

Die Kristallstruktur des Chioliths

VON CYRILL BROSSET

Mit 4 Abbildungen im Text

Unter den bisher bekannten Alkalialuminiumfluoriden nimmt das Mineral Chiolith infolge seiner relativ komplizierten Formel ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) eine Sonderstellung ein. Es war deshalb von besonderem Interesse, diese Verbindung röntgenkristallographisch zu untersuchen, um zu erfahren, ob auch sie, wie einige andere komplexe Aluminiumfluoride, aus irgendwie gekuppelten Fluoroktaedern aufgebaut ist¹⁾.

Schon früher wurde das Strukturproblem des Chioliths von H. CLAUSEN röntgenkristallographisch angegriffen, aber nicht zu Ende geführt²⁾. Die Untersuchung von CLAUSEN umfaßt teils die Bestimmung des Elementarkörpers, teils einen Vorschlag über vier mögliche Raumgruppen. Diese letzteren gründen sich aber u. a. auf einige Reflexe, die von mir anders als in seiner Arbeit gedeutet wurden. Kürzlich wurde mir jedoch von Herrn CLAUSEN freundlicherweise mitgeteilt, daß er auf Grund einer späteren Untersuchung seines Materials sich meiner Auffassung anschließt. Hiernach wird die Raumgruppendifkussion eine andere.

Von Chiolith wurden zunächst mehrere Pulveraufnahmen in Fokussierungskammern von PHRAGMÉN gemacht. Das Mineral enthält oft kleinere Mengen Kryolith, was durch Vergleich mit Kryolithphotogrammen festgestellt werden konnte. Die Tabelle 2 enthält die Reflexe einer Aufnahme von sehr reinem Material, das mir Herr Professor Dr. G. AMINOFF liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt hat. Nur die stärksten Kryolithlinien sind hier als eine kaum sichtbare Spur vorhanden. (Sie sind in Tabelle 2 nicht aufgenommen.) Außer den Pulverphotogrammen wurden auch mehrere LAUE- und

¹⁾ C. BROSSET, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1937), 139.

²⁾ H. CLAUSEN, Z. Kristallogr., Kristallgeometr. Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **95** (1936), 394.

ein Drehphotogramm um [100] aufgenommen (Tabelle 1). Die in Tabelle 2 berechneten $\sin^2\Theta$ -Werte führen zu den Gitterkonstanten

$$\left. \begin{array}{l} a = 7,00 \\ c = 10,39 \end{array} \right\} \pm 0,01 \text{ \AA},$$

welche in vorzüglicher Übereinstimmung mit den von CLAUSEN

Tabelle 1
Drehphotogramm von Chiolith um [100]. Cr-K-Strahlung

Äquator			1. Zone			2. Zone					
I	$\sin^2 \Theta$		h k l	I	$\sin^2 \Theta$		h k l	I	$\sin^2 \Theta$		h k l
	beob.	ber.			beob.	ber.			beob.	ber.	
ss	0,035	0,039	1 0 1	ss	0,051	0,053	1 1 0	ss	0,146	0,145	1 2 1
ss	0,042	0,041	0 0 2 β	ss	0,107	0,102	1 1 2	s	0,157	0,155	0 2 2
s	0,050	0,049	0 0 2	ss	0,140	{0,134 2 1 0}	ss	0,220	0,214	2 2 0	
ss	0,114	{0,107 2 0 0}	ss	0,153	{0,136 0 1 3}	s	0,245	0,243	1 2 3		
ss	0,136	{0,113 1 0 3 β	ss	0,241	0,243	2 1 3	ss	0,269	0,262	2 2 2	
ss	0,163	{0,129 2 0 2 β	s	0,251	0,247	1 1 4	s	0,305	0,301	0 2 4	
m	0,197	{0,136 1 0 3}	ss	0,277	0,267	3 1 0	ss	0,333	0,327	1 2 4	
s	0,197	0,194	0 0 4	ss	0,289	0,279	3 1 1	m	0,355	0,347	3 2 0
ss	0,262	0,252	3 0 1	ss	0,335	{0,330 0 1 5}	ss	0,441	0,437	1 2 5	
ss	0,278	0,274	1 0 5 β	s	0,335	{0,333 2 1 4}	m	0,545	{0,543 0 2 6}		
ss	0,292	0,289	3 0 3 β	ss	0,443	0,436	2 1 5	ss	{0,546 4 2 1}		
ss	0,301	0,301	2 0 4	ss	0,465	{0,454 4 1 0}	s	0,587	0,583	4 2 2	
s	0,330	0,330	1 0 5	ss	0,476	{0,461 3 1 4}	ss	{0,643 4 2 3}			
ss	0,359	{0,349 3 0 3}	ss	0,490	0,490	1 1 6	ss	0,650	{0,650 3 2 5}		
ss	0,365	{0,356 4 0 0 β	ss	0,511	0,502	4 1 2	s	0,728	{0,727 1 2 7}		
ss	0,439	0,362	0 0 6 β	ss	0,623	0,621	0 1 7	ss	{0,728 4 2 4}		
ss	0,439	0,427	4 0 0	ss	0,710	{0,706 5 1 1}	ss	0,785	{0,783 3 2 6}		
s	0,442	0,436	0 0 6	ss	0,710	{0,703 3 1 6}	ss	{0,786 5 2 1}			
s	0,456	0,451	{2 0 6 β	ss	0,726	0,727	2 1 7	ss	0,832	0,837	4 2 5
ss	0,486	0,478	{3 0 5 β	ss	0,758	0,757	4 1 5				
ss	0,523	0,515	4 0 2	m	0,828	0,829	1 1 8				
st	0,548	0,543	{1 0 7 β	s	0,853	0,861	3 1 7				
s	0,629	0,621	{4 0 4 β	m	0,887	{0,888 5 1 4}					
s	0,647	{0,643 0 0 8 β	ss	0,726	0,727	2 1 7					
ss	0,719	{0,644 5 0 3 β	ss	0,758	0,757	4 1 5					
st	0,778	0,715	4 0 6 β	ss	0,828	0,829	1 1 8				
ss	0,838	{0,776 0 0 8}	ss	0,853	0,861	3 1 7					
ss	0,851	{0,777 5 0 3}	ss	0,710	{0,706 5 1 1}	ss	0,785	{0,783 3 2 6}			
s	0,864	0,834	3 0 7	ss	0,726	0,727	2 1 7	ss	0,832	0,837	4 2 5
ss	0,884	0,840	{1 0 9 β	ss	0,758	0,757	4 1 5				
ss	0,961	0,864	{6 0 2 β	s	0,828	0,829	1 1 8				
		0,864	4 0 6	s	0,853	0,861	3 1 7				
		0,883	2 0 8	m	0,887	{0,888 5 1 4}					
		0,961	6 0 0			{0,890 4 1 6}					

Tabelle 2
Pulverphotogramm von Chiolith. Cr-K α -Strahlung

hkl	sin ² Θ		I		hkl	sin ² Θ		I	
	beob.	ber.	beob.	ber.		beob.	ber.	beob.	ber.
200	0,1063	0,1068	ss	3,0	331		0,4927	—	0
003		0,1091	—	0	412	0,5024	0,5024	s	5,1
201		0,1189	—	0	225		0,5166	—	0
210		0,1335	—	0,01	332		0,5291	—	0,00004
103	0,1354	0,1358	ss	3,6	420	0,5340	0,5340	ss	2,7
211	0,1451	0,1456	s	9,5	403		0,5363	—	0
202	0,1549	0,1553	st	48,0	324		0,5410	—	1,8
113		0,1625	—	0	206		0,5431	m	13,9
212		0,1820	—	0,004	305	0,5431	0,5433		
004	0,1935	0,1939	s	5,6	421		0,5461	—	0,8
220	0,2132	0,2136	ss	2,0	413		0,5630	—	0,2
203		0,2159	—	0	216		0,5698	—	0,002
104		0,2206	—	0	315		0,5700	—	0,02
221		0,2257	—	0	422	0,5828	0,5825	m	20,9
300		0,2403	—	0	333		0,5897	—	0
213	0,2426	0,2426	m	29,3	007		0,5939	—	0
114	0,2474	0,2473	ss	0,9	107		0,6206	s	0
301	0,2524	0,2524	ss	3,0	404	0,6211	0,6211		
222	0,2621	0,2621	ss	4,0	423	0,6431	0,6431	ss	0,5
310	0,2670	0,2670	s	5,6	117		0,6473	—	0
311	0,2793	0,2791	s	15,0	414		0,6478	—	0,1
302		0,2888	—	0	226	0,6500	0,6499	ss	0,1
204		0,3007	—	0,01	325		0,6501	ss	0,3
005		0,3030	—	0	430	0,6677	0,6675	ss	1,2
312	0,3158	0,3155	ss	1,5	334	0,6741	0,6745	ss	2,4
223		0,3227	—	0	306		0,6766	—	0
214	0,3274	0,3274	m	11,7	501		0,6796	—	0,1
105	0,3298	0,3297			8,0	431			
320	0,3471	0,3471	ss	1,6	510	0,6946	0,6942	ss	1,4
303	0,3494	0,3494	ss	1,0	207		0,7007	—	0
115		0,3564	—	0	316		0,7033	—	0,02
321		0,3592	—	0,2	511	0,7059	0,7063	ss	1,3
313		0,3761	—	0,3	432	0,7161	0,7160	ss	2,9
322		0,3966	—	0,0005	217		0,7274	ss	0,01
224	0,4078	0,4075	m	30,0	424	0,7276	0,7279	—	1,1
205		0,4098	—	0	405		0,7302	—	0
400	0,4275	0,4272	m	23,4	512		0,7427	—	0,2
304		0,4342	—	0	415	0,7569	0,7569	ss	3,2
006		0,4363	ss	0,7	520		0,7743	—	0,04
215	0,4367	0,4365			2,7	008	0,7756	0,7757	m
401		0,4393	—	0	503		0,7766	—	0,2
410		0,4539	ss	1,5	433		0,7834	—	0,2
323	0,4547	0,4562			1,3	326		0,7836	—
314	0,4607	0,4609	ss	0,8	335		0,7836	—	0
106		0,4630	—	0	521	0,7860	0,7864	ss	2,0
411	0,4660	0,4660	ss	0,7	108		0,8024	—	0
402	0,4751	0,4757	ss	0,6	513		0,8033	—	0,2
330	0,4804	0,4806	ss	1,3	227		0,8075	—	0
116	0,4900	0,4897	ss	0,6					

errechneten ($a = 7,005 \text{ \AA}$ und $c = 10,39 \text{ \AA}$) stehen. Der Elementarkörper enthält somit 2 Formeleinheiten, wie es CLAUSEN aus der

von O. B. BØGGILD¹⁾ zu 3,005 bestimmten Dichte berechnet hat (l. c.).

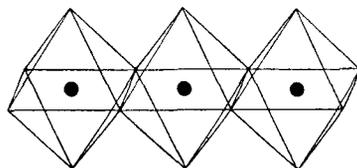
Die LAUE-Symmetrie ist D_{4h} . Hierdurch sind die Kristallklassen D_{2d} , C_{4v} , D_4 und D_{4h} möglich. Das Fehlen von Zirkularpolarisation und die von CLAUSEN nachgewiesenen holodrischen Ätzfiguren auf der Basis schließen D_4 aus. Da kein Piezoeffekt festgestellt werden konnte, ist D_{4h} wenigstens möglich.

In der Drehaufnahme (Tabelle 1) und den Pulveraufnahmen (Tabelle 2) beobachtet man das Fehlen der Reflexe folgender Flächen:

$$\begin{aligned} hhl \text{ wo } l &= 2n + 1 \\ 0kl \text{ wo } k + l &= 2n + 1. \end{aligned}$$

Von den anwesenden Reflexen können freilich einige als $05l$ ($l = 2n$) gedeutet werden, aber selbstverständlich auch ebensogut als $43l$. Diese Indizestypen repräsentieren in meinen Photogrammen 50 theoretisch mögliche Reflexe. Da aber kein einziger von ihnen vorhanden ist, scheint es erlaubt zu sein, ihnen einen systematischen Charakter zuzuschreiben. Dies macht nur zwei Raumgruppen möglich: C_{4v}^6 und D_{4h}^6 .

Bei dem Versuch, im Elementarkörper 6 Al, 10 Na und 28 F unterzubringen, wurde Folgendes angenommen. Alle Fluoratome sollen mit Aluminium koordiniert sein, und zwar mit der Koordinationszahl 6. Es war mit anderen Worten zu vermuten, daß auch hier, wie in allen anderen bisher untersuchten komplexen Aluminiumfluoriden, das AlF_6 -Oktaeder dem Gitteraufbau zugrunde liegt. Von dieser Annahme leiten sich drei verschiedene Möglichkeiten ab:



● Al
Abb. 1. Die Fluoratome liegen an den Oktaederecken

1. Ein Aufbau des Gitters durch Al_3F_{14} -Gruppen. Die Konfiguration einer solchen ist in Abb. 1 angegeben.

2. Ein Aufbau durch Kombination von Oktaederschichten wie in $TlAlF_4$ ²⁾ und freien AlF_6 -Oktaedern. Eine solche Schicht parallel mit der Basis liefert $4 \cdot (AlF_4)$ pro

Elementarkörper. Läßt man diesen noch 2 AlF_6 enthalten, so wird die Forderung der empirischen Formel bezüglich der Al- und F-Atome erfüllt.

¹⁾ Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 51 (1913), 598.

²⁾ C. BROSSET, Z. anorg. allg. Chem. 235 (1937), 139.

3. Ein Aufbau des Gitters nur durch Oktaederschichten derselben Art wie in TlAlF_4 (l. c.), in denen aber jedes vierte Oktaeder wegfällt (Abb. 3).

Ein Strukturskelett nach 1. und 2. und nach den Symmetrieforderungen der beiden oben erwähnten Raumgruppen aufgebaut, konnte die beobachteten Reflexintensitäten nicht erklären. Eine Gruppierung nach der Alternative 3. erwies sich aber als plausibel. Dabei wurde zuerst mit der niedrigeren Symmetrie, also unter Zugrundelegung der Raumgruppe C_{4v}^6 gerechnet. Eine systematische Parametervariation erwies aber, daß die beste Intensitätsübereinstimmung durch solche Punktlagen erhalten wurde, die in sich eine horizontale Spiegelebene einschließen. Das Zufügen dieses letzteren Symmetrieelementes zu denen der Raumgruppe C_{4v}^6 führt aber zu D_{4h}^6 hinüber, die somit für Chiolith als die wahrscheinlichste angesehen werden konnte. Außerdem wurde versucht, dieselbe Struktur nach den Symmetrieforderungen der von CLAUSEN vorgeschlagenen Raumgruppen aufzubauen. Dabei erwies es sich wie erwartet nicht möglich, eine genügend gute Intensitätsübereinstimmung zu erhalten. Die berechneten Intensitäten der Tabelle 2, die, wie man sieht, gut mit den beobachteten übereinstimmen, leiten sich hiermit aus der folgenden Atomverteilung ab:

$$\begin{aligned}
 (D_{4h}^6) \quad & 2 \text{ Al in } 2(a) \\
 & 4 \text{ Al in } 4(c) \\
 & 2 \text{ Na in } 2(b) \\
 & 8 \text{ Na in } 8(g) \quad x = 0,275 \\
 & 4 \text{ F in } 4(e) \quad z = 0,185 \\
 & 8 \text{ F in } 8(h) \quad x = 0,07; \quad y = 0,25 \\
 & 16 \text{ F in } 16(i) \quad x = 0,21; \quad y = 0,535; \quad z = 0,12.
 \end{aligned}$$

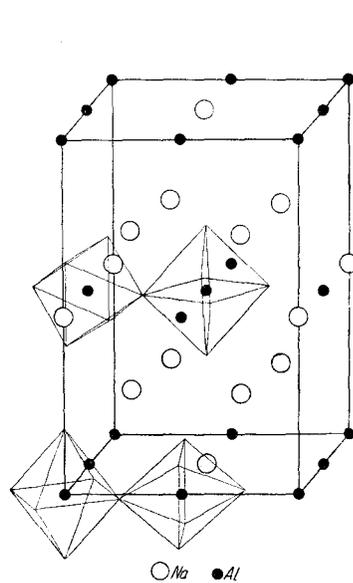
Die beobachteten Intensitäten werden in den Tabellen 1 und 2 durch die folgenden Bezeichnungen beschrieben: st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach. Bei der Auswertung der Intensitäten wurde wie üblich folgende Formel benutzt:

$$J \sim f \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \left| \sum_1^n a F_a e^{2\pi i (hx + ky + lz)} \right|^2.$$

In diesem Ausdruck bezeichnet f den Frequenzfaktor, θ den Glanzwinkel und F_a den Atom-F-Faktor (aus „Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen“), während hkl die Indizes der reflektierenden Ebene und xyz die Atomkoordinaten sind. Es wurde der Minimiwert der Funktion $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$, der für

$\sin^2 \theta \sim 0,6$ erreicht wird, im $\sin^2 \theta$ -Intervall 0,6—1,0 angewandt. Der Wärmefaktor blieb unberücksichtigt.

Chiolith ist also aus übereinanderliegenden Fluoroktaederschichten aufgebaut, was seine ausgesprochene Spaltbarkeit nach der Basis erklärt. Die Schichten, deren Konfiguration aus Abb. 3 hervorgeht, sind gegeneinander um eine halbe Basisdiagonale verschoben. Die Verteilung der Natriumionen wird in Abb. 2 gezeigt. Ein Teil von



○ Na ● Al
Abb. 2.

Das Metallatomgitter des Chioliths.
4 Fluoroktaeder sind eingezeichnet

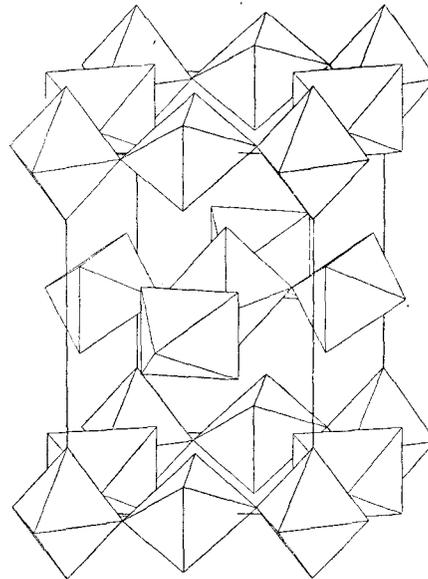


Abb. 3.

Das Fluoratomgitter des Chioliths.
Die Fluoratome liegen an den Ecken
der Oktaeder

ihnen besetzt die tetragonalen Hohlräume in den Oktaederschichten, die übrigen bilden ein einfaches tetragonales Gitter und liegen schichtenweise zwischen den Oktaederschichten. Im Elementarkörper ist somit jedes Al von 6 F auf einem Abstände von 1,82—1,94 Å umgeben. Von den Natriumionen sind zwei von 8 F auf einem Abstände von 2,40 Å umgeben. Die übrigen 8 sind 6-koordiniert. Na ist hier von 4 F auf einem Abstände von 2,21—2,25 Å und von 2 F auf einem Abstände von 2,56 Å umgeben.

Schon früher wurde auf die Rolle des AlF_6 -Oktaeders beim Aufbau der komplexen Aluminiumfluoride aufmerksam gemacht (l. c.). Mit der Bestimmung der Kristallstruktur des Chioliths, der ja

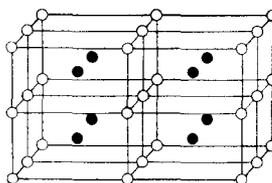
nach seiner empirischen Formel — $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ — eine Zwischenstellung in der Reihe der jetzt untersuchten Verbindungen TlAlF_4 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, Tl_2AlF_5 einnimmt, wird die Verwandtschaft unter diesen Verbindungen sehr deutlich, wie aus der Abb. 4 hervorgeht. Die ungeschwärzten Kreise repräsentieren hier Fluoroktaeder mit Al in ihren Mittelpunkten, die geschwärzten sind Alkaliionen. In A

sind 8 Elementarkörper der Verbindung TlAlF_4 gezeichnet. Faßt man jetzt eine tetragonale Basis-

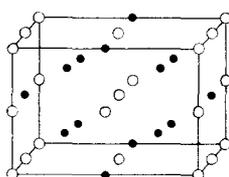
ebene (die c -Achse ist hier, wie auch in B, horizontal gezeichnet) ins Auge, so ist sie hier durch eine

Fluoroktaeder-

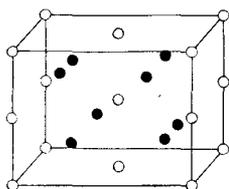
schicht besetzt. Ersetzt man aber eines von den vier vorhandenen Oktaedern durch Alkali, so bekommt man im Prinzip eine Gruppierung wie im Chiolith (B). Nimmt man dieses Alkali und außerdem noch das in derselben Vertikalreihe übrige Fluoroktaeder weg, so gelangt man zu der Struktur der Verbindung Tl_2AlF_5 (C).



A. TlAlF_4 (tetragonal;
c-Achse horizontal gezeichnet)
8 Elementarkörper



B. $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (tetragonal;
c-Achse horizontal gezeichnet)
1 Elementarkörper



C. Tl_2AlF_5 (rhombisch)
1 Elementarkörper

Abb. 4. Vergleichende Darstellung der Verbindungen TlAlF_4 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ und Tl_2AlF_5 .

Die ungeschwärzten Kreise repräsentieren die Zentren der AlF_6 -Oktaeder; die geschwärzten sind die betreffenden Alkaliionen

Zusammenfassung

Chiolith kristallisiert im tetragonalen System. Die Elementarkörperkanten sind $a = 7,00 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 10,39 \pm 0,01 \text{ \AA}$. $z = 2$. Raumgruppe D_{4h}^6 . Atomlagen:

2 Al in 2(a)
4 Al in 4(c)
2 Na in 2(b)

$$\begin{aligned} 8 \text{ Na in } 8(g) \quad x &= 0,275 \\ 4 \text{ F in } 4(e) \quad z &= 0,185 \\ 8 \text{ F in } 8(h) \quad x &= 0,07; \quad y = 0,25 \\ 16 \text{ F in } 16(i) \quad x &= 0,21; \quad y = 0,535; \quad z = 0,12. \end{aligned}$$

Die Übereinstimmung der in den Pulveraufnahmen beobachteten mit den berechneten Intensitäten ist gut.

Es wird auf die nahe Verwandtschaft des Gitteraufbaues der Verbindungen TlAlF_4 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ und Tl_2AlF_5 aufmerksam gemacht.

Diese Untersuchung ist von Kungl. Vetenskapsakademien mit einem Zuschuß aus dem EDLUND'schen Fond unterstützt worden, wofür ich meinen besten Dank zum Ausdruck bringen möchte.

Die Untersuchung von Alkalialuminiumfluoriden wird fortgesetzt; das Strukturproblem der Kaliumverbindungen ist schon in Angriff genommen.

Stockholm, Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. April 1938.