

## A szilikátok rendszere. II.

Írta : NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN.

Földünk kérgének jóval több, mint 90%-át teszik ki a szilikátok csoportjába sorolható ásványok, amelyeknek a száma kétszázon felül van. A rendszeres ásványtan legfontosabb feladatai közé tartozik tehát a szilikátokat oly rendszerbe foglalni, amely ezeknek az ásványoknak a kémiai, fizikai és kristálytani sajátosságait a legteljesebb mértékben figyelembevéve, azoknak magyarázatát is tudja adni.

DANA klasszikus ásványrendszerének alapjául a kémiai összetételt választotta, a kisebb csoportokat a kristálytani sajátosságok szerint foglalta össze. Ez a rendszer nagy vonásaiban mindvégig fenn is fog maradni, de módosításra van szükség, ha az alapjául szolgáló kémiai ismeretek mélyülnek.

A szilikátok kémiája még néhány évvel ezelőtt is úgyszólván terra incognita volt, mert a fizikokémiai vizsgálatok általános módszereivel a szilikátokat megközelíteni nem lehet. A kristályos szilikátok nem oldhatók fel, nem olvashatók meg, még kevésbé gőzölögtethetők el oly módon, hogy a folyamat megfordítható lenne. Csak oly módszer használható tehát a kutatásukra, amely eredeti szerkezetüket nem változtatja meg, szóval valamely fizikai módszer. Ezt a módszert a Röntgensugárral való szerkezeti kutatás adja a kezünkbe.

A Röntgensugarakkal való szerkezeti kutatás felfedezője, W. L. BRAGG, néhány évvel ezelőtt hozzáfogott a szilikátok szerkezetének a felderítéséhez. Manchesteri laboratóriumában munkatársaival együtt sikerült számos szilikát szerkezetét teljesen meg is határozniok, megadva az atomok térbeli elrendeződését pontos koordinátákkal. Így a szerves kémiában hasz-

nálatos szerkezeti képleteknél még részletesebb, mert háromdimenziós modellt kapunk a szilikátok szerkezetéről. A különböző szilikátok szerkezete közt bizonyos alapvető hasonlóság van, egyszersmind azonban különbségek is lépnek fel. Ezeknek a szerkezeti típusoknak az alapján lehetővé vált olyan rendszer felállítása, amely teljesen következetes és egyszersmind a fizikai és kémiai sajátságok magyarázatát is lehetővé teszi.

W. L. BRAGG a szilikátok szerkezetéről írt összefoglaló munkájában<sup>1)</sup> megadja a szilikátok új rendszerének alapvonalait. Jelen sorok írója ebbe a rendszerbe besorozta mindazokat a szilikátokat, amelyek kristályosak és amelyeknek a kémiai képletét biztosan ismerjük.<sup>2)</sup> DANA rendszerének alapvonalai az új rendszerben is fennmaradtak, több lényeges pontban azonban módosítani kellett ezt a klaszikus rendszert, ami azonban minden esetben egyszerűsítést és a következetesség érvényesülését jelenti.

Mióta az utóbbi munka megjelent, újabb szilikátok szerkezetét határozták meg és ezek az újabb eredmények arra mutatnak, hogy a rendszer még egy pontban lényegesen egyszerűsíthető. Az eredeti fogalmazásban ugyanis két nagy csoportba tartoztak az összes szilikátok: a tulajdonképeni szilikátok és az idegen anionokat tartalmazó szilikátok csoportjaiba. Miután különösen az utóbbi csoportba sorolható szilikátok szerkezetét ma már részletesebben ismerjük, kimondható, hogy nincs szükség arra, hogy külön csoportot állítsunk fel az idegen anionokat tartalmazó szilikátok számára, mert ezek is minden nehézség nélkül beilleszthetők az ilyen anionokat nem tartalmazó szilikátok csoportjaiba.

A szilikátok az ionos vegyületek közé tartoznak; szerkezetükben egyes molekulák nem ismerhetők fel, épúgy, mint a konyhasóban sem találunk NaCl molekulákat, hanem csak szabályosan illeszkedő Na- és Cl-ionokat. Maguk az ionok első közelítésben gömböknek tekinthetők, amelyeknek az átmérője közel állandók. A gyakrabban előforduló ionok sugarai a következők:

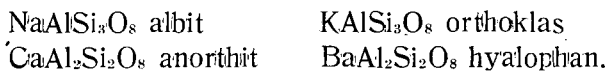
<sup>1)</sup> Zeitsch. f. Kristallographie, 74, 237 (1930).

<sup>2)</sup> Zeitsch. f. phys. Chem. B. 9, 356 (1930).

## I. Táblázat.

B <sup>2+</sup>	0·3 Å	} Z
Be <sup>2+</sup>	0·3	
Si <sup>4+</sup>	0·39	
Al <sup>3+</sup>	0·55	} Y
Ti <sup>4+</sup>	0·64	
Fe <sup>3+</sup>	0·67	
Mg <sup>2+</sup>	0·78	
Fe <sup>2+</sup>	0·83	} X
Mn <sup>2+</sup>	0·90	
Na <sup>+</sup>	0·98	
Ca <sup>2+</sup>	1·06	} W
K <sup>+</sup>	1·33	
Ba <sup>2+</sup>	1·43	
O <sup>2-</sup>	1·32	}
OH <sup>-</sup>	1·35	
F <sup>-</sup>	1·32	

Az izomorf helyettesítés oly módon történik, hogy azonos előjelű ionok, melyeknek átmérője közelítőleg egyenlő, akkor is helyettesíthetik egymást, ha vegyértékük nem azonos. Természetesen a vegyérték-egyensúly fennmarad, mert *ilyenkor mindig egyidejűleg két ion cserélődik ki*. Példa erre a mineralógusok által régebben felfedezett izomorfia az albit és anorthit, továbbá az orthoklas és a hyalopphan közt.



Ilyen izomorfia mindenesetre csak a nyiltabb, kevésbé szorosan illeszkedő szilikátok esetében lehetséges és itt is csak a szilikátrács nagy merevsége teszi ezt lehetővé. A jól oldódó sók közt ilyenféle kettős kicserélődés nem ismeretes.

Ezeknek az ionátmérőknek a figyelembevételével azután számos, igen komplikált kémiai összetételű szilikát képlete egyszerűsödik. Különösen F. MACHATSCHKI dolgozott nagy eredménnyel ilyen irányban és kimutatta, hogyha összefoglaljuk a kationok közül a  $0·4 \pm 0·1$  Å sugarúakat Z-vel jelölve (l. a fenti táblázatot), a  $0·75 \pm 0·15$  Å sugarúakat Y-nal, az  $1·0 \pm 0·1$  Å su-

garúákat X-szel és az  $1.3 \pm 0.1 \text{ \AA}$  sugarúakat W-vel jelölve, az eddig meg nem magyarázható szilikátelemlések nagyrésze aránylag egyszerű képletekre vezethető vissza. Ilyenek pl. a turmalin, melynek képlete MACHATSCHKI szerint  $XY_3B_3Si_6O_{27}OH, F_4$ , pl.  $Al_5Mg_3[B_3Si_6O_{27}]CaMg(OH, F)_4$ , a gránát tudvalevőleg  $X_3Y_2Z_4O_{12}$ , pl.  $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ , a vezuvián  $X_{10}Y_{13}Si_{18}(O, OH, F)_{76} = 6 \text{ gránát} + CaMg(OH)_4$  és i. t. A csoportok határán álló ionok, vagyis Al ( $r=0.55 \text{ \AA}$ ) és Mn ( $r=0.90 \text{ \AA}$ ) mindkét csoportban szerepelhetnek. Remélhető, hogy ennek az eljárásnak a továbbfejlesztésével az eddig még fel nem derített szerkezetek is megoldhatóak lesznek.

A szerkezetek jellemző sajátosságát az adja meg, hogy a bennük nagy számban jelenlevő oxigén (és a vele izomorf hidroxil és fluor) ionok átmérője a többi ionok átmérőjénél jelentősen nagyobb, úgy hogy legtöbb esetben az oxigénionok elrendeződése szabja meg a szerkezet alapján. A kis átmérőjű  $Si^{4+}$  ionok körül az oxigénionok mindig úgy helyezkednek el, hogy középpontjaik közelítőleg szabályos tetraédert alkotnak, amelynek súlypontjában foglal helyet a Si ion. Az elrendeződés alapelve mindig ugyanez marad, akkor is, ha a  $Si^{4+}$  és az  $O^{2-}$  aránya a kristályban különbözik 1:4-től. Ha az arány 1:4 vagy ennél nagyobb, a tetraéderek függetlenek egymástól.<sup>3)</sup> Abban az esetben, ha az arány 1:4-nél kisebb, a tetraéderek egy vagy több oxigénje egyidejűleg két tetraéderhez tartozik. Két  $SiO_4$  tetraéder egyesüléséből keletkezik az  $Si_2O_7$  ion és i. t. Az egyesülés folytatódása zárt csoportokra is vezethet, így keletkeznek a zárt Si-O-gyűrűk, pl. a berillben  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$  meglevő  $Si_6O_{18}$  hatszöges gyűrű. Ismétlődhetik az egyesülés folytonosan is, egy, két vagy három dimenzióban. Az első esetben Si-O-láncok keletkeznek,  $(SiO_3)_n$  brutto összetétellel, így még minden tetraéder két-két oxigénje szabad. A láncok oldalán szabadon maradt oxigénionok révén két lánc összekapcsolódhatik úgy, hogy  $Si_4O_{11}$  összetételű kettős láncok állanak elő, ha pedig ez az összekapcsolódás végtelen sokszor megismétlődik,  $Si_4O_{10}$  összetételű Si-O-síkok (rétegek) keletkeznek. Végül pedig ezek a síkok egymással párhuzamosan összeforrhatnak a még fenn-

<sup>3)</sup> Kivétel csak a danburit (I. a. II. Táblázatot).

maradt, végső szabad oxigénjeikkel háromdimenziós Si-O-hálózatú, amelynek a bruttó összetétele  $\text{SiO}_2$ . Utóbbi eset a  $\text{SiO}_2$  különböző kristályformáiban, (kvarc, cristobalit, tridimit) valósul meg a természetben; minthogy azonban a fentebbiek szerint a Si-t részben Al is helyettesítheti, marad még fenn a hálózatnak negatív vegyértéke, amely egyéb kationok lekötését lehetővé teszi (földpátók, zeolitok stb.).

Egyszerű,  $\text{SiO}_2$  összetételű láncok találhatók pl. a pyroxenekben,  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})$  összetételű kettős láncok az amphibolokban;  $(\text{Si}_4\text{O}_{10})$  összetételű síkok bizonyos csillámokban, azután az apophyllitben és i. t.

Az így létrejött vegyületekhez csatlakozhatnak olyanok, amelyeknek a kristályrácsa az előbbiektől csak egy fémhidroxidréteg közbeiktatásával különbözik. Ezeket a megfelelő alapvegyület mellé a „bázisos ág“-hoz soroltuk.

Rendszerünkben nincs alapvető különbség a „vízmentes“ és „víztartalmú“ szilikátok közt, mint DANA rendszerében, ahol egyébként ebben a tekintetben számos következetlenség fordul elő.

A szilikátok kémiai és fizikai sajátságainak magyarázata a rendszer segítségével megtalálható idézett munkámban.

Maga a rendszer a következő:

## II. Táblázat.

### I. Ortoszilikátok.

a) Egyvegyértékű fémekkel: ismeretlenek.

b) Kétvegyértékű fémekkel: Bázisos ág:

*Chrysolith v. olivincsoport:*

*Chondroditesoport:*

α) Forsterit  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

α) Norbergit

Chrysolith  $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{Mg}(\text{OH},\text{F})_2$

Fayalit  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$

β) Chondrodit

Knebelit  $(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{SiO}_4$

$2\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{Mg}(\text{OH},\text{F})_2$

Tephroit  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$

γ) Humit

β) Monticellit  $\text{CaMgSiO}_4$

$3\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{Mg}(\text{OH},\text{F})_2$

*Phenakitsoport:*

δ) Klinohumit

Phenakit  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$

$4\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{Mg}(\text{OH},\text{F})_2$

Willemit  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$

**Datolithcsoport:** $\alpha$ ) Datolith  $\text{CaBSiO}_4\text{OH}$ 

Homilit

 $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{BO})_2(\text{SiO}_4)_2$  $\beta$ ) Axinit $\text{H}_2\text{X}_4(\text{BO})\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_5$ **c) Háromvegyértékű fémekkel:****Cianitcsoport:** $\alpha$ ) Cyanit  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  $\beta$ ) Andalusit  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  $\gamma$ ) Sillimanit  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  $\delta$ ) Mullit  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  $\epsilon$ ) Topáz  $(\text{AlF})_2\text{SiO}_4$ **Eulytítcsoport:** $\alpha$ ) Eulytít  $\text{Bi}(\text{SiO}_4)_3$  $\beta$ ) Agricolit  $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ **d) Négyvegyértékű fémekkel:****Zirkoncsoport:** $\alpha$ ) Zirkon  $\text{ZrSiO}_4$  $\beta$ ) Thorit  $\text{ThSiO}_4$ **e) Egy- és kétvegyértékű fémekkel: ismeretlenek.****f) Egy- és háromvegyértékű fémekkel:****Nephelincsoport:** $\alpha$ ) Nephelin  $\text{NaAlSiO}_4$  $\beta$ ) Kaliophilit  $\text{KAlSiO}_4$ **g) Két- és háromvegyértékű fémekkel:****Gránátcsoport:**Gránát  $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ Schorlomit  $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ 

Bázisos ág:

Vesuvian

 $6\text{X}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3\cdot\text{CaMg}(\text{OH})_4$ **h) Két- és négyvegyértékű fémekkel:****Titanitcsoport:**Titanit  $\text{CaTiSiO}_5$ Guarinit  $\text{CaTiSiO}_5$ **Turmalincsoport:**

Turmalin

 $\text{Y}_3(\text{BO})_3(\text{SiO}_4)_6\cdot\text{CaMg}(\text{OH},\text{F})_4$ 

Bázisos ág:

**Staurolithcsoport:**

Staurolith

 $2\text{Al}_2\text{SiO}_5\text{Fe}(\text{OH})_2$ **Zunyitcsoport:**

Zunyit

 $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3\text{Al}_6(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_6$

## II. Zárt Si-O-csoportok.

### Diszilikátok :

- a) Egyvegyértékű fémekkel: ismeretlenek.  
 b) Kétvegyértékű fémekkel:

#### Melilithcsoport:

Melilith  $\text{Ca}_2(\text{Mg,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_7$   
 Meliphanit  $(\text{Ca,Na})_2\text{Be}(\text{Si,Al})_2(\text{O,F})_7$   
 Leukophanit

#### Barysilicsoport:

Barysilit  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$

#### Danburitcsoport:

Danburit  $\text{CaB}(\text{BO})(\text{Si}_2\text{O}_7)$

- c) Háromvegyértékű fémekkel:

#### Thorveititcsoport:

Thorveitit  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

### Si-O-gyűrűk :

3-gyűrűk:

#### Benitoitcsoport:

Benitoit  $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$

6-gyűrűk:

#### Beryllcsoport:

- α) Beryll  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$   
 β) Cordierit  $\text{Al}_3\text{Mg}_2(\text{Si}_5\text{Al})\text{O}_{18}$

## III. (SiAl)-O-láncok.

### Egyszerű lánc :

#### a) Pyroxencsoport:

Diopsid  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$   
 Augit  $\text{CaY}[(\text{Si,Al})\text{O}_3]_2$   
 Akmit  $\text{NaFe}^{++}(\text{SiO}_3)_2$   
 Spodumen  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$   
 Jadeit  $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$

b) *Enstatitcsoport:*

Enstatit  $\text{MgSiO}_3$   
 Hypersthen  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$   
 Bronzit  $\text{FeSiO}_3$

c) *Wollastonitcsoport:*

Wollastonit  $\text{CaSiO}_3$

**Kettős lánc:**a) *Amphibolcsoport:*

$\alpha$ ) Anthophyllit  $\text{Mg}_7(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$   
 $\beta$ ) Tremolit  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$   
 Aktinolith  $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$   
 Kupfferit  $\text{Mg}_7(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$   
 Hornblende  $\text{X}_{2-3}\text{Y}_5[(\text{Si,Al})_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$   
 Glaukophan            "            "  
 Riebeckit            "            "  
 Krokydolith         "            "  
 Arivedsonit         "            "

b) *Serpentincsoport:*

Chrysotil  $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$

**IV. (Si,Al)-O-sikok.**a) *Petalitcsoport:*

Petalit  $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)$

b) *Apophyllitcsoport:*

Apophyllit  $\text{Ca}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2 \cdot \text{KF} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

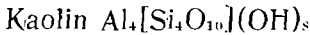
c) *Csillámcsoport:*

Muscovit  $\text{K}(\text{Al}_2\text{Mg}_3)[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$   
 Paragonit  $\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$   
 Lepidolit  
 Zinnwaldit  
 Biotit  
 Phlogopit

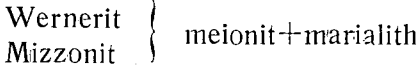
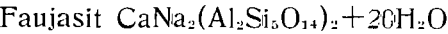
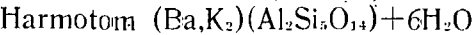
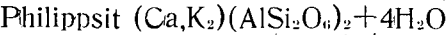
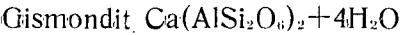
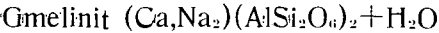
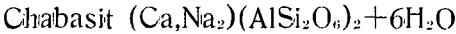
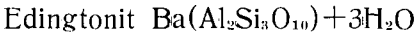
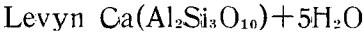
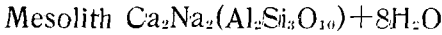
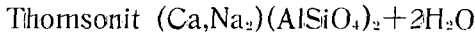
d) *Clintonitcsoport:*

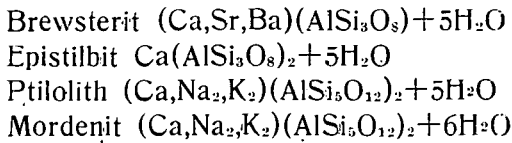
Margarit  $\text{CaAl}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$   
 Chloritoid  $(\text{Fe,Mg})_2\text{Al}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$



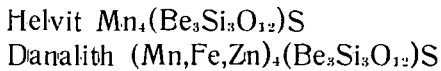
e) *Chloritcsoport:*f) *Steatitcsoport:*g) *Kaolincsoport:*

## V. Három dimenziós (Si,Al)-O-hálózat.

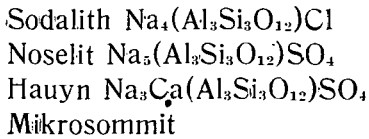
a) *Meionit (skapolith)-csoport:*b) *Euklascsoport:*c) *Zeoliticsoport:*



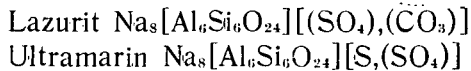
d) *Helvitcsoport:*



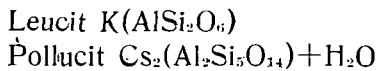
e) *Sodalithcsoport:*



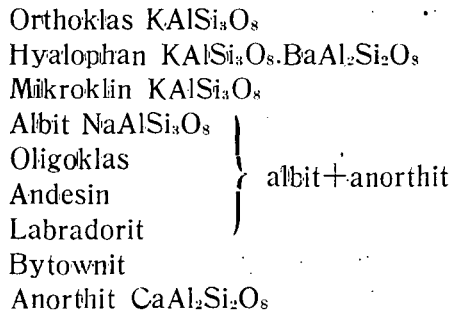
f) *Lazuricsoport:*



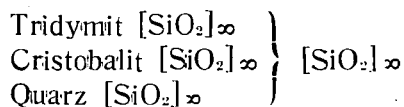
g) *Leucitcsoport:*



h) *Földpátcsoport:*



j) *Quarzcsoport:*



A rendszer jelen alakjában magában foglalja a Si-O-elrendeződések elméletileg lehetséges összes alakjait. Így tehát a még meg nem határozott kristályszerkezetek is helyet fognak

találni benne, akár a már ismeretes csoportokba tartoznak, akár új szerkezeti típus képviselői. Nem lehetett még beosztani a rendszerbe oly szilikátokat, amelyek kémiai összetétele nem ismeretes biztosan, továbbá azokat, amelyek nem kristályosodnak. Utóbbiak azonban nem is jól definált vegyületek és így egy a kristályszerkezeten alapuló rendszerben helyet nem találhatnak.

A rendszer felállítása óta több szilikát szerkezetét határozták meg. Ilyenek pl. az eulytit, enstatit, anthophyllit, natrolith, helvit stb. Mindezek igazolták az idézett műben előre megállapított rendszertani helyzetüket.

Szeged, 1931. április.

### *Zusammenfassung.*

Das auf Grund der Strukturbestimmungen der BRAGGSchen Schule aufgestelltes Silikatsystem (Zeitschr. f. phys. Chem. *B.* 9,356 (1930) wird in der Weise modifiziert, dass die früher als „Silikate mit fremden Anionen“ bezeichneten Silikate, für welche in der ersten Fassung eine eigene grosse Abteilung vorgesehen war, nunmehr den neueren Strukturbestimmungen Rechnung tragend in die Abteilungen der „eigentlichen Silikaten“ eingeteilt wurden. Alle seit der Aufstellung des Systems (loc. cit.) ermittelten Strukturen fügen sich ungezwungen auf die vorhergesagten Stellen ein. Über Einzelheiten gibt die Tabelle im Text Auskunft.