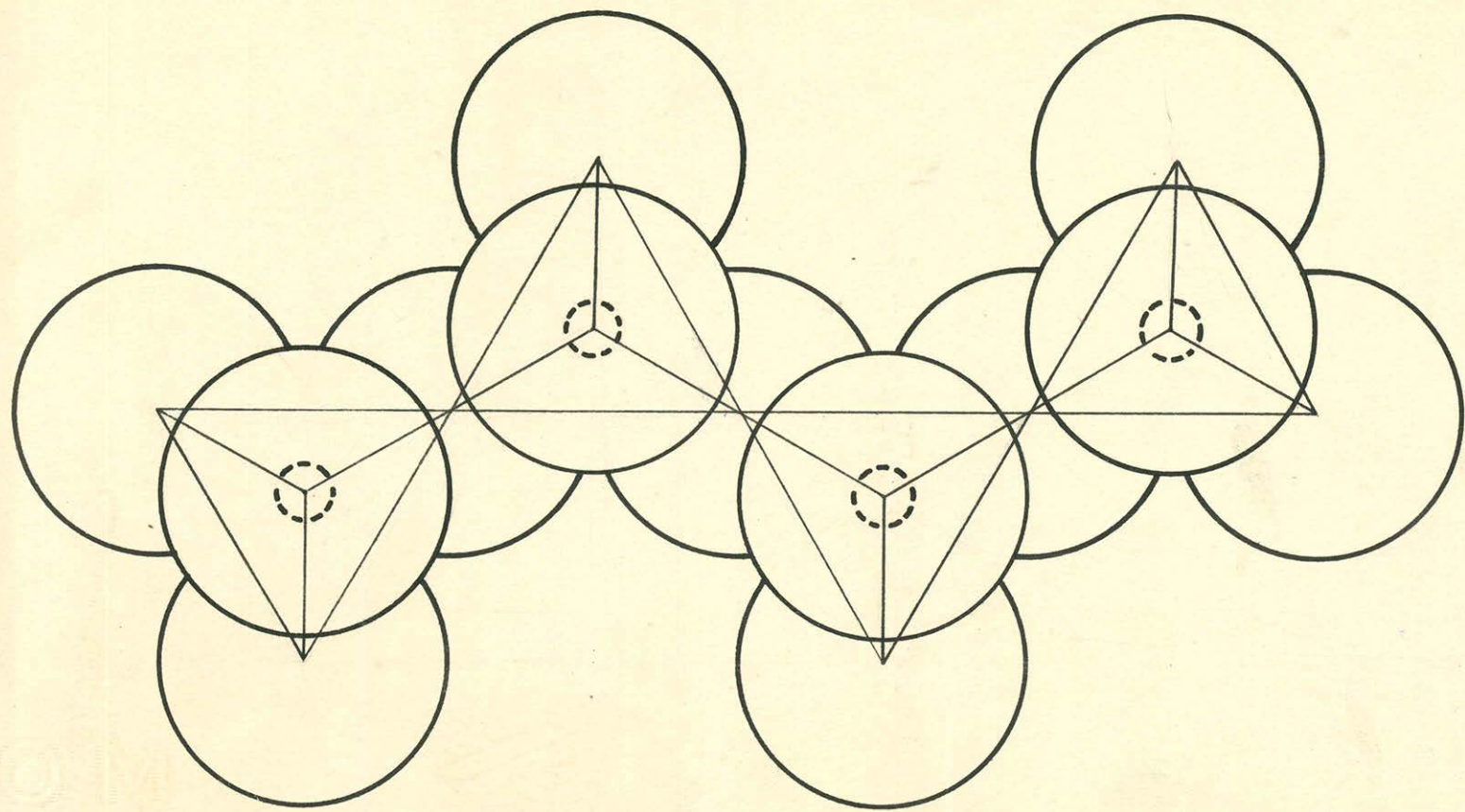


2. rajz.  $(Si_2O_7)$  csoport



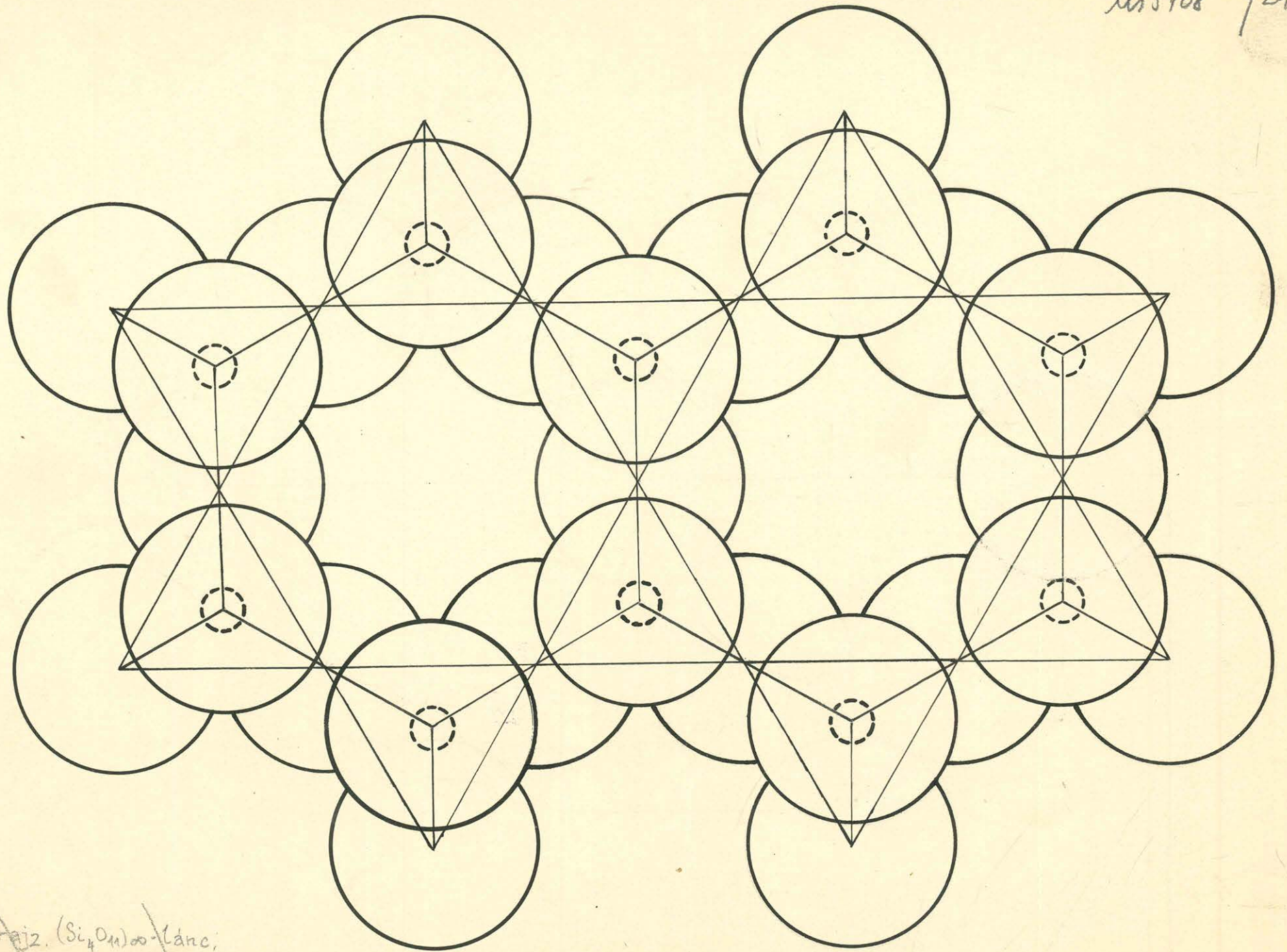
3. rajz.  
 $(Si_6O_{18})$  gyűrű.

665108 / 295



4. rzej.  $(SiO_3)_n$  - lánce

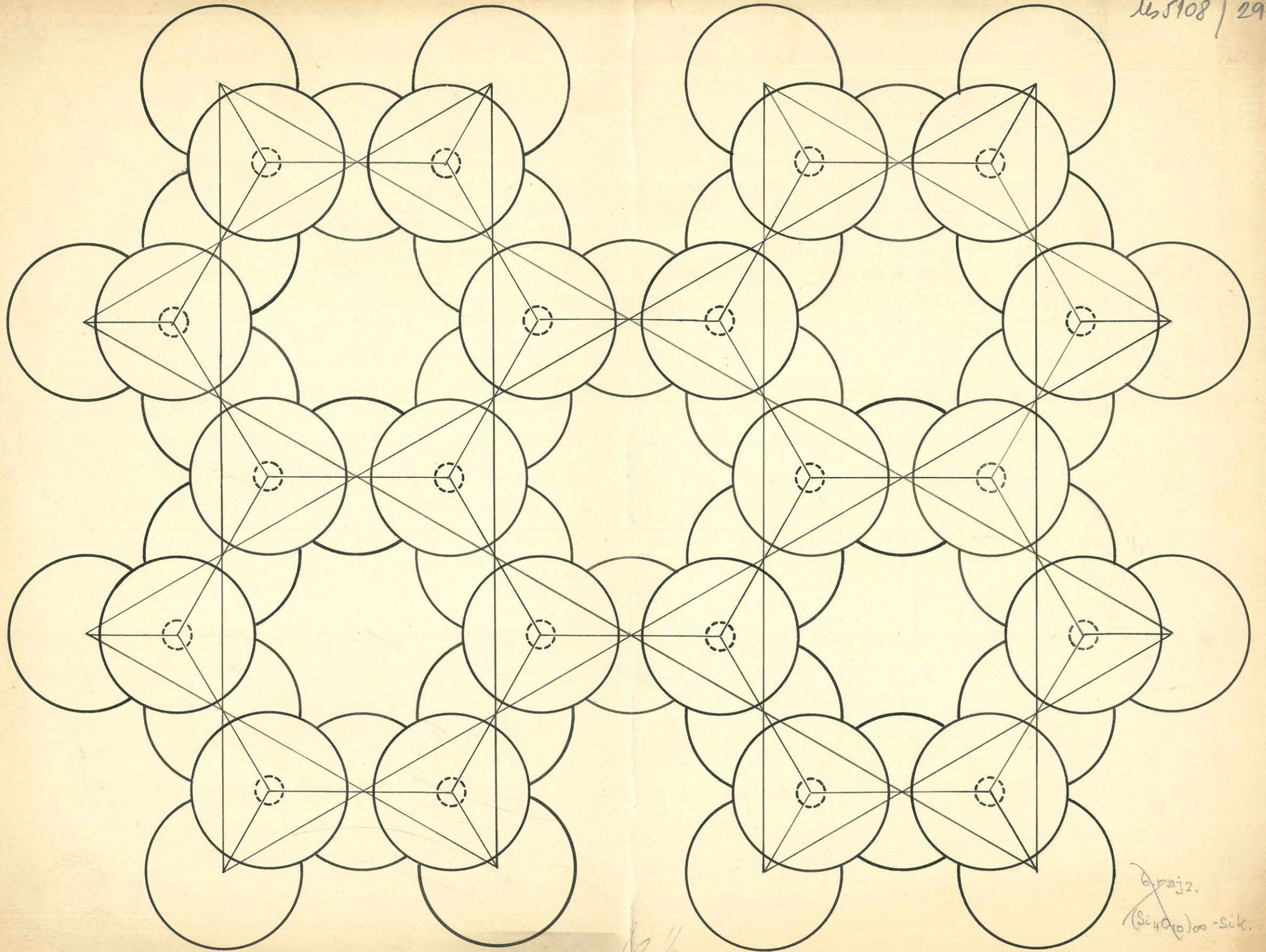
Ms 5108 / 296



5. ~~Fig. 2.~~ (Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>)<sub>∞</sub> / Linc.

*[Handwritten signature]*

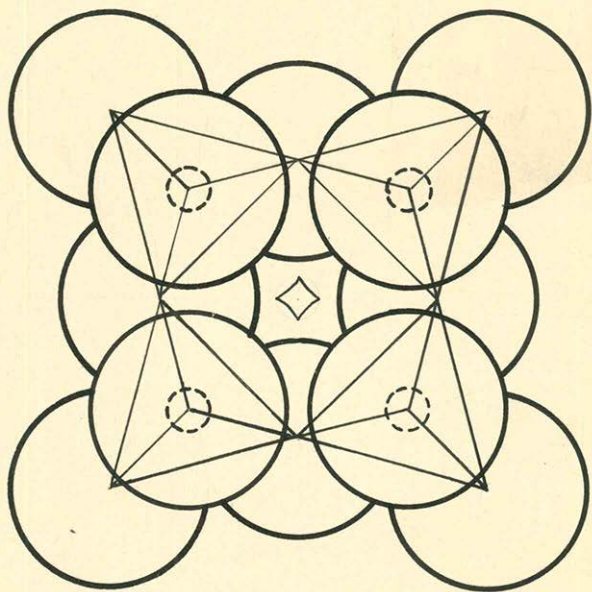
165108 / 297



10/2

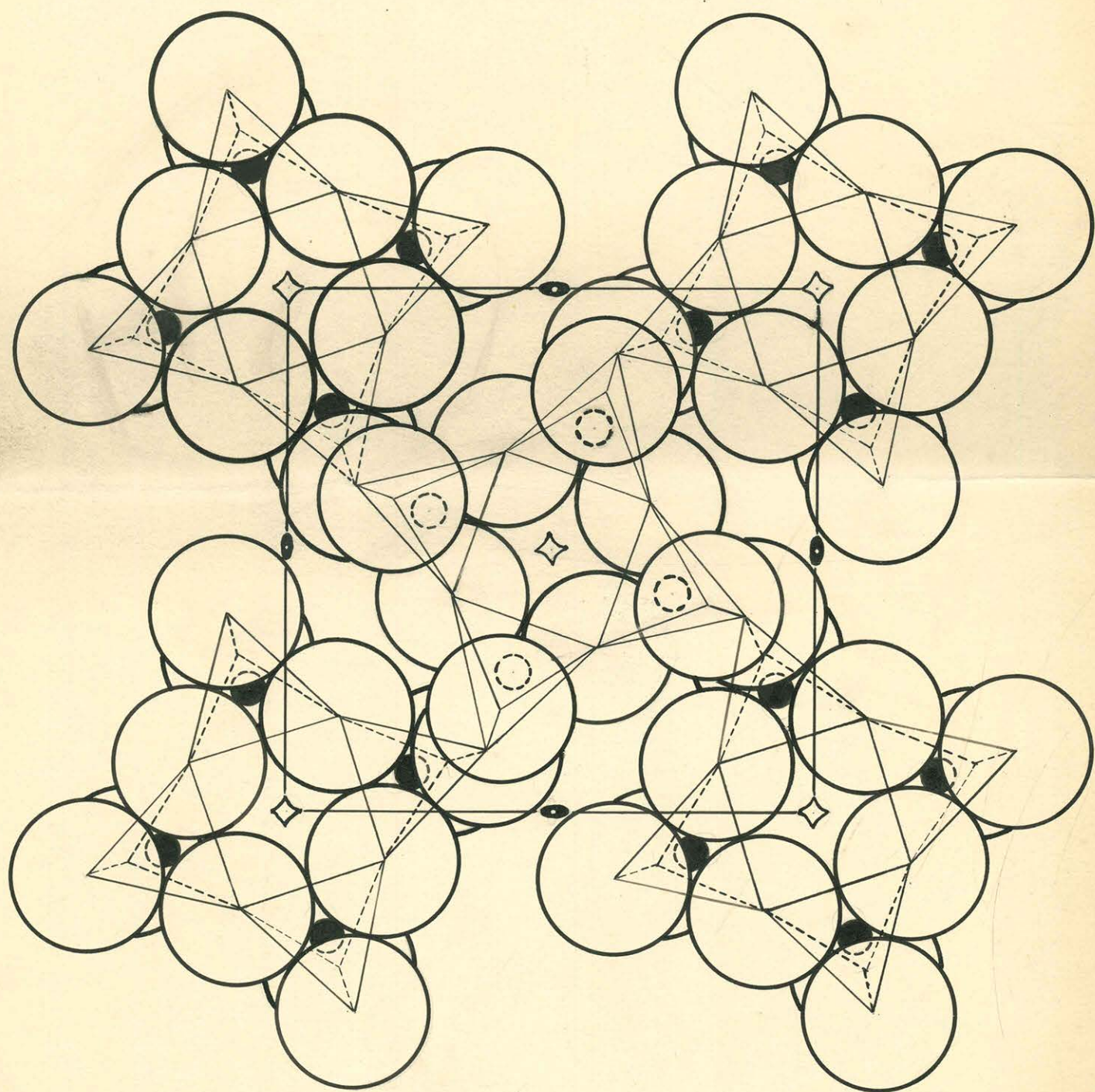
Grajz.  
(Si4O10)<sup>4-</sup>-sik.

ms 5108 / 298



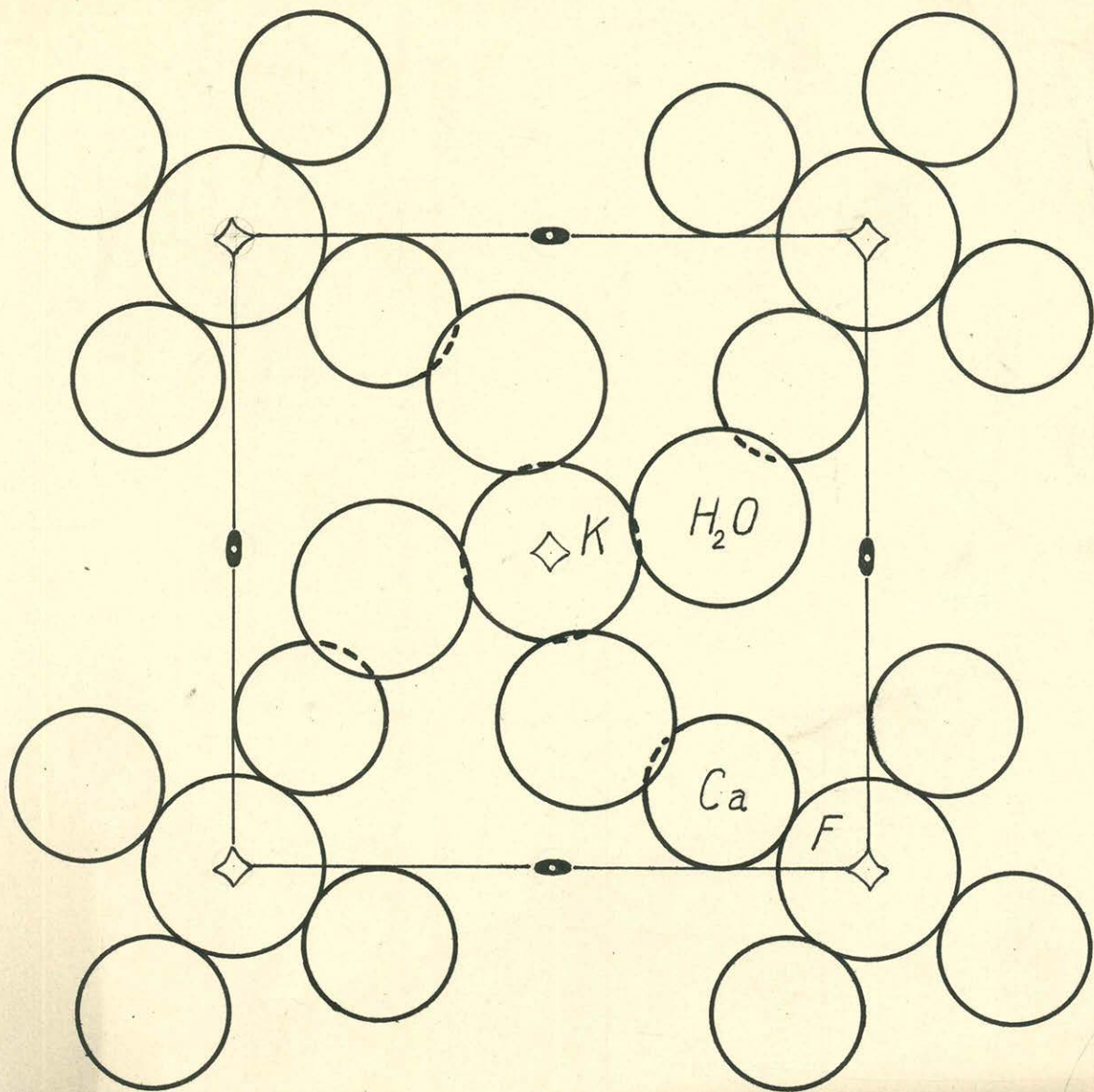
7. rajz. Négy  $(SiO_4)$  tetraeder kapcsolódása  
tetragonális tengely körül.





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

U, 5108 / 300



Gravz.

A K, F és Ca ionok és a H<sub>2</sub>O molekulák elhelyeződése (001) síkon<sup>a</sup>