

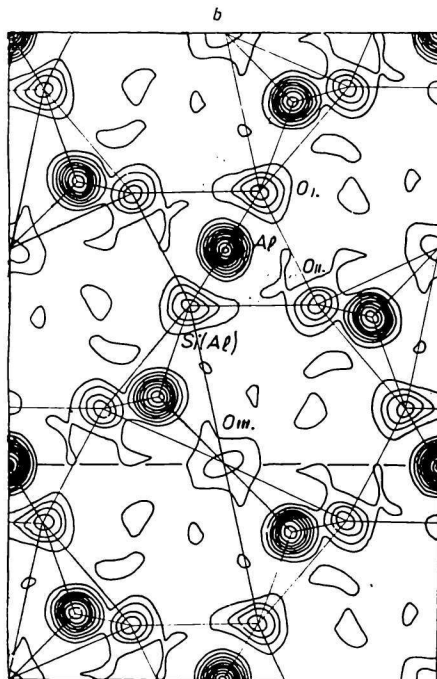
NIEKOJKO POZNÁMOK KU KRYŠTÁLOVEJ ŠTRUKTÚRE MULLITU

SLAVOMIL ĎUROVIČ

Katedra mineralógie a kryštalografie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave

Výskumný ústav pre hutnícku keramiku, rezortný ústav MHD v Bratislave

Pri revízii kryštálovej štruktúry mullitu sa použili monokryštály elektrotaveného mullitu o chemickom zložení 22,19 % SiO_2 , 76,85 % Al_2O_3 , 0,56 % Fe_2O_3 , 0,44 % TiO_2 ; išlo teda o fázu medzi β -mullitom a γ -mullitom podľa H. P. Rooksbyho a J. H. Partridgeho [1] alebo o tzv. pragit podľa R. Bártu a Č. Bártu [2]. V štádiu prvého spresnenia štruktúry ($R = 0,26$) sa získala projekcia elektrónovej hustoty $\sigma(x, y)$ (obr. 1), ktorá spolu s doteraz známymi údajmi o mullite [1—13] umožnila urobiť tieto predbežné závery:



Obr. 1. Projekcia elektrónovej hustoty mullitu do roviny XY . Vrstevnice sú zakreslené v absolútnej stupnici a zodpovedajú približne $3 e/\text{Å}^3$.

1. Taylorov [3, 4] model kryštálovej štruktúry mullitu možno v hrubých črtách považovať za správny.

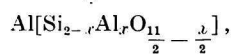
2. Kryštálová štruktúra „pragitu“ (2/1-mullitu) sa zásadne nelíši od kryš-

tálovej štruktúry bežného 3/2-mullitu, a preto nie je potrebné zavádzať preň osobitný názov „pragit“ [2].

3. Priamou metódou štruktúrnej analýzy sa potvrdzuje existencia sillimanitových dvojitéch reťazcov tetraédrov SiO_4^{4-} (v ďalšom len „sillimanitové reťazce“), ktoré na základe Taylorovho modelu navrhol N. V. Belov [14].

4. Z porovnania výšok a tvarov maxim v projekcii elektrónovej hustoty na obr. 1, ktoré zodpovedajú kyslíkovým atómom, vyplýva, že poloha O_{III} je obsadzovaná štatisticky, a to nielen čo do početnosti obsadzovania, ale aj čo do súradníc (dotyčná poloha je reprezentovaná difúznym nízkym maximom, zodpovedajúcim svojím najvyšším bodom ca $7,5 \text{ e}/\text{Å}^2$, zatiaľ čo ostávajúce kyslíkové maximá sú ostrejšie, s vrcholom pri ca $12,5 \text{ e}/\text{Å}^2$), takže možno hovoriť o štatistickom obsadzovaní blízkeho okolia polohy O_{III} . Prítomnosť difúzných stôp na difrakčných snímkach mullitu, ktoré pozorovali H. Scholze [8], C. Kurylenko [6], S. O. Agrell a J. V. Smith [13], je zrejme vyvolaná predovšetkým štatistickým obsadzovaním (avšak s určitým stupňom usporiadanosti) spomenutej polohy. Štatistické obsadzovanie polohy O_{III} potvrdzuje aj R faktor, ktorý má v tomto štádiu riešenia štruktúry hodnotu 0,26 pre štatistické obsadzovanie a 0,28 pre plné obsadzovanie polohy O_{III} .

5. Ak v štruktúre sillimanitu existujú sillimanitové reťazce o zložení $[\text{SiAlO}_5]_x^{3-}$, v štruktúre mullitu, kde dochádza k ďalšiemu zastupovaniu atómov Si atómami Al, musia existovať sillimanitové reťazce o zložení danom všeobecným vzorcom $[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{\frac{11}{2}-\frac{x}{2}}]_x^{3-}$, takže vzorec mullitu treba písať v tvare



kde $1,25 \leq x \leq 1,40$ pre 3/2-mullity, resp. 2/1-mullity, pričom základná bunka obsahuje dve jednotky tohto zloženia.

Na podrobnejšom výskume kryštálovej štruktúry mullitu sa pracuje.

V priebehu ďalšej práce sa zistilo, že štatistické vymechávanie atómov kyslíka v polohe O_{III} má za následok štatistické obsadzovanie novej (prázdnej) tetraedrickej polohy medzi O_{I} , O_{II} a O_{III} atómami Si—Al, takže tieto ležia vždy v tetraedrickej koordinácii, čo sa potvrdilo ďalším znížením R faktora asi o 4%.₀

Súhrn

Pomocou Fourierovej analýzy sa zistilo, že model kryštálovej štruktúry mullitu, ktorý navrhol W. H. Taylor [3], je v podstate správny. Poloha kyslíka O_{III} (obr. 1) je štatisticky obsadzovaná. Vzorec mullitu sa navrhuje písať v tvare $\text{Al}[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{\frac{11}{2}-\frac{x}{2}}]_x$.

ЗАМЕТКИ О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ МУЛЛИТА

СЛАВОМИЛ ДЮРОВИЧ

Кафедра минералогии и кристаллографии факультета естественных наук
Университета им. Коменского в Bratislave

Научно-исследовательский институт огнеупорных материалов в Bratislave

Выводы

Для ревизии кристаллической структуры мullита были использованы монокристаллы электроплавленного мullита содержащего 22,19 % SiO_2 , 76,85 % Al_2O_3 , 0,56 % Fe_2O_3 , 0,44 % TiO_2 , что отвечает β -, γ -мullиту [1], или так называемому прагиту [2]. В первом этапе была построена проекция электронной плотности $\sigma(x, y)$, которая вместе с данными уже опубликованных работ [1—13] могла быть использована для некоторых предварительных результатов.

Модель кристаллической структуры мullита по Тейлору [3] приблизительно правильна. Так как структура 2/1-мullита не отличается принципиально от нее, специальное название прагит является излишним. Было подтверждено существование двойных цепочек SiO_4^{4-} [14]. Атомы кислорода заполняют позиции O_{III} (фиг. 1) статистически, но, с какой-то степенью упорядочения, и вероятно, и одновременно с отклонениями от координат $\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$. Этим возможно качественно объяснить причину появления диффузионных пятен на рентгеновских снимках монокристаллов мullита [6, 8, 13].

Формулу мullита надо писать в виде $\text{Al}[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{\frac{11}{2}-x}]$, причем $1,25 \leq x \leq 1,40$ что отвечает мullитом в пределах 3/2—2/1.

Поступило в редакцию 19. 4. 1960 г.

EINIGE BEMERKUNGEN ZUR KRISTALLSTRUKTUR DES MULLITS

SLAVOMIL ĎUROVIČ

Lehrstuhl für Mineralogie und Kristallographie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenský-Universität in Bratislava

Forschungsinstitut für Hüttenkeramik in Bratislava

Zusammenfassung

Zur Revision der Kristallstruktur des Mullits wurden die Einkristalle des Elektroschmelzmullits der chemischen Zusammensetzung 22,19 % SiO_2 , 76,85 % Al_2O_3 , 0,56 % Fe_2O_3 , 0,44 % TiO_2 benützt. Diese entspricht also dem β -, γ -Mullit [1], oder dem sogenannten Pragit [2]. Im Anfangsstadium wurde eine Projektion der Elektronendichte $\sigma(x, y)$ konstruiert (Fig. 1), die mit Resultaten früherer Arbeiten [1—13] vorläufige Schlüsse ermöglicht.

Das Taylor'sche Mullitstrukturmodell [3] kann man annähernd als richtig betrachten. Es gilt im Wesentlichen auch für 2/1-Mullit und darum ist eine Einführung des speziellen Namens „Pragit“ nicht notwendig. Die Existenz der Doppelketten von Tetraedern SiO_4^{4-} [14] wurde bestätigt. Die Sauerstoffpositionen O_{III} (Fig. 1) sind statistisch, aber mit einem gewissen Ordnungsgrad besetzt, wobei wahrscheinlich auch einige Abweichungen von den Koordinaten $\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$ stattfinden. Dieses könnte auch die Frage des Vorhanden-

seins von diffusen Reflexen auf Röntgenaufnahmen der Mulliteinkristalle [6, 8, 13] qualitativ klären.

Die Mullitformel ist daher in der Form $\text{Al}[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{11-\frac{x}{2}}]_{\frac{x}{2}}$ (wo $1,25 \leq x \leq 1,40$ für 3/2- bis 2/1-Mullit) zu schreiben.

In die Redaktion eingelangt den 19. 4. 1960

LITERATÚRA

1. Rooksby H. P., Partridge J. H., J. Soc. Glass. Technol. 21, 338 (1939). — 2. Bárta R., Bárta Č., *Technologie silikátů (Sborník výzkumných prací IV)*, Praha 1957, 58. — 3. Taylor W. H., Z. Krist. 68, 503 (1928). — 4. Hey J. S., Taylor W. H., Z. Krist. 80, 428 (1931). — 5. Warren B. E., J. Am. Ceram. Soc. 1933, 412. — 6. Kurylenko C., pR 2, 107 (1952); cit. podľa [8]. — 7. Bárta R., Bartůška M., *Technologie silikátů (Sborník výzkumných prací IV)*, Praha 1957, 146. — 8. Scholze H., Ber. Deutsch. Keram. Ges. 32, 381 (1955). — 9. Bose A. K., Müller—Hesse H., Schwiete H. E., Arch. Eisenhüttenw. 27, 665 (1956). — 10. Bose A. K., Müller—Hesse H., Schwiete H. E., Arch. Eisenhüttenw. 28, 667 (1957).
11. Gelsdorf G., Schwiete H. E., Arch. Eisenhüttenw. 27, 807 (1956). — 12. Gelsdorf G., Müller—Hesse H., Schwiete H. E., Arch. Eisenhüttenw. 29, 513 (1958). — 13. Agrell S. O., Smith J. V., J. Am. Ceram. Soc. 43, 69 (1960). — 14. Belov N. V., Kristallografija 2, 366 (1957).

Do redakcie došlo 19. 4. 1960

Adresa autora:

Inž. Slavomil Ďurovič, Bratislava, Gottwaldovo nám. 2, Katedra mineralógie a kryštalografie PFUK.