

Die Struktur des Kryoliths Na_3AlF_6 .

Von St. v. Náray-Szabó und K. Sasvári in Szeged.

Vor einigen Jahren wurde von Menzer¹⁾ eine Struktur für Kryolith ohne Angabe irgendwelcher experimenteller Belege angegeben. Diese Anordnung führt aber zu sehr unwahrscheinlichen Atomabständen. Es schien uns also wünschenswert, die Struktur dieses wichtigen Minerals neu zu bestimmen.

Zur Untersuchung standen uns vorzügliche durchsichtige Kristalle aus Grönland zur Verfügung, die wir von Herrn Dir. Dr. V. Zsivny aus dem Magyar Nemzeti Muzeum (Ungarisches Nationalmuseum) erhielten, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen. Es wurde ein etwa 2,5 mm langer und 1 mm dicker Kristall angewandt mit guten Flächen (110), (001) und (001).

Kryolith kristallisiert nach J. Krenner²⁾ monoklin holoedrisch mit dem Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0,96625 : 1 : 1,38824$$

$$\beta = 90^\circ 41'.$$

Eine Laueaufnahme \perp (001) zeigt in der Tat monokline Symmetrie.

Von dem erwähnten Kristall haben wir Oszillationsaufnahmen mit 45° Oszillation auf zylindrischen Filmen von 10 cm effektivem Durchmesser um die drei Achsen und um [110] gemacht. Es wurde dabei MoK_α -Strahlung verwendet und die Reflexionen wurden mit der Bernalschen graphischen Methode beziffert; die Kanten der Elementarzelle ergaben sich zu

$$a = 5,46 \text{ \AA}$$

$$b = 5,61 \text{ \AA} \quad \beta \sim 90^\circ,$$

$$c = 7,80 \text{ \AA}$$

das Achsenverhältnis beträgt also

$$a : b : c = 0,972 : 1 : 1,390$$

in guter Übereinstimmung mit Krenners goniometrischem Achsenverhältnis. Die Zelle enthält 2 Formelgewichte Na_3AlF_6 , die röntgenographische Dichte ist $d_{r\ddot{o}} = 2,900$ ($d_{Lit} = 2,95$).

Die Aufnahmen um [110] ergaben, daß keine Zentrierung vorliegt. Die gefundenen Reflexionen und ihre geschätzten Intensitäten sind in der Tabelle I zusammengestellt. Man sieht, daß (0k0) fehlt, wenn k ungerade und (h0l) wenn h + l ungerade ist. Die Raumgruppe ist also $C_{2h}^5 - P2_1/n$.

1) Zbl. Mineral., Geolog., Paläont. **1928**, 378.

2) Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. **1877**, S. 504.

Tabelle I. Geschätzte und berechnete Intensitäten der Reflexionen des Kryoliths (MoK_{α}).

hkl	$\sin \vartheta$	$\theta^1)$	$F_{\text{ber.}}$	$F^2 \theta \cdot 10^{-3}$	Int. gesch.	hkl	$\sin \vartheta$	θ	$F_{\text{ber.}}$	$F^2 \theta \cdot 10^{-3}$	Int. gesch.
200	0,131	7,55	+ 53	21,2	12	303	0,241	3,85	-- 4	0,06	2
400	263	3,5	+ 40	5,7	6	041	078	12,8	+ 21	5,6	10
600	395	2,0	+ 27	1,5	3	042	111	9,0	-- 9	0,7	0
800	526	1,35	+ 11	0,16	1	021	135	7,3	-- 7	0,4	0
1000	658	1,05	+ 9	0,1	0,5	043	151	6,4	-- 5	0,2	4
020	127	7,7	+ 45	15,6	12	022	156	6,2	-- 34	7,2	9
040	254	3,6	+ 30	3,24	5	023	187	5,1	-- 18	1,7	4
060	381	2,15	+ 9	0,17	2	044	193	4,95	+ 17	1,4	3
080	507	1,45	+ 4	0,03	0,5	031	196	4,9	-- 5	0,1	1
0100	634	1,0	-- 1	0	0	032	211	4,5	-- 15	1,0	3
002	091	11,0	+ 26	7,4	9	024	222	4,4	+ 49	10,5	15
004	182	5,25	+ 92	44,4	20	033	234	3,9	-- 15	0,9	3
006	274	3,3	-- 3	0,03	3	045	237	3,9	+ 28	3,0	4
008	366	2,3	+ 22	1,1	3	025	262	3,5	-- 9	0,3	1
0010	457	1,7	+ 1	0	0,5	046	281	3,5	-- 5	0,1	0
0012	548	1,3	+ 8	0,1	0	111	402	9,6	-- 13	1,6	3
110	091	11,0	+ 24	6,4	10	111	402	9,6	+ 15	2,2	4
120	143	6,9	+ 25	4,3	8	112	129	7,6	+ 38	11,0	15
210	146	6,7	-- 42	11,8	12	112	129	7,6	+ 39	11,6	15
220	183	5,25	+ 77	31,0	20	121	150	6,4	-- 23	3,4	8
130	201	4,7	+ 33	5,1	9	121	150	6,4	+ 9	0,5	6
310	207	4,6	+ 20	1,8	3	211	153	6,35	-- 22	3,1	10
230	231	4,0	+ 3	0,04	0,5	211	153	6,35	+ 17	1,8	5
320	235	3,9	-- 20	1,6	4	113	165	5,85	+ 42	10,0	10
140	262	3,5	-- 25	2,2	8	113	165	5,85	-- 22	2,8	4
410	270	3,4	+ 8	0,2	3	122	170	5,65	+ 21	2,5	5
240	286	3,15	+ 31	3,0	6	122	170	5,65	+ 41	9,5	10
101	080	12,6	+ 20	5,0	10	212	172	5,55	-- 19	2,0	4
101	080	12,6	+ 13	2,1	7	212	172	5,55	-- 20	2,2	4
103	152	6,3	+ 37	8,6	10	221	188	5,1	+ 8	0,3	3
103	152	6,3	-- 45	12,7	12	221	188	5,1	-- 16	1,3	3
202	160	6,0	-- 33	6,5	9	213	200	4,75	-- 12	0,7	2
202	160	6,0	-- 45	12,2	15	213	200	4,75	-- 22	2,3	4
301	203	4,7	-- 21	2,1	6	114	204	4,6	+ 25	2,8	7
301	203	4,7	+ 16	1,2	1	114	204	4,6	+ 6	0,16	1
204	225	4,15	+ 66	18,0	15	222	204	4,6	-- 5	0,1	1
204	225	4,15	+ 29	3,5	6	222	204	4,6	+ 34	5,3	10
105	238	3,9	+ 25	2,4	4	131	206	4,6	-- 29	3,9	7
105	238	3,9	-- 20	1,6	3	131	206	4,6	+ 56	14,4	12
303	241	3,85	+ 18	1,2	3	311	212	4,45	-- 39	6,8	9
						311	212	4,45	+ 2	0,02	1

1) θ = Lorentzfaktor.

Dagegen fand Menzer als Raumgruppe $C_{2h}^2 - P2_1/m$, was aber offenbar nicht zutrifft (die von ihm gefundenen Auslöschungen sind in seiner Arbeit nicht angegeben). Bei dieser Gelegenheit weisen wir darauf hin, daß die häufig vorkommende Aufstellung $P2_1/n$ in den meisten Tabellenwerken nicht angegeben ist, obzwar sie zu wesentlich anderen Punktlagen und daher zu einem anderen Strukturfaktor führt¹⁾ als die gewöhnlich angeführte Aufstellung der Raumgruppe C_{2h}^5 , d. h. $P2_1/c$. Eine solche Transformation ist natürlich von anderer Art als die bloße Vertauschung der Achsen a und c usw.

Man kann aus den von Menzer angegebenen Koordinaten berechnen, daß jede Reflexion $(0kl)$ mit k oder $l =$ ungerade fehlen sollte, sowie jede Reflexion $(h k 0)$ mit $h + k =$ ungerade usw. Doch haben wir solche Reflexionen in zahlreichen Fällen beobachtet, wodurch Menzers Strukturvorschlag hinfällig wird.

Wollen wir für die $2Al$, $6Na$ und $12F$ -Ionen in der Zelle Platz finden, so stehen für die $2Al$ nur Symmetriezentren zur Verfügung; das Polyeder der umgebenden Anionen muß also auch ein Symmetriezentrum besitzen. Von den $6Na$ -Ionen kommen 2 ebenfalls in Symmetriezentren, da es keine anderen zweizähligen Lagen gibt. Man wird die positiven Ionen möglichst weit voneinander plazieren; das erreichen wir durch die Anordnung: $2Al$ in (a) 000 , $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ und $2Na$ in (c) $00\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$. Mit den gebräuchlichen Ionenabständen ergibt sich $Al-F$ zu etwa $1,80 \text{ \AA}$, $Na-F$ zu etwa $2,20 \text{ \AA}$ und $F-F$ zu $2,60 \text{ \AA}$. Legt man nun um die Lagen der Aluminium- und der 2 Natriumionen mit den entsprechenden Abständen als Radien Kugeln, so werden deren Schnittlinien die geometrischen Plätze für die Fluorionen sein. Wegen der sehr dichten Packung kann man geometrisch die wahrscheinlichen Lagen der Fluorionen und der noch übrigen 4 Na -Ionen bestimmen und durch Intensitätsberechnungen kontrollieren. Dieses Verfahren bietet insofern Schwierigkeiten, als die Streuvermögen der Kationen und Anionen nicht sehr verschieden sind; daher ist das Streuvermögen der 12 Fluorionen überwiegend. Berechnung für zahlreiche Koordinatenwerte innerhalb der engen geometrischen Möglichkeiten ergab beste Übereinstimmung zwischen berechneten und geschätzten Intensitäten (wobei die Atomfaktoren von Bragg und West²⁾ benutzt wurden) für die folgenden Koordinaten:

$2Al$	000 , $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$;	$4F$	$0,065$, $0,06$, $0,22$ usw.
$2Na$	$00\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$;	$4F$	$-0,29$, $0,16$, $0,03$ usw.
$4Na$	$0,50$, $-0,055$, $0,24$ usw.	$4F$	$0,15$, $0,28$, $-0,06$ usw.

1) Siehe K. Sasvári, Z. Kristallogr. **99** (1938) 9.

2) Z. Kristallogr. **69** (1928) 118.

Diese Struktur enthält etwas deformierte AlF_6 -Oktaeder und Na -Ionen. Die Abstände $Al-F$ ergeben sich zu 1,79, 1,82 und 1,83 Å. Im kubischen Kryolithionit mit Granatstruktur ist der Abstand $Al-F$ 1,80 Å¹⁾. Innerhalb der Oktaeder sind die $F-F$ -Abstände 2,505 bis 2,62 Å. — Die 2 Natriumionen in den Symmetriezentren werden von 6 F -Ionen mit fast regulär-oktaedrischer Anordnung umgeben; die Ab-

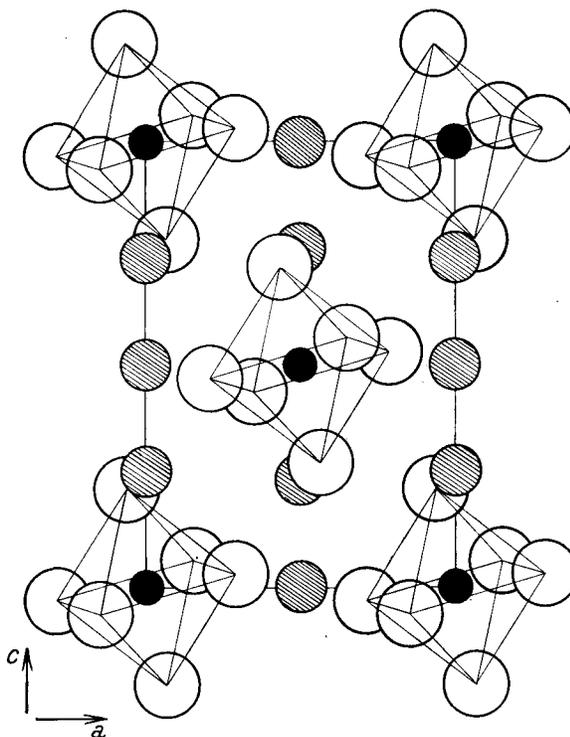


Fig. 1. Projektion der Struktur des Kryoliths auf (010). Schwarze Kreise: Al , schraffierte Kreise: Na , leere Kreise: O .

stände $Na-F$ betragen 2,233 bis 2,32 Å. Die 4 Natriumionen in allgemeiner Lage werden durch 6 Fluorionen unregelmäßig umgeben, die Abstände $Na-F$ liegen hier zwischen 2,21 und 2,68 Å. Die Projektion der Struktur auf (010) zeigt Fig. 1; die Höhen der Ionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die AlF_6 -Oktaeder sind deutlich sichtbar.

Es gibt keine ausgezeichnete Spaltbarkeit beim Kryolith, der Bruch ist uneben. Die Struktur läßt in der Tat keine bevorzugte Spaltrichtung zu.

1) Menzer, Z. Kristallogr. (A) **75** (1930) 265.

Unsere Arbeit wurde von der Széchenyi-Gesellschaft und von dem Rockefeller-Fonds unterstützt, wofür wir unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Zusammenfassung.

Kryolith kristallisiert monoklin mit den Kantenlängen $a = 5,46 \text{ \AA}$, $b = 5,61 \text{ \AA}$, $c = 7,80 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ 11'$. Die Raumgruppe ist $C_{2h}^5 - P2_1/n$, $Z = 2$. Die Struktur besteht aus AlF_6 -Oktaedern und Na -Ionen, die Koordinaten siehe oben. Die Bestimmung der Raumgruppe durch Menzer und sein Strukturvorschlag sind unzutreffend.

Szeged, Institut für theoretische Physik der Universität.

Eingegangen 31. Dezember 1937.