

A sokféle elválás technikai jelentősége a bányászás és feldolgozás szempontjából kedvező, mert kisebb tömbök könnyen leválaszthatók s a palás-rhomboidos szerkezetűek könnyen és gyorsan hasíthatók kockákra. Utak építésére kiválóan alkalmas anyag.

Építkezés szempontjából kedvezőtlenek e litoklázisok, mert ilyen kőzetekből nagy látatömböket nem lehet előállítani. Legfeljebb a lávapados elválású látatömbök használhatók, ha a parallel elválások az építkezésnél horizontálisan fekszenek. Mindamellet a sokszor észre nem vehető más irányú latens litoklázisai miatt szilárdsága mégis bizonytalan.

Külön beható tanulmányt igényelne más andezites hegyek formalakulataival való összehasonlítás útján annak eldöntése, hogy vajjon a térszíni kisformáknak az egész Nagyhegyre kiterjedő, mindenütt jellegzetes domborúsága nincs-e összefüggésben a köríves, hengeres és gömbhéjas elválással. (Lásd II. tábla 2. rajz. Fénykép után.) Nem ismétlődik-e meg 300—500 m-es távolságokban az, amit ez az ábra 30—50 m-es távolságokban szemléltet? Mert hiszen az kétségtelen, hogy a fényképre felvett kis területen a mállás, denudáció és részben az erózió is utána igazodik a kőzetek köríves, hengeres és gömbhéjas elválási hajlandóságának.

*

Végül pedig köszönetemet fejezem ki:

a Magyarhoni Földtani Társulat elnökségének azért, hogy tanulmányom megjelenését lehetővé tette, DR. SZENTPÉTERY ZSIGMOND szegedi egyetemi tanár úrnak azért, hogy földrajzi morfológiai és jelen tanulmányom érdekében begyűjtött kőzetmintáimnak az Egyetemi Ásvány- és Földtani Intézetben való tudományos vizsgálatát lehetővé tette, DR. VITÉZ LENGYEL ENDRE egyetemi adjunktus úrnak pedig kőzetmintáimnak tudományos petrográfiai feldolgozásáért.

ÚJABB ADATOK A SZILIKÁTOK KÉMIAJÁHOZ.

Írta: ENDRÉDY ENDRE.*

Sok kutató foglalkozott a szilikátok szerkezetének kiderítésével. Az első ilyenemű kísérletek, pl. RAMMELBERG-éi,¹ oda céloztak, hogy az elemzés útján nyert empirikus formulát racionálisabb alakba öntsék. Azonban ilyen számítások semmi pozitív adatot nem szolgáltathattak a molekula szerkezetét illetőleg. Már sokkal racionálisabb alapul szolgálhatnak azok a lebontási-átalakítási kísérletek, amelyeket LEMBERG,²

* Előadta a Magyarhoni Földtani Társulat 1926. évi május hó 19-i szakülésén.

¹ RAMMELBERG: Mineralchemie.

² LEMBERG: Zeitschrift d. Deutsch. Geol. Ges. 1876—1885.

THUGUTT,³ CLARKE⁴ végeztek; vagy például G. TSCHERMAK-nak⁵ és tanítványainak a kovasavhidrátok előállítására vonatkozó kutatásai. A sok közül csak GANS,⁶ VAN BEMMELEN,⁷ STREMMER,⁸ JORDIS⁹ és VERNADSKY¹⁰ nevét akarom még megemlíteni. Mint látható, a kérdés igen sok kutatót foglalkoztatott, sikerült is eredményeket felmutatniok, de ezek mégsem kielégítőek. Céltalan volna az irodalom felsorolását folytatni, csak két kutatónak a kísérleteit óhajtom felemlíteni, minthogy a továbbiakban kissé részletesebben fogok rájuk hivatkozni: JACOB-nak¹¹ és REYNOLDS-nak.¹²

JACOB a szilikátokat a WERNER-elmélet¹³ értelmében komplexsók-nak fogja fel és az alkotó komplexsavakat az elemzési adatokból igyekszik kiszámítani.¹⁴ REYNOLDS¹⁵ az ú. n. „siliceyanideket“ állította elő s ezeket vízgőzáramban oxidálta. Például a $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_2$ vegyület oxidációja útján sikerült neki anorthitot előállítani. Mindenesetre, véleményem szerint, REYNOLDS kísérletei mondanak legtöbbet a molekulák szerkezetéről, mert szukcesszív szintézisen alapulnak.

Kísérleteimet úgynevezett „frakcionáló“ oldáskísérletekkel kezdettem meg: a szilikátot különböző és különböző koncentrációjú oldószerekkel kezeljük s vagy az oldott, vagy az oldatlanul maradt részt megelemezve, igyekszünk az oldott és oldatlan rész viszonyából a molekula szerkezetére fényt deríteni.

Az eljárást nem óhajtom részletezni, csak egynéhány hibalehetőségre óhajtok reámutatni. Egyik ilyen pl. a „bezárás“. Tudniillik az elbontásnál keletkező bomlástermék, pl. kovasavhidrát, kiválásakor bomlatlan részecskéket okkludál, amelyek az oldószer hatását elkerülik. Másik a hidrolízis; keletkezik mondjuk egy komplex alumokovasav, ez azonban vízzel szemben nem állandó és szétbomlik kovasavhidrátra és alumíniumhidroxidra. Első esetben egy egyszerű ortho- vagy metaszilikát komplex alumoszilikátnak látszhat, a másik eset ennek ellenkezője: komplex alumoszilikát ortho- vagy metaszilikátnak tűnhet fel.

³ THUGUTT: N. Jb. für Min. Beil. Bd. 9. 555. 1894.

⁴ CLARKE: Am Chem. Journ. [8] 245. 1899., [9] 117. u. 345. etc.

⁵ G. TSCHERMAK: Sitzungsber. Wien. Akad. Abt. I. 1903—1910.

⁶ R. GANS, DOELTER: Handb. d. Min. chemie. Bd. II.

⁷ VAN BEMMELEN: Die Adsorption. Dresden, 1910

⁸ STREMMER: Z. B. f. Mineralogie 1908. 622—662.

⁹ JORDIS: Z. f. anorg. Chemie 43., 48. p. 1905 etc.

¹⁰ VERNADSKY: Z. f. Krystallographie. 34., 50. (1901.)

¹¹ JAKOB: Z. f. Krystallographie. Bd. 56. 295. ff. és Helv. Chim. Act. Vol. 3. 669.

¹² REYNOLDS: N. Jb. d. Min. 1915. II. 305.

¹³ WERNER: Anorganische Chemie

¹⁴ NIGGLI: Mineralogie 1920.

¹⁵ REYNOLDS: l. c.

A fentebb említetteken kívül nagy szerepet játszik a szemnagyság. HULETT¹⁶ és mások kísérleteiből kitűnt, hogy az oldékonyságot a szemnagyság (bizonyos határokon túl) erősen befolyásolja. A szemnagyság okozta hibák, különösen nehezen oldható szilikátoknál, szembeszökők. Például a sillimanit. (Al_2SiO_5) HF-ban rendes körülmények között nem oldódik fel teljesen, ellenben, ha extrem finom porrá őröljük, teljesen feltárható.

Ezeket az ellenvetéseket latbavetve, célszerűnek látszott az első kísérleteket egy aránylag könnyen oldható szilikáttal, a gránáttal elkezdeni. Kísérleteim anyagául egy igen tiszta, Dognácskáról származó andradit és egy ugyanonnan származó grossulár szolgált.

Még a fracionáló kísérletek előtt célszerűnek látszott a gránát oldhatóságának kérdését tisztázni. DOELTER¹⁷ ugyanis azt mondja, hogy a gránát koncent. HCl-ben csak előzetes megolvasztás (dekomponálás) után oldható fel teljesen. Hogy ezt a kérdést tisztázzam, több kísérletet végeztem. Részben olvasztás nélkül, részben előzetes olvasztás után tártam fel a gránátot HCl-al; s a kovasavakat tisztaságukra vizsgáltam. Ellenőrzés kedvéért szódafeltárást is végeztem. Az eredmények az első táblázatban láthatók.

1. táblázat.

Anyag	Grossulár Dognácska	Andradit Dognácska				'Andradit Dognácska	
		Sósavval, előzetes olvasztás nélkül				Sósavval, előzetes olvasztás után	Na_2CO_3 — feltárás
SiO_2 g.	0.3160	0.1954	0.2872	0.2987	0.3935	0.2987	0.2413
HF — maradék g	0.0198	0.0020	0.0024	0.0039	0.0046	0.0039	0.0039

Mint a kísérletekből látható, a vizsgált két gránáttípus sósavval teljesen feltárható.

Fracionáló kísérletek céljából a finomra porított anyag 20—30 eg-ját 2 n. sósavval (1 eg-ra 1 ccm HCl) termosztátban 50 C°-on 1, 3, 9 óráig melegítettem (visszafolyó hűtővel és állandó keverés mellett) s az oldatot leszűrve, a szokásos módon meghatároztam az oldatba ment Fe_2O_3 és CaO mennyiségét.

A kísérletek eredményei a 2. táblázatban láthatók.

¹⁶ HULETT: Z. phys. Chemie 37., 385. 1901

¹⁷ DOELTER: Hb. d. Min. Chemie, Bd. II. 2. 888.

2. táblázat.

Lemért anyag g	0·2311	0·2673	0·2964
Oldott Fe Fe ₂ O ₃ -ban ki- fejezve g	0·0094	0·0150	0·0352
Oldott Ca CaO-ban ki- fejezve g	0·0087	0·0140	0·0321
Időtartam.....	1 ^h	3 ^h	9 ^h

Hogy az eredményekből következtetni lehessen, kiszámítottam az eredeti anyag és az oldott frakciókban a Fe₂O₃ : CaO molhányadosainak a viszonyát. Ha ez a viszony az oldott részben ugyanaz, mint a változatlan szilikátban és az időben nem mutat változást, akkor arra lehet következtetni, hogy *sósavval* szemben a Fe és Ca kötésében nincsen különbség. A talált hányadosokat tartalmazza a 3. táblázat.

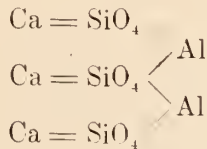
3. táblázat.

Kísérlet	Változatlan anyag	1 ^h alatt oldatba ment részben	3 ^h alatt oldatba ment részben	9 ^h alatt oldatba ment részben
CaO g/mol.....	2·7772	2·6357	2·6580	2·5970
Fe ₂ O ₃ g /mol.....	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000
Fe ₂ O ₃ : CaO g/mol	1·0000	0·9490	0·9571	0·9351

A talált hányadosok arra mutatnak, hogy sósavval szemben a gránát orthoszilikátként viselkedik. Hogy azonban a gránátot orthoszilikátként fogjuk fel, az ellen több adat szól. Elsősorban is a termikus disszociáció. Tudjuk, hogy a gránát inkongruensen olvad és olvadékából a:



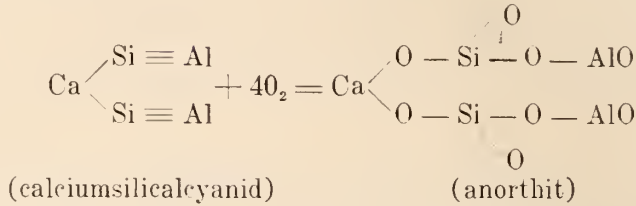
egyenlet¹⁸ értelmében mészolivin és anorthit kristályosodik. Már pedig ha a gránát orthoszilikát, akkor szerkezeti képlete:¹⁹



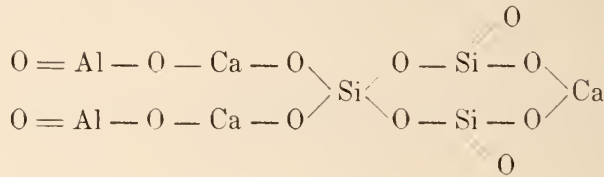
¹⁸ DOELTER: Hb. d. Min. Chemie, Bd. II. 2. 911.

¹⁹ CLARKE: Z. Kryst. 28. 327. 1897.

Ez a struktúra semmiesetre sem tartalmazza praeformálva az anorthit-molekulát, melynek legvalószínűbb szerkezete REYNOLDS kísérletei alapján:



De még a TSCHERMAK-féle, a wiluii grossularból előállított „gránát-sav“²⁰ alapján konstruált formulával sem egyezik az orthoszilikát-felfogás. Mert ez a formula a következő:²¹



Igen távol áll mind a két formula az orthoszilikát-formulától. Ebből az a konzekvencia, hogy igen kevés reménység van arra, hogy sósavval való fracionált oldás révén a gránát-formulát ki lehessen fűrkészni. Tehát más oldószer után kellett nézni. Organikus savakkal lehetett volna még próbálkozni, de a dolog igen sok próbálkozást kívánt volna s amellet egyéb komplikációk is merültek fel, úgyhogy felhagytam velük. Lehetőleg „dispergáló“, tehát nem kimondottan chemiai úton ható oldószert szerettem volna találni, de ez nem sikerült.

Az irodalomban kutatva, feltűnt nekem, hogy a polymolybdátok és polywolframátok kovasavat képesek oldani.^{22 23 24} Az analógia alapján a periódusos rendszer ugyanazon oszlopában levő chromra gondoltam s chromsav vizes oldatával kezdtem kísérleteket végezni.* S arra az érdekes tapasztalatra jutottam, hogy a chromsav vizes oldata oldja a szilikátokat. Első kísérleteimet, melyek kvalitatív jellegűek voltak, az

²⁰ G. TSCHERMAK: Z. Kryst. 45. 599. 1908.

²¹ G. TSCHERMAK, l. c.

²² MARIIGNAC: Ann. Phys. Chem. [4]3. 1864, p. 55.

²³ PARMENTIER: Compt. rendus. 104. 1886. 686.

²⁴ W. ASCH: Z. f. anorg. Chemie 28. 1901. 273.

* Erre vonatkozólag QUESNEVILLE tett kísérleteket, meglehetősen régen, de később nem tudták reprodukálni s felhagytak vele. (L. QUESNEVILLE I.: Pharm. 16.131. N. Fr. 22. 1.)

andradittal és a grossulárral végeztem, majd ugyanezen ásványokkal és több más szilikáttal kvalitatív kísérleteket végeztem. Az eredmények a 4. táblázatban láthatók.

4. táblázat.

Szilikát	Grossulár (Dognácska)		Andradit (Dognácska)	Olivin	Quarc (Máramaros)	Ortoklász (Ytterbi)	Topáz	Disthen
Lemért anyag ..	0·6232	0·6176	0·4536	0·5733	0·4006	0·6533	0·3492	0·7175
Oldatlan rész ..	0·0230	0·0193	0·0744	0·2315	0·3760	0·5860	0·3124	0·6702
Oldott rész	0·6002	0·5983	0·3792	0·3418	0·0246	0·0673	0·0368	0·0473
Chromsav mennyisége	100 cem 5%-os	100 cem 5%-os	50 cem 10%-os	100 cem 10%-os	100 cem 10%-os	100 cem 10%-os	100 cem 10%-os	100 cem 10%-os
Időtartam.....	24h	24h	96h	66h	62h	72h	72h	8 nap

Amint az eredményekből látható, a chromsav vizes oldata többé-kevésbbé megtámadta és feloldotta a szilikátokat. Ez az oldás azonban nem olyan jellegű, mint a sósavé vagy más savé. Itt a kovasav is feloldódik, még pedig a legnagyobb valószínűség szerint mint *komplex silicochromatanion* ($\text{SiO}_2 \cdot n \cdot \text{CrO}_3$). Próba kedvéért „Kahlbaum“-féle kovasavhidrátot, melynek összetétele körülbelül $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ -nek felelt meg, chromsavval platinacsészében 100 C° -on 1 óráig kezeltem. $5\cdot3745\text{ g CrO}_3$ 100 C° -on 10%-os oldatban $0\cdot0162\text{ g SiO}_2$ -ot oldott. Az oldatból elektrolytek hozzáadására és főzésre sem vált ki kovasav. Tehát az oldat valószínűleg nem kolloid. Úgy látszik, a chromsavban sikerült a molekulák struktúrájának kiderítésére egy meglehetősen alkalmas oldószert találni. Az oldás lehetséges mechanizmusának magyarázatára még visszatérek, csak egy, a dognácskai andradittal végzett kísérletet óhajtok ismertetni.

$0\cdot5000\text{ g}$ anyagot platinacsészében, vízfürdőn 100 cem 10%-os chromsavval 48 óráig kezeltem s a végén erősen bekoncentráltam. Az anyag részben feloldódott, de a bekoncentráláskor fehér pelyhek váltak ki. Most az oldatot leszűrtem, forró vízzel tökéletesen kimostam a maradékot és az oldatot félretettem. A maradék élénksárga por volt, keveredve fehér pelyhékkel. A fehér pelyheket 5%-os Na_2CO_3 oldattal kioldottam s a keletkezett oldatot leszűrve, az oldatot és maradékot a szokásos módon elemeztem. Az élelmezési eredményeket a 26. oldalon levő 5. tábla láttatja.

5. táblázat.

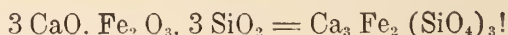
	Oldatlan részből	Oldott részből
Lemért anyag: 0·5000	SiO ₂ : 0·0997 g	0·0741 g * *
Oldatlan: 0·1412	Fe ₂ O ₃ : 0·0128 g	0·1513 g * *
Oldott: 0·3588	CaO : 0·0160 g	0·1461 g * *
	Na ₂ O*: 0·0127 g	

Ha az eredeti anyag és az oldatlanul maradt rész összetételét kiszámítjuk, a következő számadatokat kapjuk:

6. táblázat.

Eredeti gránát		Oldatlan rész		Oldott rész	
%	molhányados	%	molhányados	%	molhányados
SiO ₂ : 35·00	2·8155	70·61	20·6980	19·95	1·3021
Fe ₂ O ₃ : 33·05	1·0000	9·07	1·0000	40·73	1·0000
CaO : 32·23	} 2·8060	11·33	3·8706	} 39·32	2·7425
MnO : 0·42		Na ₂ O: 9·19	2·6096		
Sa : 100·70		100·00			

Ezekből az adatokból a gránát formulája:

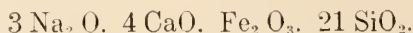


Vagy pedig pontosabban ennek az ötszöröse:



Hogy melyik a jogosultabb formula, azt az eddigiek alapján bajos eldönteni.

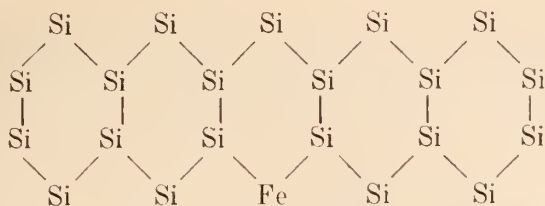
A Na₂CO₃-al való extrahálásakor 3 Ca· helyet cserélt 6 Na-al; ha a formulát felállítjuk, lesz:



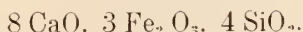
Ez a formula talán legjobban egy ASCH-féle²⁵ „kondenzált hexit”-nek felel meg, mely a következő volna:

* Aequivalens mennyiségű Ca ment oldatba.

²⁵ ASCH: Die Silicate. Berlin, 1911.



Az oldott rész pedig határozottan *aluminat* (*ferrit*) jellegű:



Ez igazolná TSCHERMAK feltevését.

Hogy a dolog tulajdonképen hogyan áll, azt majd a további kísérletek döntik el.

Ami a chromsav oldásmechanizmusát illeti, a tapasztalat és az elméleti megfontolások azt mutatják, hogy a chromsav először a nem kondenzált vagy kevésbé kondenzált SiO_2 alkatrészeket oldja fel s a magasabban polymer Si_2O -gyökök nehezen vagy egyáltalában nem jutnak oldatba. Az ASCH-féle hipotézis annyiban látszik igazolva lenni, hogy valószínűség szerint *vannak* a szilikátmolekulákban benzolszerű és ezért feltűnően stabilis csoportok. A vizsgálatokat természetesen folytatom, egyelőre a gránátcsoport szilikátjaival.

Végezetül: bármilyen szilikátchemiai kutatásnak első feltétele az analíziseket a leg gondosabban végezni, mert kis differenciák a molekuláris összetételben nagy eltéréseket okozhatnak.

Dolgozatomat a m. kir. Pázmány Péter-Tudományegyetem ásványkőzettani intézetében kezdtem meg s a m. kir. Földtani Intézet agrokémiai laboratóriumában fejeztem be. Hálás köszönetet mondok e helyen is MAURITZ BÉLA dr. egyetemi ny. r. tanárnak, aki figyelmemet erre a kérdésre felhívta s munkámban mindenben támogatott, valamint EMSZT KÁLMÁN dr. fővegységnek, szíves támogatásáért és érdeklődéséért, valamint TREITZ PÉTER m. kir. gazdasági főtanácsosnak, aki megengedte, hogy munkámat az agrokémiai laboratóriumban folytassam.

A BERNECE MELLETTI HUSZÁR-HEGY HEMATITJA.

Írta: PAPP FERENC DR.*

— A 3—7. rajzzal és egy táblamelléklettel a kötet végén. —

A Huszár-hegy a Börzsönyi-hegységnek ÉNy-i részében, az Ipolyságtól 5 km-re levő Bernece község K-i határában van, azelőtt Kraholyának nevezték.

* Előadta a Magyarhoni Földtani Társulat 1927. évi március 2-i szakülésén.