

Acta Cryst. (1966). **20**, 931

Elastische und mechanische Eigenschaften von Na₂SO₄ (Thenardit). Von W. BAYH, *Mineralogisches Institut der Universität Tübingen, 74 Tübingen, Wilhelmstr. 56*, und S. HAUSSÜHL, *Kristallographisches Institut der Universität Freiburg i. Br., Deutschland*

(Eingegangen am 29. Dezember 1965)

Mit der vorliegenden Untersuchung an Natriumsulfat (Thenardit) ergänzen wir die Messungen an wasserfreien Sulfaten einwertiger Kationen, über die der eine von uns kürzlich berichtet hat (Haussühl, 1965). Von besonderem Interesse war die Frage, wie sehr sich K₂SO₄ und Na₂SO₄ im mechanischen Verhalten unterscheiden, und ob die an anderen Kristallarten mit analogem chemischen Bestand beobachteten Beziehungen auch hier gelten.

Wasserklare Kristalle mit Durchmessern von mehreren cm wurden durch langsames Eindunsten wässriger Lösungen bei etwa 40°C hergestellt. Die zur Raumgruppe *Fddd* gehörenden Kristalle entwickeln folgende Formen [geordnet nach der Rangfolge; Aufstellung nach Groth (1908)]: {111}, {110}, {113}, {010} und {131}. Die Kristalle lassen sich gut nach (010), weit schwieriger auch nach (101) spalten. Die Plastizität erweist sich als stark anisotrop.

Zur Bestimmung der elastischen Konstanten wurden die Ausbreitungsgeschwindigkeiten elastischer Wellen in den rhombischen Hauptrichtungen und in den Richtungen ihrer Winkelhalbierenden mit dem verbesserten Schaefer-Bergmann-Verfahren gemessen. Die thermoelastischen Konstanten ergaben sich aus der Verschiebung der Eigenfrequenzen dicker Platten im Bereich von -20°C bis +20°C. Ausserdem wurde die Eindruckhärte (Vickershärte) auf verschiedenen angeschliffenen und polierten Flächen mit dem Durimet-Gerät der Firma Leitz, Wetzlar, gemessen. Die Schleiffestigkeit bestimmten wir nach Kusnezow (1961) durch gegenseitiges Schleifen auf Spaltflächen von NaCl-Kristallen mit Korundpulver (Korndurchmesser etwa 33μ). Als Schleifflüssigkeit diente eine Lösung von 10⁻¹-molarer Stearinsäure in *m*-Xylol. Die Koeffizienten der thermischen Ausdehnung α_i ermittelten wir mit einem Fizeau-Interferometer im Bereich von -20°C bis +20°C. Die Messwerte sind in den folgenden beiden Tabellen zusammengestellt. Die relativen Fehler liegen unter folgenden Schranken:

$$c_{11}, c_{22}, c_{33} : 0,5\% ; c_{12}, c_{13}, c_{23} : 3\% ;$$

$$c_{44}, c_{55}, c_{66} : 2\% ;$$

$$T_{11}, T_{22}, T_{33} : 2\% ; T_{12}, T_{13}, T_{23} : 6\% ;$$

$$T_{44}, T_{55}, T_{66} : 6\% ; \alpha_i : 5\% .$$

Die Reproduzierbarkeit der Mittelwerte aus je vier Einzelmessungen bei den Härte- und Festigkeitsmessungen liegt innerhalb einer Fehlerbreite von 5%.

Tabelle 1. *Elastische Konstanten c_{ij} (bei 20°C), thermoelastische Konstanten T_{ij} (bei 0°C), Koeffizienten der thermischen Ausdehnung α_i (bei 0°C) und Dichte ρ (bei 20°C) von Na₂SO₄ (Thenardit)*

Einheiten: c_{ij} in 10¹¹ erg.cm⁻³, T_{ij} in 10⁻³ °C⁻¹, α_i in 10⁻⁶ °C⁻¹ und ρ in g.cm⁻³

$$c_{11} = 8,035, c_{22} = 10,54, c_{33} = 6,736, c_{12} = 2,981, c_{13} = 2,558,$$

$$c_{23} = 1,675, c_{44} = 1,477, c_{55} = 1,802, c_{66} = 2,359$$

$$T_{11} = -0,49, T_{22} = -0,60, T_{33} = -0,50, T_{12} = -0,19,$$

$$T_{13} = -0,37, T_{23} = +0,39, T_{44} = -0,17, T_{55} = -0,70,$$

$$T_{66} = -0,26$$

$$\alpha_1 = 14, \alpha_2 = 17, \alpha_3 = 38; \rho = 2,668.$$

Tabelle 2. *Auf Flächen (hkl) gemittelte Eindruckhärten (Vickershärten) H (kg.mm⁻²) und Schleiffestigkeiten F nach Kusnezow, bezogen auf NaCl (100) ($F_{\text{NaCl}} = 1$ gesetzt)*

Schleifflüssigkeit 10⁻¹-molare Stearinsäure in *m*-Xylol, Schleifmittel Korund (Korndurchmesser etwa 33μ). Die Symbole (hkl)' bezeichnen angeschliffene Flächen, bezogen auf ein kartesisches Grundsystem, dessen Achsen parallel zu den rhombischen Hauptrichtungen verlaufen.

Fläche	(100)	(010)	(001)	(110)'	(011)'	(101)'	(111)
H	78	34	30	38	28	54	55
F	1,52	1,54	1,45	1,48	1,29	1,16	1,22

Die elastische Anisotropie $c_{22} > c_{33}$ lässt sich qualitativ aus dem Verlauf der Hauptbindungsketten deuten. Diese erstrecken sich zickzackförmig in Richtung [011]. Wegen $a_2 > a_3$ überwiegt die Komponente dieser Bindungen in Richtung von a_2 und daraus resultiert $c_{22} > c_{33}$. Die qualitative Abstufung der übrigen elastischen Konstanten lässt sich nur mit Hilfe einer detaillierten Diskussion der Struktur ableiten. Darauf muss hier verzichtet werden. Bemerkenswert ist der geringe Wert für c_{44} . Er macht die ungewöhnlich starke Anisotropie des plastischen Verhaltens verständlich. Als Gleitebenen treten hauptsächlich (010) und schwächer auch (001) in Erscheinung. Die Gleitrichtungen [001] bzw. [010] können unmittelbar aus den nach [001] bzw. [010] gestreckten Vickerseindrücken geschlossen werden. Die kritische Schubspannung für eine Betätigung dieser Gleitsysteme ist proportional c_{44} .

Die thermoelastischen Konstanten $T_{ij} = d \log c_{ij} / dT$ (T Temperatur) zeigen mit Ausnahme von T_{23} und T_{55} nur eine schwache Anisotropie. Überraschend ist der positive Wert für T_{23} . Mit steigender Temperatur wächst die Abweichung von der Cauchy-Relation $c_{ij} = c_{9-i,j}, 9-i-j$ im Sinne eines Überwiegens der Querkontraktionskoeffizienten c_{ij} über die Schubwiderstände $c_{9-i,j}, 9-i-j$.

Der Vergleich von Volumkompressibilität, Plastizität und Schleiffestigkeit von K₂SO₄ und Na₂SO₄ bestätigt einige erst kürzlich an anderen Kristallarten aufgefundenene Regeln. Für zwei Substanzen I und II mit analogem chemischen Stoffbestand und von ähnlichem Bindungstyp gilt: (Haussühl, 1964)

$$\frac{K(\text{I})}{K(\text{II})} = \frac{Q(\text{II})}{Q(\text{I})} \cdot \frac{MV(\text{I})^{4/3}}{MV(\text{II})^{4/3}} .$$

Dabei ist K die Volumkompressibilität, MV das Molvolumen und Q ein Faktor, der in isotypen Reihen mit zunehmender Polarisierbarkeit der Bausteine schwach ansteigt. Für im obigen Sinne vergleichbare Substanzen I und II sollte das Verhältnis $Q(\text{II})/Q(\text{I})$ etwa den Wert 1 annehmen. Aus dem Vergleich von Natrium- und Kaliumhalogeniden ist für $Q(\text{Na}_2\text{SO}_4)/Q(\text{K}_2\text{SO}_4)$ ein Wert von etwa 0,95 zu erwarten. Dabei ist berücksichtigt, dass die Zahl der gemeinsamen Bausteine bei den beiden Sulfaten etwa doppelt so gross ist wie im Falle der Halogenide. Mit dem aus den elastischen Konstanten der Tabelle 1 berechneten Wert $K(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,235 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{erg}^{-1}$ und dem schon früher bestimmten Wert $K(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,314 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{erg}^{-1}$ (Haussühl, 1965) ergibt sich unter Benutzung der bekann-

ten Werte für die Molvolumina $Q(\text{Na}_2\text{SO}_4)/Q(\text{K}_2\text{SO}_4) = 1,01$.

Eine andere Regel betrifft das Produkt aus der Eindruckshärte H und der Schleiffestigkeit F , das bei Substanzen mit ähnlicher Kompressibilität nur wenig variiert (von Engelhardt & Haussühl, 1965). Mit steigenden elastischen Konstanten, also fallender Kompressibilität, findet man mit wenigen Ausnahmen ein Ansteigen des Produktes $H \cdot F$. Die räumlich gemittelte Eindruckshärte bzw. Schleiffestigkeit (bezogen auf $F_{\text{NaCl}} = 1$) ist für Na_2SO_4 46,3 $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ bzw. 1,33 und für K_2SO_4 115 $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ bzw. 0,33. Das Produkt $H \cdot F$ fällt demnach bei Na_2SO_4 etwas grösser aus als bei K_2SO_4 in Übereinstimmung mit dem Unterschied in der Kompressibilität.

Acta Cryst. (1966). **20**, 932

Further refinement of the triuret structure. By HANS RINGERTZ, *Department of Medical Physics, Karolinska Institutet, Stockholm, Sweden*

(Received 29 December 1965)

In an earlier paper (Carlström & Ringertz, 1965) the crystal and molecular structure of triuret (carbonyldiurea, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$) was presented. It was then pointed out that the refinement could have been carried further by applying anisotropic temperature parameters. This has now been done, with the use of the program ORFLS by Busing, Martin & Levy (1962) on an IBM 7090 computer. As in the preceding paper 1063 observed intensities except the outstandingly strong 200 reflexion were used in the refinement. The 168 accidentally absent reflexions were now given zero intensity. The scattering factors for neutral atoms were

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Untersuchung in dankenswerter Weise.

Literatur

- ENGELHARDT, W. v. & HAUSSÜHL, S. (1965). *Fortschr. Min.* **42**, 5.
 GROTH, P. (1908). *Chemische Kristallographie*. II. Leipzig: Wilhelm Engelmann.
 HAUSSÜHL, S. (1964). *Phys. Kondens. Materie*, **3**, 139.
 HAUSSÜHL, S. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 839.
 KUSNEZOW, W. D. (1961). *Einfluss der Oberflächenenergie auf das Verhalten fester Körper*, S. 155. Berlin: Akademie-Verlag.

taken from *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) and one scale factor was used. An initial isotropic refinement cycle gave an R value equal to 0.128, which was reduced to the final value 0.081 after two cycles with anisotropic temperature factors in the form $\exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - \beta_{12}2hk - \beta_{13}2hl - \beta_{23}2kl)$. Throughout the calculations the thermal parameters of the hydrogen atoms were set equal to those of the corresponding nitrogen atoms. The corresponding final R value excluding the non-observed reflexions was 0.068. On request, a table of observed and calculated F values can be obtained from the author.

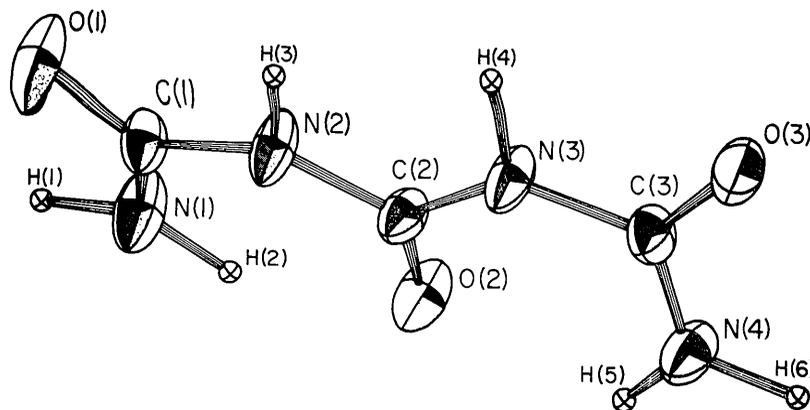


Fig. 1. Thermal ellipsoid representation of a triuret molecule. Ellipsoids enclose 74% of probability. Structure is viewed along an axis 15 degrees from the crystallographic a axis.

Table 1. *Final fractional atomic positional parameters and anisotropic temperature factor parameters for the non-hydrogen atoms, all with estimated standard errors and times 10^5*

	x/a	σ	y/b	σ	z/c	σ	β_{11}	σ	β_{22}	σ	β_{33}	σ	β_{12}	σ	β_{13}	σ	β_{23}	σ
C(1)	21810	48	59060	42	6324	13	1113	72	628	54	59	6	142	50	183	17	52	14
C(2)	24565	48	30815	40	12636	13	1179	73	448	51	68	6	-28	49	199	18	9	14
C(3)	24486	48	9836	43	20595	13	1086	73	641	55	55	6	21	50	154	17	32	14
N(1)	29948	48	50297	39	3301	13	1851	79	677	52	115	6	413	51	378	19	100	14
N(2)	19177	46	49060	36	10775	12	1809	77	498	47	95	6	304	48	348	18	74	13
N(3)	22233	46	27007	36	17714	12	1819	76	422	46	87	6	161	47	313	18	40	13
N(4)	25470	48	-5663	37	17821	13	1941	80	511	48	90	6	-90	49	292	18	5	14
O(1)	16373	42	75650	32	5613	12	2392	76	577	43	147	6	464	45	483	18	131	13
O(2)	30602	39	19572	30	10159	10	1972	67	513	40	106	5	133	41	377	16	18	11
O(3)	25023	42	9878	31	25673	10	2317	71	549	41	83	5	50	44	320	16	31	11