KOCH * SZTRÓKAY

ÁSVÁNYTAN

I.

KOCH SÁNDOR
Kossuth-díjas, egyetemi tanár,
az ásvány- és földtani tudomány doktora

SZTRÓKAY KÁLMÁN IMRE
egyetemi tanár,
az ásvány- és földtani tudomány doktora

Az I., általános rész munkatársa:
GRASSELLY GYULA
egyetemi tanár, akadémikus

ÁSVÁNYTAN

I. KÖTET

NEMZETI TANKÖNYVKIADÓ, BUDAPEST

ELŐSZÓ AZ ELSŐ KIADÁSHOZ

A természettudományok századának, a XIX. századnak előestéjén, 1782-ben látott napvilágot az első magyar nyelvű ásványtani munka. Szerzője BENKŐ FERENC nagyenyedi tanár. Művét négy év múlva Magyar Mineralogia című, már hazai vonatkozású adatokat is bőven tartalmazó második ásványtana követi. 1791-ben jelent meg, ZAY SÁMUEL orvos munkájaként, a harmadik magyar ásványtan. Három ásványtan nem is egy évtized alatt, a mai napig is egyedülálló jelenség tudományunk történetében! Mutatja a lelkes szerzőknek azt az igyekezetét, hogy az akkor egészen fiatal tudományt megkedveltessék ásványi kincsekben oly gazdag hazánk tanulni vágyó fiatalságával.

Amit szerzők könyveikben adtak, az ásványok érzékeink segélyével megfigyelhető sajátságai, lelőhelyeik, hasznosításuk, még nem is biztos lépései a kialakulófélben levő ásványtannak.

A biztató kezdet folytatására hosszú idő múlva kerülhetett csak sor. A XIX. század első fele, hazánkban a legféktelenebb reakció kora, a legkevésbé sem kedvezett a magyar tudósok, főként nem a természettudósok munkájának. Pontosan hetven évnek kellett eltelnie ZAY munkájának megjelente után, míg megszülethetett az ásványtan első magyar nyelvű egyetemi tankönyve, a tudományos ásványtan hazai úttörője és nagyhírű művelője, SZABÓ JÓZSEF tollából. Hogy szükség volt reá, bizonyítja, hogy három évtized alatt négy kiadást ért el, további kiadásaira csak szerzője halála miatt nem kerülhetett sor.

SZABÓ JÓZSEF Ásványtana már pontos, műszeres megfigyelésekkel nyert adatokat tartalmazó leíró ásványtan, kiadós geometriai kristálytannal, kristályfizikával és az ásványokat vegyi összetételük alapján csoportosítva tárgyaló rendszertannal. Szerzője minden újabb kiadásba lelkiismeretesen beledolgozta az időközben a szakirodalomban megjelent adatokat.

A könyv utolsó kiadásától számítva több mint egy fél századot kellett várni, míg hatalmas iramban fejlődő, leíróból oknyomozóvá lett tudományunknak újabb magyar nyelvű egyetemi tankönyve jelent meg. Ezen idő alatt fiatalságunk külföldi munkákra volt utalva, sem az oktatásügy legfőbb szervei, sem a kiadó cégek nem tartották érdemesnek új, a tudomány színvonalán álló ásványtani tankönyvet adni a tanulóifjúság és az érdeklődő szakemberek kezébe. A természettudományok azokban az időkben sem állottak különös kegyben a hatalom birtokosai előtt.

1942-ben került kiadásra MAURITZ BÉLA — VENDL ALADÁR kétkötetes Ásványtana. Ez a tankönyv már ismerteti az akkori, jobbára még az adatgyűjtés fokán álló anyagszerkezettan eredményeit, de alapvonásaiban inkább leíró ásványtan. A kristálykémia kissé elszigetelt fejezete az általános ásványtannak, és az ásvány minden sajátságát meghatározó jelentősége kevéssé jut kifejezésre mind az általános, mind a rendszeres rész feldolgozásában.

Felszabadulásunk óta eltelt kilenc esztendő alatt tanügyi kormányzatunk példátlan áldozatokat hozott az egyetemi és főiskolai fiatalság munkájának támogatása, segítése érdekében is. Egyetemi tankönyv annyi jelent meg ez idő alatt, mint történelmünk folyamán még soha máskor, hogy az ideiglenes, de sokszor igen értékes jegyzeteket ne is említsük. A tankönyvkiadási tervben szereplő Ásványtan megírására alulírottak nyertek megbízást.

Munkánkban az ásványtant mint oknyomozó természettudományt mutatjuk be, középpontjában a kristályok minden sajátságát meghatározó és az ásványok rendszerezésében is döntő jelentőségű kristálykémiával. Az ásvány azonban nemcsak létező, de keletkező és elváltozó, pusztuló természeti tárgy, léte nem örök. Az ásványtan tehát nemcsak statikus, de dinamikus, változásokat vizsgáló tudomány is. Az ásványtannak az ásványok keletkezésével foglalkozó része, a genetika viszont nem az egyes ásványok, hanem az eredetük kapcsán együtt előforduló ásványok társaságának, az ásványtársulásoknak keletkezésével és változásaival foglalkozik. Mivel a legjelentősebb ásványtársulások a kőzetek, a genetika részletesebb tárgyalásától eltekintettünk, ezt a tudományos kőzettan, a petrológia számára hagytuk fent.

Ügyeltünk arra, hogy tárgyunkat a tudomány mai állásának megfelelően állítsuk az egyetemi hallgatóság elé, és hogy az aránylag szűkre szabott terjedelmet a lehetőségig legjobban használjuk ki.

Nem mulaszthatjuk el, hogy köszönetet mondjunk a könyv lektorainak, SZÁDECZKY KARDOSS ELEMÉR akadémikus és FÖLDVÁRI ALADÁR, a tudományok doktora, egyetemi tanároknak, valamint a szerkesztőnek, TOKODY LÁSZLÓ múzeumi igazgatónak hasznos tanácsaikért és értékes közreműködésükért.

Budapest, 1954. május 1.

Koch Sándor
Sztrókay Kálmán Imre

ELŐSZÓ A II. KIADÁSHOZ

Könyvünk első kiadása 1955-ben jelent meg. A lényegében felsőfokú tananyagot tartalmazó kiadvány váratlanul rövid idő — alig két év — alatt teljességgel elfogyott. A nagy kelendőség arra késztette a Tankönyvkiadót, hogy mielőbb változatlan utánnyomást bocsásson ki. Ezzel a szándékkal akkor mi szerzők nem értettünk egyet. Főképp azért nem, mert a nagy ismeretanyagot, melyet rendszerint két kötetben és kétszeres terjedelemben szokás tárgyalni, első ízben kíséreltük meg egy kötetre csökkentett tankönyvként feldolgozni, és a könyv — bárha használható kiadványnak minősült is — a beosztás, arányosítás, tárgyalásmód, illusztrációk tekintetében magában hordta a kísérleti megoldás bélyegeit, ill. fogyatékait. Nyomós érv volt továbbá, hogy az előző kézirat lezárása (1954) óta tudományunk, a természettudományok e fontos alaptárgya szintén sokat fejlődött, új fejezetekkel bővült. Több lényeges megismerés született az ásványi anyag sajátságaival foglalkozó kutatások, valamint a szilárd fázisú természetes vegyületképződés vizsgálata terén egyaránt. De nemcsak új eredmények és összefüggések értek meg tananyaggá, hanem az ásványvilág tagjainak száma is tovább gyarapodott, s ezekről — az új igényeknek megfelelően — ugyancsak szólnunk kellett. Egyrészt didaktikai szempontok, másrészt a korszerű oktatás követelményei vezettek tehát bennünket, amikor módosított anyagbeosztással, ill. arányosítással, új fejezetekkel és bővebb illusztrációs anyag beillesztésével dolgoztuk fel tárgyunkat.

A könyv átdolgozásának időszerűségét csak fokozta, hogy egyetemeinken és főiskoláinkon a közelmúltban lefolyt nagyszabású reformmunkálatok a tananyag, elsősorban az alapismereti tárgyak módszertani kérdéseivel is részletesen foglalkoztak, és az új szempontok szerinti átdolgozásokat elsődleges igényként jelölték meg.

A megvalósult reform alapelveinek megfelelően egyetemi előadásainkon nem kerül sor, de nincs is szükség minden részletkérdés vagy anyagrész ismertetésére. Ugyanakkor a tárgy elvi és módszertani alapjainak és az alapjelenségeknek a tárgyalásán túl módot kell adnunk arra, hogy az egyetemi és főiskolai hallgatóság öntevékenyen is foglalkozhassék a tárggyal, és ismereteit további részletek elsajátításával kibővíthesse. Feladatul tekintettük azt is, hogy esetenként felhívjuk a figyelmet a tudományos kutatást leginkább foglalkoztató problémákra és megoldatlan kérdésekre. Mindez természetesen

azt hozta magával, hogy könyvünk lényegesen nagyobb terjedelemben és — a könnyebb kezelhetőség kedvéért — két kötetben kerül az érdeklődők elé. A nagyobb anyagban való eligazodást igyekeztünk megfelelő beosztással és nyomdatechnikai eszközökkel is megkönnyíteni.

A könyv átdolgozása közben váratlan akadályként merült fel, hogy az általános rész szerzőjét komoly és tartós betegség gátolta munkája végzésében. Hogy a tankönyv kéziratának elkészítése lényeges késést mégsem szenvedett, az kartársunknak, GRASSELLY GYULA szegedi professzornak köszönhető, aki szíves készséggel vállalkozott arra, hogy a Kristálykémia és Ásványkémia fejezeteit a mai színvonalnak megfelelően és kellő részletességgel átdolgozza. A könyv I. részében kifejtett értékes társszerzői közreműködésén túl ellátta az egyik lektor felelősségteljes munkáját is. Mindezekért első és kedves kötelességünknek tartjuk, hogy neki hálás és őszinte köszönetet mondjunk.

A kézirat lelkiismeretes átnézéséért, számos segítő észrevételéért és tanácsáért igaz köszönettel tartozunk a másik lektor, NEMECZ ERNŐ egyetemi tanár kartársunknak is.

Ugyancsak e helyen mondunk köszönetet kedves munkatársainknak, akiknek lelkes és odaadó közreműködése a könyv sajtó alá rendezését és megjelenését lehetővé tette. Az I. kötet ábráinak összeállításában és szerkesztésében nyújtott segítségéért mindenekelőtt MEZŐSI JÓZSEF szegedi egyetemi docens kartársat, a színes mellékletben közölt kristályoptikai képek nagy hozzáértést igénylő elkészítéséért, valamint az ásványlelőhelyek neveinek revíziójáért és számos más segítségéért VÖRÖS ISTVÁN egyetemi adjunktust (Budapest), az I. ill. a II. kötet kéziratának lelkiismeretes összeállításáért és példás gépeléséért BÉRCZI IMRÉNÉ tanszéki adminisztrátort, illetve GYÖRE GÉZÁNÉ tanszéki főmunkaerőt illeti igaz köszönet.

Köszönjük tanszékeink több tagjának az ábrák fényképezésében és a szöveg sajtó alá rendezésében kifejtett készséges munkáját.

Tankönyvünk az első kiadásnál lényegesen jobb papíron, gondos kiállításban, tetszetősebb köntösben jelenik meg. Mindez a Tankönyvkiadó vezetőségének és dolgozóinak megértő támogatását dícséri. Különösképpen ki kell emelnünk GLASNER MÁRIA szakszerkesztő páratlan igyekezettel és hozzáértéssel végzett, sok fáradságot és törődést igénylő munkáját, nemkülönben PERMAY VILMOS grafikai szerkesztőnek a nagy és kényes ábraanyag kivitelezésében tanúsított szakértelmét és mindenkor készséges segítségnyújtását.

A könyv valóban mintaszerű kiállításáért pedig az igaz köszönet és dicséret hangján kell szólnunk az Athenaeum Nyomda vezetőinek és dolgozóinak kiváló munkájáról.

Koch Sándor,
Sztrókay Kálmán Imre

Budapest, 1966 október.

TARTALOM

Előszó 5
Bevezetés 13
Az ásványtan története 17

ELSŐ RÉSZ

ÁLTALÁNOS ÁSVÁNYTAN

I. KRISTÁLYTAN *(Koch Sándor)* 27

1. A térrácselmélet fejlődése, kristályrendszerek 27
2. A kristálytan alaptörvényei 33
a) A szögállandóság törvénye 33
b) Paramétertörvény (A racionalitás törvénye) 36
c) A zónatörvény 40
d) Kristályvetületek 42
e) Külső szimmetriaelemek 46
3. A kristályosztályok levezetése, csoportosítása, jelölése 51
Kristályformák, kombinációk 54
4. A 32 kristályosztály 56

Nem főtengelyes rendszerek kristályosztályai 56
a) Háromhajlású (triklin) rendszer 56
b) Egyhajlású (monoklin) rendszer 57
c) Rombos rendszer 60

Főtengelyes rendszerek kristályosztályai 64
d) Négyzetes (tetragonális) rendszer 64
e) Háromszöges (trigonális) és hatszöges (hexagonális) rendszer 70
α) Háromszöges (trigonális) rendszer 72
β) Hatszöges (hexagonális) rendszer 77
Szabályos (tesszerális) rendszer kristályosztályai 80

5. Belső szimmetriaelemek, tércsoportok 88
6. Kristályok szabályos összenövése. (Párhuzamos összenövés, ikerkristályok) 97
Különböző ásványok kristályainak szabályos összenövése 104
7. Kristályos és kristályosodott anyag 107
8. Alakzat és termet 108
9. Zárványok 111

II. KRISTÁLYKÉMIA *(Grasselly Gyula)* 113

1. A röntgensugarak jelentősége a kristálykémiában 113
2. Az atomszerkezet és az elemek periódusos rendszere 123
3. Kristályrácsok és a kémiai kötés 132
Ionos kötés 132
Kovalens kötés 133
Átmenet az ionos és kovalens kötés között. A polarizáció 135
Fémes kötés 139
van der Waals-kötés 140
4. Atom- és ionméretek a kristályrácsban 144
α) Atom- és ionrádiuszok meghatározása 144
β) Atom- és ionrádiuszok változása a periódusos rendszerben 150
5. A rádiuszhányadosok és a koordináció 153
6. Ionrácsok 157
Általános jellemzés 157
Ionkristályok rácsenergiája 158
Ionkristályok rácsenergiájának meghatározása a *Haber—Born*-körfolyamattal 160
A kötéserősség és egyes fizikai sajátságok összefüggése 162
Ionrácsok osztályozása 162

A) Izodezmikus szerkezetek 163
α) Egyszerű izodezmikus AX-típusú szerkezetek 163
β) Egyszerű izodezmikus AX_2-típusú szerkezetek 165
γ) Összetett izodezmikus szerkezetek 171

Pauling-féle szabályok 173

B) Mezodezmikus szerkezetek 175
α) A borátok szerkezete 175
β) A szilikátok szerkezete 175

C) Anizodezmikus szerkezetek 189

7. Atomrácsok 192
Általános jellemzés 192
Gyakoribb atomrácsú szerkezetek 195
8. Fémes rácsok 198
Általános jellemzés 198
Fémes rácsok szerkezeti típusai 199
α) Valódi fémes szerkezetek 200
β) Metalloid szerkezetek 201
γ) Fémes elegykristályok, intermetallikus vegyületek 203
δ) Gyakoribb szulfidszerkezetek 206
9. Molekularácsok 210
Általános jellemzés 210
10. Polimorfia 212
11. Izomorfia 217
α) Kristályszerkezeti hasonlóság (típia) 219
β) Elegykristályképzés 220
γ) Diadochia 223
12. Ideális és reális kristályok, rácshibák 226
13. A kristályok növekedése *(Koch Sándor)* 229
14. A kristályrács lebomlása 235
15. Álalakok (pszeudomorfózák) 237
16. Alaktalan (amorf) állapot 239

III. KRISTÁLYFIZIKA *(Koch Sándor)* 241

A) Szkaláris sajátságok 241
a) A sűrűség 241
b) A fajhő 243

B) Vektoriális sajátságok 243
1. A kristályok mechanikai sajátságai 246
a) Elasztikus deformáció 246
b) Plasztikus deformáció 247
c) Hasadás, törés 252
d) Keménység 259

2. A kristályok fénytani (optikai) sajátságai 264
A fény sajátságai 264
a) A fény terjedése izotrop, ill. anizotrop közegben 266
b) A fény interferenciája 267
c) A fényvisszaverődés 268
d) A fénytörés 268
e) A teljes visszaverődés 270
f) A színszórás 270
g) A poláros fény 271

A kettőstörés és a kristályok csoportosítása optikai sajátságaik alapján 272
a) A törésmutató meghatározása 273
α) Közvetlen módszerek 274
β) Közvetett módszer 275
b) Egy optikai tengelyű kristályok 278
c) Két optikai tengelyű kristályok 281

Összefüggés a rácsszerkezet és a kristályok fénytani sajátságai között 288
α) Rétegrácsok és rétegszerű rácsok 291
β) Láncrácsok és láncszerű rácsok 293
γ) Rácsok izometrikus csoportokkal 293

Az ásványok vizsgálata poláros fényben 294
α) Lineárisan poláros fény előállítása. A *Nicol*-féle prizma 295
β) Az ásványtani vagy polarizációs mikroszkóp 296
a) Vizsgálatok párhuzamos poláros fényben 298
α) Segédlemezek, kompenzátorok 303
β) Egyenes és ferde kioltás 305
γ) Ikerkristályok viselkedése keresztezett nikolok között 307
b) Vizsgálatok konvergens poláros fényben 307
α) Egy optikai tengelyű kristályok tengelyképe 308
β) Egy optikai tengelyű kristályok optikai karakterének meghatározása 310
γ) Két optikai tengelyű kristályok tengelyképe 312
δ) Két optikai tengelyű kristályok optikai karakterének meghatározása 316
ε) A *Fedorov*-féle univerzális forgatóasztal 318

Kristályok optikai aktivitása, a cirkuláris polarizáció 319

Erősen abszorbeáló (opak) kristályok vizsgálata 322

Az ásványok fénye, színe 326

Ritkább fényjelenségek ... 328
a) Többszínűség vagy pleokroizmus ... 328
b) Lumineszcencia ... 329
c) Laserek ... 332
3. Az ásványok hőtani sajátságai ... 334
Differenciális termikus elemzés ... 336
4. A kristályok mágneses sajátságai ... 338
5. A kristályok elektromos sajátságai ... 339
6. Radioaktív ásványok ... 343

IV. ÁSVÁNYKÉMIA *(Grasselly Gyula)* ... 345

1. Az ásványképződési folyamatok jellege, a kéreg uralkodó ásványai ... 345
2. A *Gibbs*-féle fázistörvény és ásványtani alkalmazása ... 349
3. Kristályosodás és túlhűlés ... 352
4. Fázisdiagramok szerkesztése termikus elemzés alapján ... 355
5. Olvadékok kristályosodása ... 358

Egykomponensű rendszerek kristályosodása ... 358
a) A kén fázisdiagramja ... 358
b) A SiO_2-módosulatok stabilitási viszonyai ... 359

Kétkomponensű rendszerek kristályosodása ... 361
a) A két komponens eutektikumot képez, de sem vegyületet, sem elegykristályt nem alkot egymással ... 361
b) A két komponens eutektikumot képez, a komponenseknek polimorf módosulatai vannak ... 365
c) Kétkomponensű rendszer kongruens olvadáspontú vegyületképzéssel ... 366
d) Kétkomponensű rendszer inkongruens olvadáspontú vegyületképzéssel ... 367
e) Kétkomponensű rendszerek kristályosodása elegykristály-képződéssel ... 370
α) Hézagmentes elegykristály-képződés ... 370
β) Elegykristály-képződés minimum-, ill. maximumponttal ... 373
γ) Elegykristály-képződés elegyedési hézaggal ... 376

Háromkomponensű rendszerek kristályosodása ... 378
a) Ábrázolásmód ... 378
b) Háromkomponensű rendszer terner eutektikummal ... 380
c) Háromkomponensű rendszer fázisdiagramja, ha két komponens elegykristályt képez ... 382

V. AZ ÁSVÁNYKÉPZŐDÉSI FOLYAMATOK RÖVID VÁZLATA *(Koch Sándor)* 385

1. Magmás eredetű ásványtársulások ... 386
2. Mállás és üledékképződés során keletkezett ásványtársulások ... 391
3. Átalakult (metamorf) ásványtársulások ... 394

BEVEZETÉS

Földünk anyaga szeizmikus megfigyelések alapján három övre tagozódik: a kéregre, a köpenyre és a magra. A kéreg alsó határát a *Mohorovičič*-féle törési felület képezi, mely mintegy 30—60 km mélységben húzódik. Közvetlen megfigyelési körünkbe a kéreg felső, kb. 16 km vastag része esik. Az általunk ismertnek mondható kéregrész magmás, metamorf és üledékes kőzetekből épül fel. A különböző kőzetek ásványokból állanak. Az ásvány a földkéreg szilárd, homogén, természetes eredetű építőköve. *A szilárd kéreg anyagára, az ásványra a kristályos állapot jellemző.*

Az ásvány egynemű, mert minden ásványfaj kristályainak megszabott, az illető ásványfajra jellemző belső szerkezete és vegyi összetétele van. Minden ásványfaj vegyi összetétele képlettel fejezhető ki. Később tárgyalandó okok (zárványok, izomorf elegyedések) miatt a képlet nem mindig teljesen pontos kifejezője az ásvány összetételének.

Nem egynemű, ezért nem ásvány pl. az Alföld homokja, az óbudai téglagyárak agyagja, a Balaton északi partján emelkedő hegyek bazaltja, a Mátra andezitje, mivel ezekben már szabad szemmel különböző ásványok szemecskéit figyelhetjük meg. Az ilyen, *a szilárd kéreg nagyobb földtani egységeit képező ásványtársulások a kőzetek.* A kőzetek általában nem egyneműek (homogének), mert rendszerint több ásványfaj szemecskéiből épülnek fel.

Az ásványok természetes eredetűek. Az ember által előállított szóda, nátronsalétrom, timsó, rubin stb., bár minden sajátságuk megegyezik a természetben ásvány alakjában előforduló azonos vegyületekével, nem ásvány, hanem műtermék.

Az ásvány nem változhatatlan, léte nem örök. A természet egysége nyilvánul meg abban, hogy az élővilág elválaszthatatlan összefüggésben van a szilárd kérget felépítő ásványokkal. *Az élet nemcsak támaszt keres az anyaföldben, hanem táplálékot is.* A növény a talajból ásványi sók híg vizes oldatát veszi fel, és a sókat alkotó kémiai elemeket szerves vegyületeibe építi be. Az állatvilág tagjai egyetlen ásványi anyagot fogyasztanak közvetlenül, a kősót, egyébként a növényekben szintetizált szerves vegyületekkel táplálkoznak. Az élet múltával az egykori szervezet anyaga visszakerül a talajba. Az elégetett állati vagy növényi szervezet hamujában az élet folyamán az ásványokból felvett vegyi elemek nagyobb része megtalálható.

A természetes talaj a helyben pusztuló növényzettel pótolja ásványi eredetű vegyi elemekben szenvedett veszteségét, kultúrtalajnál az ember kénytelen e veszteséget ásványi eredetű vagy mesterségesen előállított műtrágyákkal (kálisók, foszfátok, nitrátok) is pótolni. Ma már évente sok száz millió tonna a bányákból nyert (foszfát, kálisó) vagy részben gyárilag előállított ásványi (nitrát-) műtrágya mennyisége, és e mennyiségnek az emberiség létszámának növekedésével együtt növekednie kell.

Életéhez nélkülözhetetlenül szükséges tápanyagok egy részét minden élőlény — közvetve vagy közvetlenül — az ásványvilágból nyeri. Ásványi anyagok nélkül nincsen élet.

Az emberi civilizáció fejlődésének legfontosabb anyagi alapját az ásványi nyersanyagok képezik. Elismerik ezt művelődéstörténetünk kutatói is, mikor az emberi művelődés útjainak legfontosabb állomásait kő-, réz-, bronz- és vaskorszak névvel jelölik.

A kőkorszakban, melyet különben a *nyersen felhasznált ásványok korának* is nevezhetnénk, az ember a természettől készen kapott ásványokon csak alaki változtatásokat eszközölt, és így használta fel fegyver, szerszám gyanánt. A réz-, bronz- és vaskorszakban, a *nyersanyagul felhasznált ásványok korában* az ember már fémeket állított elő érceikből, a fémekből ötvözeteket készített, ezek voltak fegyvereinek, eszközeinek anyagai. E korban az ásványi nyersanyagok szükséglete jelentősen megnövekedett.

Mikor a XVIII—XIX. század folyamán, a természettudományok hatalmas fellendülése kapcsán az ember megkezdte az ásványi nyersanyagokban felhalmozott energia felhasználását, egyre nagyobb gépeket szerkesztett, s ezeket kőszénből, majd szénhidrogénekből nyert energia segítségével működtette, kezdődött meg az *energiaforrásul felhasznált ásványi nyersanyagok kora.* Ebben a korban élünk ma. Az előbb említett energiaforrásokhoz legújabban a hasadó anyagok szolgáltatta, azelőtt elképzelhetetlen erejű energiaforrások járulnak.

A technika és ennek kapcsán a civilizáció fejlődésének eredményeként az ember ásványi nyersanyagszükséglete hihetetlen mértékben emelkedett. Míg a múlt század elején egy esztendőben alig 20 millió tonna volt az emberiség ásványi nyersanyagszükséglete, ma több mint három milliárd tonna — hatvan milliárd dollár értékben — az évente bányászott és felhasznált ásványok mennyisége, és e mennyiség évről évre nő. Épületeink, gépeink, szerszámaink, fegyvereink stb., nyersanyagát az ásványvilág szolgáltatja, és a földkéregből nyerjük gépeink energiaforrásait is.

Az ásvány a technika legfontosabb nyersanyaga. Ásványokkal dolgozik a bányász, a kohász; ércből nyert fémet dolgoz fel a nehézipar; ásványt, kőzetet az építőipar, a vegyipar.

Az ásványokkal az ásványtan tudománya foglalkozik. Vizsgálja az ásványok, illetve kristályok belső szerkezetét, ettől függő külső alakját, fizikai sajátságait, megismertet vegyi összetételükkel, keletkezésük, elváltozásuk, átalakulásuk törvényszerűségeivel, előfordulási helyeikkel, és végül leírja az egyes, minden tekintetben jól meghatározott ásványfajokat.

A természetben nincsen elszigetelten lejátszódó jelenség, vagy környezetétől függetlenül létező tárgy. Minden jelenség a törvényszerűen lezajló jelenségek sorozatának egy-egy láncszeme, minden tárgy a legszorosabb összefüggésben áll környezetével.

Az ásványtan része a természet tárgyait, jelenségeit és összefüggéseit leíró és azokat magyarázó természettudományoknak. Vizsgálati módszereiben és magyarázataiban felhasználja, ill. épít a geometria, fizika, kémia, geokémia, földtan, kőzettan és bio-geokémiára, ill. ezek a tudományok hasznosítják az ásványtan eredményeit.

*

Feladatainak megfelelően az ásványtan tudománya két fő részre tagolódik: I. Általános ásványtanra és II. Rendszeres ásványtanra.

Az *általános ásványtan* nagyobb fejezetei a következők: *I. Kristálytan*, mely a külalaki sajátságokkal foglalkozik, II. *Kristálykémia*, mely a belső szerkezetre vonatkozó ismereteket tárgyalja, III. *Kristályfizika* a természetes szilárd fázisú vegyületek fizikai sajátságait ismerteti, IV. *Ásványkémia* az ásványi anyag vegyi tulajdonságait tárgyalja, V. *Genetika* az ásványok-, ásványtársulások keletkezésével és településkörülményeivel foglalkozik.

A *rendszeres* vagy részletes *ásványtan* a rendszerezés alapelveinek érvényesítésével felállítja a rendszer kategóriáit, és vegyi—kristályszerkezeti rokonságuk alapján csoportosítja az ásványokat. Ezen belül ismerteti az ásványfajok alaki, rácsszerkezeti, fizikai, vegyi sajátságait, keletkezési viszonyait, fontosabb lelőhelyeit.

Az általános ásványtan tanulmányozásához ajánlható irodalom:

Azaroff, L. V. — Buerger, M. J.: The Powder Method in X-ray Crystallography. McGraw-Hill Book Company. New York, 1958.

Berry, L. G. — Thompson, R. M.: X-ray Powder Data for Ore Minerals: the Peacock Atlas. The Geological Society of America, Memoir 85. New York, 1962.

Blochin, M. A.: Methoden der Röntgenspektralanalyse. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig, 1963.

Buckley, H. E.: Crystal Growth. New York, J. Wiley and Sons. 1951.

Dettmar, H. K. — Kircher, H.: Tabellen zur Auswertung der Röntgendiagramme von Pulvern. Verlag Chemie. GmbH. Weinheim/Bergstr. 1956.

Erdélyi J.: Kristályszerkesztés és kristályszámítás. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1954.

Hintze, C.: Handbuch der Mineralogie. 1897—1933. Ergänzungsband I. 1938. W. de Gruyter und Co. Berlin.

Hintze, C. — Chudoba, K.: Handbuch der Mineralogie. Ergänzungsband II. Teil I—II. Berlin, 1960.

Hintze, C. — Chudoba, K.: Handbuch der Mineralogie. Ergänzungsband III. Lieferung 1, 2, 3. Berlin, 1965—66.

Kleber, W.: Einführung in die Kristallographie. VII. Aufl. Verlag. Technik, Berlin, 1963.

KLUG, H. P. — ALEXANDER, L. E.: X-ray Diffraction Procedures. John Wiley et Sons, Inc. New York. 1962.

KOCH S.: Magyarország ásványai. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966.

ЛАЗАРЕНКО, Е. К.: Курс минералогий I—III. Видавництво Львивського Университету 1958.

LEUTWEIN, FR. und SOMMER-KULASZEWSZKI, CH.: Allgemeine Mineralogie. Bergakademie Freiberg, 1960.

MAURITZ B.—VENDL A.: Ásványtan I—II. Egyetemi Nyomda. Budapest, 1942.

МИХЕЕВ, З. И.: Рентгенометрический определитель минералов. Государственное Научно—Техническое Издамельство литературы по Геологии и Охране Недр Москва.

NÁRAY-SZABÓ I.: Kristálykémia. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1965.

NIGGLI, P.: Tabellen zur allgemeinen und speziellen Mineralogie. Gebr. Borntraeger, Berlin, 1927.

VENDEL, M.: A kőzetmeghatározás módszertana. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1959.

WINCHELL, A. N.: Elements of Optical Mineralogy. J. Wiley and Sons, New York, 1961.

AZ ÁSVÁNYTAN TÖRTÉNETE

Az ókor nagy kultúrnépeinek, az egyiptomiaknak, a görögöknek és főként a rómaiaknak fejlett bányászatuk volt, kitűnően értettek az ércek kohósításához, ötvözetek előállításához, és mesteri tökélyre vitték a kőcsiszolás, kővésés művészetét. Az ásványtan tudományos művelése azonban mégis csak az újkorral kezdődik. Érthető ez, ha tudjuk, milyen távolság választotta el az anyaggal, az ásvánnyal foglalkozó rabszolgát, a mesterembert a filozófia elefántcsonttornyában elmélkedő tudóstól. Az ókor filozófusai nem fektettek különös súlyt a természeti tárgyak megfigyelésére, még kevésbé a kísérletezésre, viszont az egzakt természettudományos megismeréshez vezető út első szakasza a tények, a jelenségek pontos megfigyelése. Észrevétlen maradt az ókor legnagyobb természettudósai, ARISTOTELES, THEOPHRASTOS előtt az ásványok jellegzetes sajátsága, kristályaik szabályos volta is. A görögök, akik oly nagyot alkottak a geometria terén, a kristálytan tudományában még a kezdő lépéseket sem tették meg.

Idősebb PLINIUS († 79-ben) az ókor természettudományi ismereteit összegező munkájában (Historia naturalis) öt könyvet szentel az ásványoknak, de ezekben az akkor ismert ásványfajoknak, főként érceknek és drágaköveknek általában csak a színe, előfordulási helye, gyakorlati alkalmazása kerül tárgyalásra. Különösen nagy fontosságot tulajdonít PLINIUS az ásványok, elsősorban a drágakövek gyógyító és mágikus hatásának. Ennek nyomán a középkor filozófusai már teljesen ezeket a vélt sajátságokat helyezték előtérbe.

Magányos szigetként emelkedik ki a középkor áltudománnyá sekélyesedett „ásványtanából" két keleti tudós pozitív eredménye. Az arab ALBIRUNI (973—1048) meglepő pontossággal határozta meg néhány ásvány fajsúlyát piknométeres módszerrel. Ez az első, az ásványokon méréssel megállapított fizikai állandó. Munkáját — közel egy évszázad múltán — az ugyancsak arab ALKHAZANI szélesbítette ki.

IBN SINA, tadzsik tudós, akit AVICENNA néven ismerünk (980—1037), foglalja először rendszerbe az ásványország akkor ismert tagjait. Még a XIX. század elején is használt rendszerében az ásványokat I. kövek, II. ércek, III. éghető anyagok, IV. sók osztályába csoportosította.

ROGER BACON-nek (1214—94), aki a Nyugat tudósainak figyelmét is a megfigyelés, kísérletezés fontosságára hívta fel, szavai még évszázadokon keresztül sem találtak meghallgatásra.

A középkornak az ásványtan terén nagyon szegényes hagyatékával induló újkorban a nyugat-római birodalom bukásával erősen aláhanyatlott bányászat Közép-Európában már ismét virágjában állott. A cseh-szász bányavidéken orvosként működő G. BAUER, latinosan AGRICOLA (1494—1555) érdeklődését felkelti a bányászat, és tárgya, az ásvány. Tanulmányozásához kezd, és munkáiban (De re natura fossilium, 1546 és De re metallica libri XII., 1556) nemcsak a bányaművelés, kohászat technikáját és Közép-Európa nevesebb bányahelyein előforduló ásványokat írja le, de útmutatást ad az egyes érces és nemérces ásványok meghatározásához is. Bár sok ásványnak kellett a kezében megfordulni, az ásványok alakjában még ő sem vett észre semmi törvényszerűséget, nem beszél geometriailag szabályos kristályformáról, csak annyit említ az egyes ásványfajoknál, hogy példányaik táblásak vagy szögletesek, illetve oszloposak. AGRICOLA, aki függetlenítette magát a középkor alaptalan hiedelmeitől, és a maga megfigyeléseire támaszkodott, felkeltette az érdeklődést több nyelvre lefordított munkáiban az ásványország tagjai iránt. Igaz, hogy ez az érdeklődés lassan ébredt. CESALPINUS még 1602-ben azt írja, hogy „nem ésszerű élettelen testeknek határozott, változhatatlan alakot tulajdonítani, mert meghatározott alakot létrehozni a szervezet feladata".

FRANCIS BACON 1610-ben, közel 400 évvel névrokona után, ismét a megfigyelés és kísérletezés fontosságát hangsúlyozza. Kifejti, hogy ezen az úton várhatunk előrehaladást a természet titkainak megismerésében. A kor immár megérett gondolatainak valóra váltására a tudományos ásványtan alapjait a XVII. században rakta le NILS STENSEN (latinosan N. STENO) és ERASMUS BARTHELSEN (BARTHOLINUS).

N. STENO 1669-ben megjelent munkájában leírta a lapszögeknek a kvarc kristályain észlelt állandóságát, és ezzel az addig véletlen művének tartott kristályokat törvényszerűen felépült természeti képződményeknek tekintette. Néhány év múlva A. LEEUWENHOEK maga készítette erős nagyítóján, az első mikroszkópon megfigyelte a gipsz és egyéb sók kristályainak növekedését, és észlelte, hogy a látás határán megjelenő kristálykát határoló lapok növekedve, önmagukkal párhuzamosan tolódnak el.

E. BARTHOLINUS-nak STENO-éval egy esztendőben megjelent munkája az izlandi pát kettőstörésével foglalkozik. Észlelése alapján alkotja meg 1678-ban fényelméletét a zseniális fizikus, C. HUYGENS (1629—95).

A geometriai kristálytan és a kristályfizika alapjainak lerakását most már e tudományok további fejlődése követte. M. N. CAPELLER, aki először használja a kristály elnevezést a mai értelemben (az ó- és középkorban kristály név alatt a hegyikristályt értették), 1723-ban kimondja, hogy a kristályalak sokkal jellemzőbb sajátsága egy-egy ásványfajnak, mint a régebben annak tartott szín. A XVII. század úttörő munkája után a XVIII. században megkezdődik az ásványtan tudományának adatgyűjtő, leíró korszaka.

Az első szögméréseket ROMÉ DE l'ISLE (1736—90) végezte, aki tanítványa, CARANGEOT által szerkesztett érintési szögmérő segélyével a legkülönbözőbb ásványok kristályain végzett mérései eredményeként kimondta a szögállandó-

ság törvényét. A svéd T. BERGMANN (1735—84) már a kristályok finomabb szerkezetét kutatja, és elsőként állítja, hogy a kristályok a hasadási idomoknak megfelelő apró poliéderek tömegéből épülnek fel. A kristályt tehát még ő is mint kontinuumot fogta fel.

Hatalmas lépésekkel vitte előbbre a kristálytan tudományát R. J. HAÜY (1743—1836), korának leghíresebb mineralógusa, aki ásványtanában már számos ásvány kristályainak ábráját közli, és aki tovább fejlesztve BERGMANN elgondolásait, megalkotta dekreszcenciaelméletét. A racionalitás elvét kimondó és az első kristályjelzéseket javasló CHR. S. WEISS (1780—1856) és követői már a WOLLASTON szerkesztette, a kontakt (érintkezési) goniométernél jóval nagyobb pontosságot megengedő reflexiós (tükrözési) goniométert használták, és segítségével számos ásvány kristályait mérték meg. WEISS kristályjelzéseit néhány évtized múlva a *Miller*-féle indexek váltották fel.

L. F. HESSEL-nek azzal az 1830-ban közzétett eredményével, hogy a szimmetriaelemek kombinálása révén mindössze 32 kristályosztály lehetséges, a geometriai kristálytan épületének váza készen állott, és a kutatók egyre növekvő tömege látott hozzá, hogy az ásványokat, majd a szervetlen és szerves műtermékeket kristálytani szempontból feldolgozza. Ez a munka még ma is folyik, és századunk elejéig elért eredményeiről két hatalmas összefoglaló mű ad képet: V. GOLDSCHMIDT „Atlas der Kristallformen" című műve, amelyben szerzője az egyes ásványfajok megvizsgált és lerajzolt kristályalakjait mutatja be, és P. GROTH „Chemische Kristallographie" című könyve (1906—1919), amelyben műtermékek, főként szerves vegyületek kristályain végzett vizsgálatok eredményei vannak egybegyűjtve.

HAÜY-nak a kristályok belső szerkezetére vonatkozó elméletét, amelyben a kristályokat kontinuumnak fogja fel, hamarosan támadások érték. L. A. SEEBER 1824-ben megjelent művében megállapítja, hogy a kristály hővel és nyomással szemben tanúsított viselkedése alapján nem lehet kontinuum, kell hogy az anyagát felépítő tömegrészecskék egymástól meghatározott távolságban helyezkedjenek el; a kristály tehát térrács szerkezetű diszkontinuum.

A. BRAVAIS (1811—63) elméleti megfontolás alapján levezeti a 14 ún. *Bravais*-féle elemi testet, majd a zseniális orosz kutató, J. FJEDOROV 1890-ben szintén elméleti úton bebizonyítja, hogy az összes szimmetriaelemek tekintetbevételével 230 különböző tércsoport alakítható ki. Ezeket a kristályok belső szerkezetére vonatkozó elméleti megállapításokat fényesen igazolta M. LAUE 1912-ben végrehajtott kísérlete, mely röntgensugár segítségével először engedett bepillantást a szilárd anyag belső szerkezetébe. Eredményei vetették meg az alapját a szilárd testek kémiájának, a kristálykémiának, és ezeken az alapokon W. H. és W. L. BRAGG, P. J. DEBYE, F. SCHERRER, V. M. GOLDSCHMIDT építették és építi ma számos kutató tovább az ásványtan tudományának ezt az új és eredményeiben az ásványtan határain túl is annyira jelentős ágát. Míg a geometriai kristálytan leíró, addig a kristálykémia az ásványtan tudományának oknyomozó ága: szerkezeti alapon kutatja és mutatja ki a kristályfizikával,

szerkezeti szervetlen kémiával együtt az összefüggéseket az ásványok vegyi összetétele, alaki, fizikai sajátságai, keletkezési viszonyai között.

A XVIII. század elejétől az ásványfizika terén is sorra születnek a kristályok anizotrópiáját bizonyító újabb eredmények. AEPINIUS 1762-ben felfedezi a turmalin kristályain a piroelektromosságot, E. L. MALUS (1775—1812) tükrök segélyével lineárisan poláros fényt állít elő, magyarázza e jelenséget, és először vizsgál optikailag anizotrop ásványokat poláros fényben. D. BREWSTER (1781—1863) kidolgozza az ásványok optikai vizsgálatának módszereit, eleinte turmalin lemezt, majd a W. NICOL (1786—1812) által feltalált nikolprizmát használva a vizsgálatokhoz szükséges poláros fény előállítására. HUYGENS fényelméletét J. FRESNEL (1788—1827) fejlesztette tovább. A kristályoptikai jelenségeket ma is a *Huygens—Fresnel*-elmélet alapján értelmezzük.

MALUS, BREWSTER és FRESNEL jelölték meg az utat, amelyen az ásványok optikai vizsgálatának haladnia kell, és nyomukban számos kutató foglalkozott és foglalkozik ma is kristályoptikai problémákkal. Ki kell emelnünk közülük DES CLOIZEAUX-t (1817—1897), aki rendkívüli pontossággal határozta meg a legfontosabb ásványok (elsősorban kőzetalkotók) optikai állandóit, H. C. SORBY-t (1826—1908), aki a vékonycsiszolatok készítésének és vizsgálatának módszereit dolgozta ki és ismertette 1858-ban. A már említett J. FEDOROV szerkesztette a ma már minden ásvány-kőzettani intézetben használt, *Fedorov*-asztalnak nevezett műszert, melynek segítségével minden metszet a kívánt orientációban vizsgálható. H. ROSENBUSCH (1836—1914) az ásványok tisztán optikai alapon való meghatározásának módszereit dolgozta ki.

Opak ásványok mikroszkópi, optikai vizsgálata jóval később kezdődött meg, mint a transzparenseké. Csak századunk elején kezdtek az ércek optikai vizsgálatával komolyabban foglalkozni. Az ércmikroszkópia alapját W. CAMPDELL és J. KOENIGSBERGER rakta le, az ércásványok optikájának elméletét főképpen N. BEREK, vizsgálati módszereit, számos megfigyelés alapján, H. SCHNEIDERHÖHN és P. RAMDOHR dolgozta ki. Nekik köszönhetjük az ércmikroszkópia első kézikönyvét is.

Az ásványok keménységét a F. MOHS (1773—1839) által felállított és még ma is használt keménységi skála csak viszonylagosan határozza meg. Ezen annyira fontos vektoriális sajátság pontos megállapítására azóta számos különböző módszert dolgoztak ki (ROSIWAL, SEEBER, EXNER, BRINELL, VICKERS és mások).

A fizikai jelenségek közül különösen jelentős a J. P. CURIE által felfedezett piezoelektromosság (1880), úgyszintén a bolognai páton már a XVI. század elején észlelt, de századokig nem értelmezett lumineszcencia jelensége. Utóbbival behatóbban H. BECQUEREL kezdett el foglalkozni 1896-ban. A lumineszcencia jelenségét ma a gyakorlatban egyre nagyobb jelentőségű kristálylaserekben is hasznosítják. A jelenség tanulmányozásával megbízott CURIENÉ M. SKLODOWSKA felfedezi az uránszurokérc, illetve a benne rejlő két új elem, a polónium és a rádium sugárzóképességét, és felfedezése nyomán új tudomány indul rohamos fejlődésnek, a radioaktivitás.

Az alchimia hálóiból a kémia tudománya csak a XVIII. században kezd kibontakozni. Az ásványkémia első, tapogatózó lépéseivel is e században találkozunk. A. CRONSTEDT (1722—65) dolgozta ki az ásványoknak, elsősorban az érceknek száraz úton, forrasztócső segítségével való meghatározását, olyan precizitással, hogy nagy vonalakban ma is az ő nyomait követjük. Az ásványok analitikai vizsgálatának úttörői K. W. SCHEELE (1742—86) és T. O. BERGMANN voltak. Közülük az első inkább a minőségi, utóbbi inkább a mennyiségi analízis módszereinek kidolgozásában fejtett ki hatalmas munkát. M. H. KLAPROTH (1743—1817) és J. J. BERZELIUS (1779—1848) munkásságukkal megvetették az ásványvilág vegyi ismeretének alapját. A vizsgált ásványokban egymás után fedezik fel az eddig ismeretlen vegyi elemeket. Az ember által megismert vegyi elemek száma az ásványanalitikusok munkájának megindultával rohamosan gyarapszik. Követőik sorából kimagaslik E. MITSCHERLICH (1794—1863), aki két fontos és jelentőségében az ásványtan körén túl ható jelenséget fedezett fel, az izomorfia és a polimorfia jelenségét. E két, a szilárd testek világában oly gyakori és évszázadokon át kémiai alapokon nyugvónak vélt jelenséget helyesen csak legújabban, a kristálykémia segítségével sikerült magyarázni.

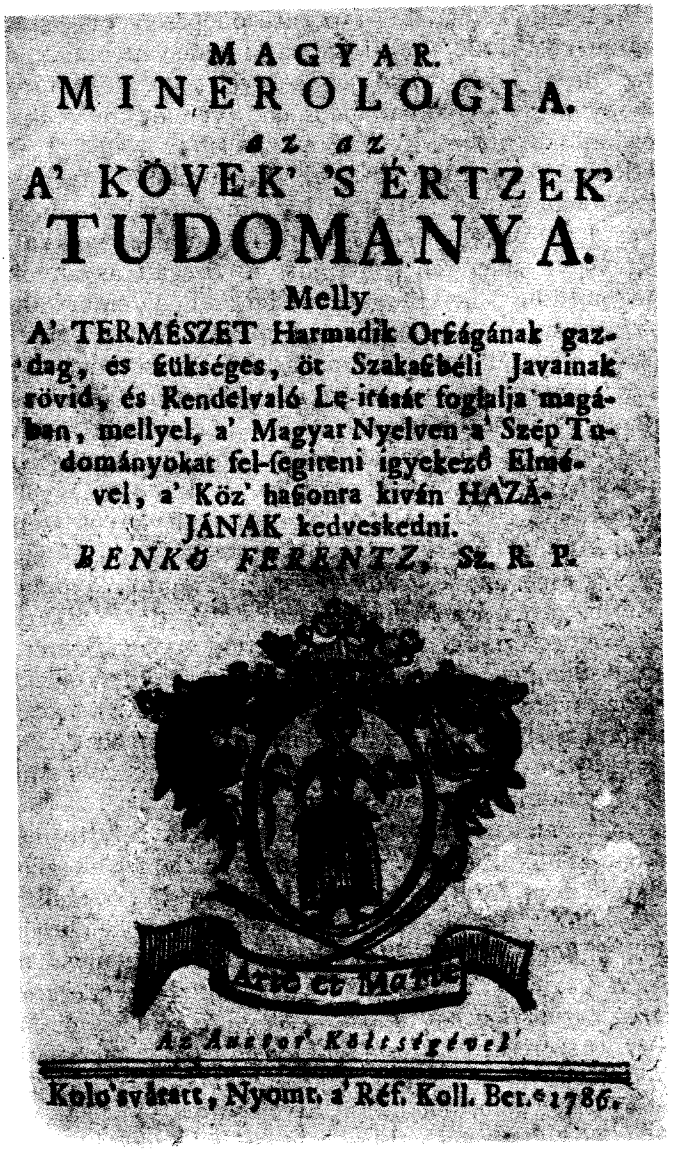
A nagy ásványvegyészek iskolájából kikerült tanítványok szorgalmas munkával mind több és több ásvány kémiai összetételét állapítják meg, újabb elemeket fedeznek fel, és az immár rendelkezésre álló adatok alapján a nagy orosz vegyész, D. MENDELEJEV 1869-ben megalkotja az atomszerkezeti kutatások bázisát képező örökbecsű művét, az elemek periódusos rendszerét.

A mindinkább finomodó analitikai eljárások, főként a spektrumanalízis, lehetővé teszik az ásványokban csak egészen kis mennyiségben szereplő ritkább nyomelemek kimutatását is. Az ásványkémia eredményeit C. DOELTER gyűjtötte egybe és dolgozta fel munkatársaival „Handbuch der Mineralchemie" (1912—31) című hatalmas kézikönyvében.

Az ásvány- és kőzetelemzések óriási adathalmaza vetette meg az alapját egy századunkban kialakult új tudományágnak, az elemek eloszlásának és vándorlásának adatait, törvényszerűségeit és okait kutató geokémiának.

Az AVICENNA alkotta ásványrendszer helyébe újat, tökéletesebbet — addig, míg az ásványok minden sajátságát, kémiai összetételét nem ismerték meg — a kutatók nem tudtak adni. C. LINNÉ, aki oly nagy sikerrel rendszerezte a növény- és az állatország tagjait, az ásványokkal semmire sem ment. Még a XVIII. században is együtt szerepeltek „fosszília" gyűjtőnév alatt az ásványok a kőzetekkel és a kövületekkel.

A nagy zűrzavarban némi rendet az „ásványtan atyjá"-nak nevezett A. G. WERNER (1750—1817) teremtett, aki a kőzetektől, kövületektől nagyjából megtisztított ásványokat AVICENNA négy osztályába, ezeken belül — a felismert vegyi rokonság alapján — alosztályokba sorolta, megadva minden ásványfajnak lehető pontos leírását, lelőhelyeit. Összesen 214 ásványfajt sorol fel többször kiadott és több nyelvre lefordított művében. Magyarul 1782-ben jelent meg WERNER munkája BENKŐ FERENC nagyenyedi tanár fordításában és kiadásában. Ez az első magyar nyelvű ásványtani munka *(1. ábra)*.


MAGYAR.
MINEROLOGIA.
AZ AZ
A' KÖVEK' 'S ÉRTZEK'
TUDOMANYA.
Melly
A' TERMÉSZET Harmadik Országának gazdag, és fükséges, öt Szakaßbéli Javainak rövid, és Rendelvaló Le-irását foglalja magában, mellyel, a' Magyar Nyelven a' Szép Tudományokat fel-segiteni igyekező Elmével, a' Köz' hasznára kiván HAZÁJÁNAK kedveskedni.
BENKŐ FERENTZ, Sz. R. P.
Az Author' Költségével.
Kolo'svárott, Nyomt. a' Réf. Coll. Ber.e 1786.

1. ábra.
Benkő Ferenc: „Magyar minerológia" című mű címlapja

Az ásványok anyagának megismerése során lehetővé vált a vegyi összetételükön alapuló mesterséges rendszer megalkotása. A legjobb és legelterjedtebb ásványrendszert J. D. DANA (1813—95) alkotta meg. Rendszere kibővítve és az újabb eredményeknek megfelelően módosítva még ma is használatos. Igen érdekes P. NIGGLI kísérlete (1926), aki rendszerét kristálykémiai alapon építette fel. A mai, kémiai alapokon álló rendszertanban mind erősebben érvényesül a kristálykémiai rokonság szempontja.

Az ásványok keletkezésének kérdésével már a nagy orosz tudós, M. V. LOMONOSZOV (1711—56) foglalkozott. Kimondta, hogy az ásványok olvadékból vagy vizes oldatból keletkeznek és elváltoznak; ma nem olyan állapotban vannak, mint egykor voltak. Ő már nem egyenként, hanem összességükben szemlélte az ásványország tagjait, ugyanígy A. BREITHAUPT is (1791—1873), aki először vizsgálta az egy lelőhelyen együtt előforduló ásványok társaságát, az ásványok parageneziset. Kutatásai a teleptan alapjait vetették meg. Teleptani és kőzettani megfigyelések talajából sarjadt az ásványtársulások keletkezésének tudománya, a genetika, mely a terepen megfigyelt számos adat birtokában főképpen akkor indult nagy fejlődésnek, amikor sikerült egyes ásványok mesterséges előállítása olvadékokból, oldatokból, gőzök- és gázokból (DAUBRÉE, VAN'T HOFF, FREMY stb.). Jelentős lépéssel vitte előre a kőzettanhoz, petrológiához szorosan csatlakozó genetika tudományát P. NIGGLI-nek a magmás rendszerek viselkedését ismertető tanulmánya.

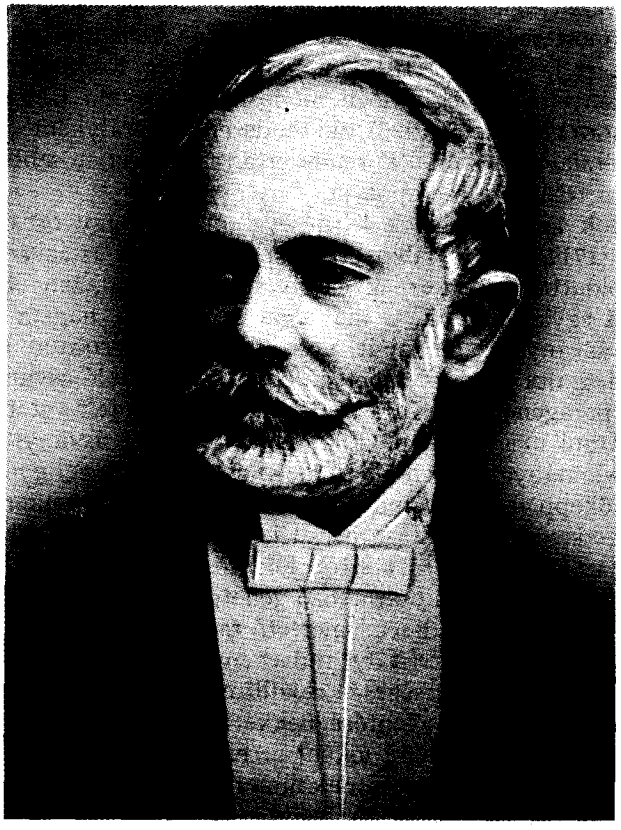
Ma már igen nagyszámú kristályt tud az ember laboratóriumi, sőt üzemi úton is előállítani. Ezek a mesterségesen előállított kristályok az iparban, a technikában évről évre nagyobb jelentőségűekké válnak, egy részük már nélkülözhetetlen anyaga a technikának, főként az elektrotechnikának.

Minden országnak voltak és vannak mineralógusai, akik területük ásványaival, ezek előfordulásával különösen behatóan foglalkoztak. Ásványokban különösen gazdag hazánk nyelvén az első ásványtani munkákat BENKŐ FERENC (1745—1816) és ZAY SÁMUEL írták. Munkáikban már bőségesen találkozunk hazai előfordulásokkal, ezek ásványaival. A Börzsöny bánya érceiben KITAIBEL PÁL (1757—1817) fedezi fel új elemként a tellúrt, felfedezését azonban KLAPROTH kisajátítja.

A magyar tudományos ásványtan megalapítója SZABÓ JÓZSEF (1822—1894) *(2. ábra)*. Megírja az ásványtan első, négy kiadást megért egyetemi tankönyvét, számtalan hazai bányahelyet és ásványt ismertet, fáradhatatlanul dolgozik az ásvány-, kőzet- és földtan területén késő öregkoráig.

A legnagyobb magyar krisztallográfus, KRENNER JÓZSEF (1839—1920) munkáiban elsősorban hazai előfordulások ásványait dolgozza fel. Tizenegy új ásványfajt fedez fel, világhírűvé fejleszti a Magyar Nemzeti Múzeum ásványgyűjteményét, számos értekezésben számol be az ásványokon végzett megfigyelései eredményeiről. Munkásságában nagy segítségére voltak a kiváló, magyar ásványanalitikusok: SIPŐCZ LAJOS és LOCZKA JÓZSEF.

Erdély ásványaival különösen behatóan KOCH ANTAL (1843—1927) foglalkozott. Mint a kolozsvári egyetem ásvány-földtani tanszékének első tanára,



2. ábra. Szabó József

megszervezte intézetének — különösen erdélyi ásványokban gazdag — gyűjteményét.

Igen sok, főként kristálytani adatot köszönünk SCHMIDT SÁNDOR (1855—1904), ZIMÁNYI KÁROLY (1862—1941) és TOKODY LÁSZLÓ (1898—1964) több évtizedes munkásságának.

Mineralógusaink, KRENNER J. nyomait követve, elsősorban kristálytani kutatásokkal foglalkoztak, és csak a legújabb időkben tértek reá a mineralogia egyéb ágainak tevékeny művelésére is.

A *Magyar Nemzeti Múzeum* ásványtárának világhírű, hazai anyagokban páratlanul gazdag gyűjteménye — sajnos — 1956-ban tűzvész áldozatául esett.

Első rész

ÁLTALÁNOS ÁSVÁNYTAN

I. KRISTÁLYTAN

1. A TÉRRÁCSELMÉLET FEJLŐDÉSE, KRISTÁLYRENDSZEREK

Az anyagot geometriailag felépítő legkisebb részecskék a gömb alakúaknak feltételezett, elektromos töltéssel rendelkező ionok, az elektromosan semleges atomok és molekulák.

Valamely egynemű (homogén) anyag szerkezete, attól függően, hogy az általa betöltött térben ezek a tömegrészecskék hogyan helyezkednek el, kétféle lehet:

1. Az anyag részecskéi a térben rendezetlenül, szétszórva helyezkednek el,
2. A részecskék rendezetten, egymástól a tér három irányában megszabott távolságokban (periódusokban) foglalnak helyet.

1. A gázokban és a legtöbb cseppfolyós halmazállapotú anyagban az azonos részecskék rendszertelenül helyezkednek el és állandó mozgásban vannak. Az azonos részecskék egymástól való távolságának statisztikus középértéke a nagy számok törvénye értelmében a tér minden irányában azonos.

A gázok részecskéi heves mozgásban vannak, szétterjednek az egész rendelkezésre álló térben.

A cseppfolyós halmazállapotú anyagok részecskéi is állandó mozgásban vannak, de ez a mozgás már nem minden irányban és a gázmolekulákénál sokkal kisebb sebességgel történik. A cseppfolyós anyag kis mennyisége gömb alakot vesz fel, nagyobb mennyisége a nehézségi erő hatására szétfolyik.

Mivel gázokban és cseppfolyós halmazállapotú anyagokban az azonos részecskék távolságának középértéke, ennek következtében száma is a tér minden irányában egyenlő, ezen anyagok sajátságai nem függnek az iránytól, minden irányban azonosak. *Az iránytól nem függő sajátságokat szkaláris sajátságoknak mondjuk.*

A szabálytalan felépítésű, meghatározott belső szerkezet nélküli anyagokat, melyeknek minden sajátsága szkaláris, izotrop anyagoknak nevezzük.

Előfordulnak a földkéregben természetes eredetű túlhűlt olvadékok (vulkáni üvegek) és beszáradt gélek (pl. opál, limonit). Ezek, a megjelenésükre szilárd testek tulajdonképpen nincsenek kristályos állapotban, mert az anyag részecskéi nem meghatározott geometriai törvények szerint helyezkednek el, az anyagnak nincs szabályos belső szerkezete. Az ilyen testnek nincs határozott külső alakja sem: alaktalan, *amorf*. Kisebb egységeik gömbszerűek vagy a gömbfelület részeihez hasonló felületűek, mivel növekedési sebességük a tér minden irányában egyenlő.

Az amorf állapot nem állandó, stabilis állapot. Az anyag erősen viszkózus volta miatt a mozgásukban nagymértékben gátolt részecskék törvényszerű, szabályos elrendeződésre törekszenek, az anyag lassan rendezett belső szerkezetet vesz fel: kristályossá, tehát ténylegesen *szilárd test*té válik.

2. A szilárd testekben az azonos részecskék a térben az illető anyagra jellemző szigorú rendben, egymástól meghatározott távolságban helyezkednek el.

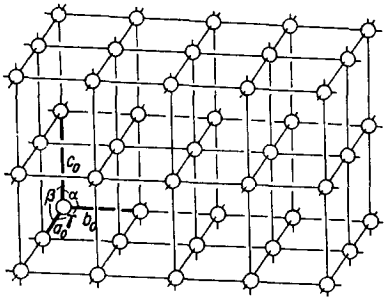
Vizsgáljuk bár a kristályt a ma elérhető legnagyobb nagyítással, úgy látjuk, hogy az anyagát felépítő részecskék a kristály által határolt teret folyamatosan — kontinuálisan — kitöltik. A szilárd anyag tehát látszólag kontinuum.

Azonban már a legkorábbi kristályfizikai kutatások is sejteni engedték, hogy a kristály — főként hőtani és mechanikai szempontból — nem viselkedik kontinuumként. Kialakult a kristályok *diszkontinuális* felépítésének, térrácsszerkezetének elmélete.

Bravais szerint a kristály felépítését a kristályt alkotó pontszerű anyagi részecskékből a következő módon képzelhetjük el:

Ha egy tömegpontot egy egyenes mentén mindig azonos távolsággal eltolva végtelen sokszor megismétlünk, *pontsor*t (lineáris rácsot) nyerünk.

Ha egy pontsort, ismét azonos távolsággal, önmagával párhuzamosan végtelen sokszor eltolunk, síkhálót vagy *síkrács*ot kapunk.



3. ábra.
Háromdimenziós rács (térrács)

Végül, ha egy síkhálót a tér harmadik, az eddigiekkel nem párhuzamos irányában megismétlünk, *térrács*hoz jutunk.

A térrács három irányú kiterjedéssel bíró, szabályos szerkezet *(3. ábra)*.

A szilárd testeknek, a kristályoknak térrácsszerkezete van, anyaguk tömegrészecskéi a térrács rácspontjaiban helyezkednek el. A szilárd anyag tehát valójában diszkontinuum.

A térrács bármely pontjából kiindulva az egymással párhuzamos irányokban azonos számú tömegpont van azonos elrendeződésben, a térrácsban tehát az egymással párhuzamos irányok egyenértékűek, az ilyen szerkezetű anyag fizikai és kémiai értelemben *homogén*. Nem párhuzamos irányokban a tömegpontok száma és elrendeződése különböző, ezekben az irányokban tehát a kristály fizikai és kémiai tulajdonságai különbözők, a tulajdonságok az iránytól függnek: *vektoriálisak. Azok a testek, amelyeknek vektoriális sajátságai is vannak, anizotropok. Az anizotrópia a szilárd testeknek, a kristályoknak legjellegzetesebb sajátsága. Az anizotrópia oka a szabályos belső térrácsszerkezet. A kristály térrácsszerkezettel bíró, egyes sajátságaiban anizotrop, homogén diszkontinuum.*

Az ásványok túlnyomó többsége kristályos állapotban fordul elő a földkéregben. Kristályokat azonban nemcsak a természetben, az ásványvilágban ismerünk, hanem az élővilágban és a mesterségesen előállított anyagok között is. A kristály fogalma tehát szélesebb körű, mint az ásványé.

A kristályok térrácsát az egymáshoz legközelebb eső nyolc identikus tömegponttal meghatározott egyszerű elemi testnek, az ún. *elemi cellának* az ismétlődésével építhetjük fel. Az elemi cella tehát az a legkisebb térfogategység, amelynek önmagával párhuzamos, sorozatos siklatása útján a kristály térrácsához jutunk. Az elemi cella a kristályszerkezet jellemzőinek hordozója; a cella élhossza, az ún. *rácsállandó* az azonos tömegpontok egymástól való távolsága az illető kristályrácsban. Ez a távolság, melynek nagyságrendje 10^{-8} cm (1 Å = 1 Ångström), jellemző a kristályra.

Az elemi cella éleinek irányát lehetőleg úgy választjuk meg, hogy ezek a legrövidebb transzlációk irányai legyenek és egyúttal olyan irányok, amelyek egymásra merőlegesek, ill. a szimmetria folytán azonos transzlációval ismétlődnek. Az elemi cella élei irányának megválasztásával egyúttal meghatároztuk a térrács koordináta-rendszerét, melynek segítségével a tömegpontok, ill. rácssíkok helyzete rögzíthető.

A kiváló francia kutató, BRAVAIS elméleti számítások alapján már 1842-ben kimutatta, hogy amennyiben a kristályrács alkotásában csak azonos tömegpontok vesznek részt, úgy 14 különböző elemi test lehetséges *(4. ábra)*.

A 14 lehetséges elemi test (elemi cella) között 7 olyan egyszerű elemi test van, amelyben a tömegpontok csak az elemi test csúcsain helyezkednek el. Ezt nevezzük egyszerű vagy *egyszer primitív elemi cellának*. Az egyszerű elemi testek élei határozzák meg nagyság és irány szerint az egyes kristályrendszerek *tengelykeresztjét*. Ezek szerint 7 kristályrendszert különböztetünk meg. Az elemi cellák élhosszait, a *rácsállandót* általánosan a_0, b_0, c_0-lal jelöljük.

Az elemi cellák élhosszainak, rácsállandóinak aránya b_0-ra mint egységre vonatkoztatva a kristálytani *tengelyarány*. Pl. az aragonitra

$$a_0 = 4{,}94, \quad b_0 = 7{,}94, \quad c_0 = 5{,}72 \text{ Å}.$$

$$\frac{a_0}{b_0} = a = 0{,}623; \quad b = 1, \quad \frac{c_0}{b_0} = c = 0{,}720.$$

A háromhajlású rendszer elemi cellájának tömegpontjait 3 különböző hosszú él köti össze, amelyek egymással a derékszögtől eltérő szöget zárnak be.

Az *egyhajlású rendszer* egyszerű elemi cellájának három különböző hosszú éle van, a szögek közül kettő derékszög, a harmadik ettől eltérő értékű.

A *rombos rendszer* egyszerű elemi cellájának élei különböző hosszúak és egymással derékszöget zárnak be.

A *négyzetes rendszer* egyszerű elemi cellájának élei közül kettő egyenlő hosszú, a harmadik ettől eltérő. A szögek mindegyike derékszög.

A *trigonális rendszer* elemi cellája romboéder alakú, élei egyenlő hosszúak, az általuk bezárt szög értéke is egyenlő, de 90°-tól eltérő.

A *hexagonális rendszer* elemi cellájában a vízszintes tengelyek pozitív végei 120°-os szöget zárnak be, a vízszintes élek a függőleges éllel derékszöget alkotnak.

A *szabályos rendszer* egyszerű elemi cellájának minden éle egyenlő hosszú, és az élek egymással 90°-os szöget zárnak be.

Az identikus tömegpontok nemcsak az elemi cella csúcsain helyezkedhetnek el, hanem annak középpontjában vagy a bázislapok közepén is. Az ilyen elemi cella a középpontban vagy *térben centrált*, illetve a *bázislapon centrált kétszer primitív elemi cella.*

Végül ha a tömegpontok a cella csúcsain és minden lapjának közepén helyezkednek el, akkor *minden lapon centrált, négyszer primitív elemi cellát* kapunk.

A hét kristályrendszeren belül tehát összesen 14 egyszerű elemi cella lehetséges, éspedig:

I. 1. háromhajlású (triklin) egyszer primitív elemi cella,

II. 2. egyhajlású (monoklin) egyszer primitív elemi cella,
3. egyhajlású (monoklin) bázislapon centrált kétszer primitív elemi cella,

III. 4. rombos egyszer primitív elemi cella,
5. rombos bázislapon centrált kétszer primitív elemi cella,
6. rombos középpontban (térben) centrált kétszer primitív elemi cella,
7. rombos minden lapon centrált négyszer primitív elemi cella,

IV. 8. négyzetes egyszer primitív elemi cella,
9. négyzetes középpontban (térben) centrált kétszer primitív elemi cella,

V. 10. romboéderes egyszer primitív elemi cella,

VI. 11. hatszöges egyszer primitív elemi cella,

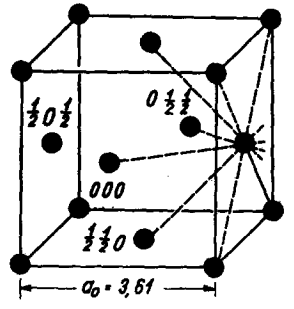
VII. 12. szabályos egyszer primitív elemi cella,
13. szabályos középpontban (térben) centrált kétszer primitív elemi cella,
14. szabályos minden lapon centrált négyszer primitív elemi cella.

Az elemi cellákat *báziscsoportok*nak, az elemi cellák alkotásában résztvevő azonos tömegpontokat *bázisatomok*nak nevezzük. Az elemi cellát alkotó bázisatomok számának *(Z)* megállapításánál tekintetbe kell vennünk, hogy az elemi cella egy végtelen kiterjedésű térrácsba tartozó paralelepipedon lévén, a csúcsain, valamint a lapközepeken helyet foglaló tömegpontok a szomszédos elemi cellákkal közösek, s csak a cella középpontjában helyet foglaló tömegpont tartozik egyedül a szóban forgó, kiválasztott elemi cellához. A csúcsokban levő tömegpontok nyolc, a lapközepeken levő tömegpontok két cellával közösek.

A fent mondottak figyelembevételével a bázisatomok száma:

egyszer primitív elemi cellában $Z = 1$,
kétszer primitív
tércentrált elemi cellában $Z = 2$,
bázislapon centrált elemi cellában $Z = 2$,
négyszer primitív,
minden lapon centrált elemi cellában $Z = 4$.

Az elemi cellák tömegpontjainak helyzetét a következőképpen jelöljük. Egységül az elemi cella élhosszait választjuk. Az elemi cella bal hátsó, alsó tömegpontja a kiindulási vagy bázispont, jele 000. Siklassuk a bázispontot egy irányban, a c_0 irányában, egy teljes rácsállandóval, akkor a cella bal felső csúcsán helyet foglaló tömegpontot kapjuk, amit 001-gyel jelölhetünk. Egy bázislapon centrált, kétszer primitív elemi cella alsó lapjának közepén helyet foglaló tömegpont jele $^1/_2\ ^1/_2\ 0$ lesz, mert a kiindulási pontot eddig a pontig az a_0 és b_0 irányában $^1/_2$—$^1/_2$ élhosszal kellett siklatni. A felső lap közepén elhelyezkedő tömegpont jele $^1/_2\ ^1/_2\ 1$ lesz, míg a térben centrált elemi test középpontjában levő tömegponté $^1/_2\ ^1/_2\ ^1/_2$. Egy minden lapon centrált négyszer primitív elemi cella bal oldallapja közepén levő tömegpont jele $^1/_2\ 0\ ^1/_2$ *(5. ábra)*.



5. ábra. A szabályos, minden lapon centrált elemi cella báziskoordinátái

A hét eltérő szimmetriakombinációt mutató egyszerű elemi cella mindegyike egy-egy kristályrendszert jellemez, és a hét kristályrendszer mindegyikében elérhető legnagyobb szimmetriát reprezentálja.

2. A KRISTÁLYTAN ALAPTÖRVÉNYEI

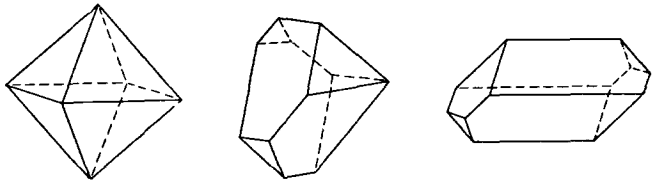
a) A szögállandóság törvénye

N. STENO a XVII. században (1669) állapította meg először, hogy a kristály lapjai és élei is bizonyos határozott szög alatt metszik egymást. Még egy század telt el ezután, míg ROMÉ DE l'ISLE mint törvényt kimondta (1783), hogy *egy bizonyos anyag kristályainak meghatározott lapjai és élei által bezárt szög az illető anyagra jellemző, állandó érték.* Ez *a szögállandóság törvénye, a geometriai kristálytan első törvénye.* A szögértékek nyomás és hőmérséklet hatására is csak keveset változnak.

Mivel a lapok által bezárt szög megmérése könnyebb, és biztosabb eredményeket is szolgáltat, mindig lapszögeket szoktunk mérni.

A természetben előforduló, de a laboratóriumokban, gyárakban előállított kristályok is csak ritkán mintaszerűek. Ha pl. kősót kristályosítunk, a nyert kristályok között csak kevés lesz az olyan kocka, melynek minden egyes lapja pontosan egyenlő nagyságú. Ebben az esetben mind a hat kockalapnak teljesen azonos a kristály középpontjától való távolsága. *Ideálisan fejlett kristály esetén a kristály egyenértékű határolóelemeinek a kristály középpontjától való távolsága egyenlő.*

A kristályok nagyobb része azonban torzult, egyik irányban megnyúlt, lapjainak egy része jobban, másik része kevésbé jól fejlődött ki, sőt egyes lapjai ki sem fejlődtek. A torzult és hiányosan fejlett, sokszor egészen apró, a természetben előforduló és az ember által növelt kristályokat még gyakorlott szakember sem mindig ismeri fel *(6. ábra). Akármennyire torzuljon is a kristály, anyagára és kristályformáira jellemző lapszögek értéke nem változik.* A lapok által bezárt szögeket megmérve, a szögállandóság törvénye alapján a kristályt határoló kristályformák könnyen meghatározhatók.

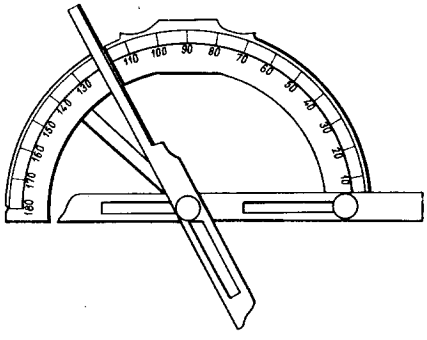


6. ábra. Ideális és torzult kristály

A kristálylapok által bezárt szögek mérésére szolgáló műszereket lapszögmérőknek vagy *goniométer*eknek nevezzük.

Az első goniométert a geometriai kristálytan egyik úttörője, ROMÉ DE l'ISLE számára CARANGEOT készítette 1780 körül. Műszerét *kontakt goniométer*nek vagy érintkezési szögmérőnek nevezzük *(7. ábra).*

Egy fokokra beosztott fémfélkör alján levő vízszintes fémlécre egy másik, ollószerűen mozgatható fémléc van erősítve. A két fémléc közé illesztve a lemérendő *lapszöget* ennek kiegészítőszögét, a *hajlásszöget* a félkörön leolvashatjuk. Goniométeres mérésnél mindig kiegészítőszöget mérünk, és a kristálytani számításokban is kiegészítőszögekkel dolgozunk.



7. ábra. Kontakt goniométer

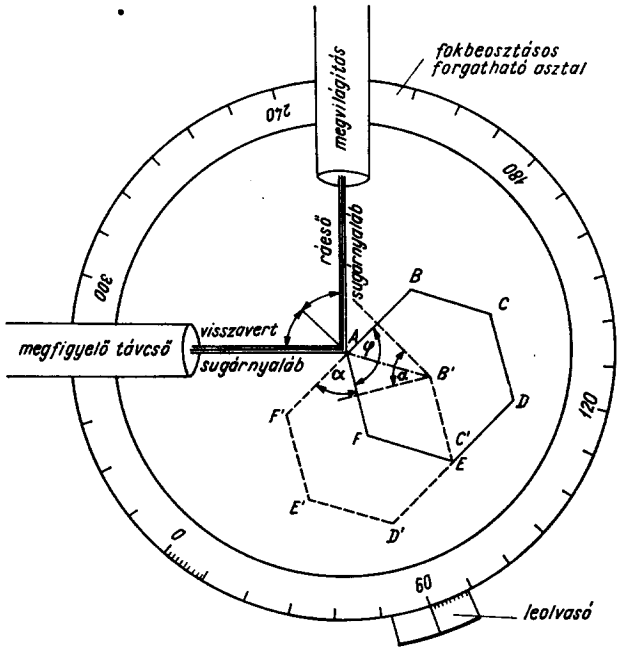
Pl. Az oktaéderlapok által bezárt szög, a lapszög 109° 28′ 14″. Ennek kiegészítőszöge, a hajlásszög 70° 31′ 46″. Ezzel a szöggel számolunk.

Az érintkezési goniométerrel csak nagyobb kristályt tudunk mérni, és átlag fél fok pontosságot érhetünk el.

Egészen apró kristálykák hajlásszögeit is megmérhetjük, és sokkal pontosabb eredményt érhetünk el, ha az 1809-ben WOLLASTON által szerkesztett és azóta többek által tökéletesített tükrözési vagy reflexiós goniométert használjuk.

A *reflexiós goniométer* a fényvisszaverődés elvén alapszik *(8. ábra)*. A reflexiós goniométeres mérésekhez jól tükröző lapokkal rendelkező kristályokra van szükség. Ilyenek hajlásszögei fél másodperc pontossággal mérhetők. Ha egy jól tükröző lapok által határolt kristály egyik lapjára fénysugarat ejtünk, és a visszavert sugarat ernyőre vetítjük, akkor a tükröző lappal párhuzamos tengelyhez rögzített kristályt e tengely körül elforgatva, bizonyos szöggel való elforgatás után az ernyőnek ugyanazon a helyén a szomszédos lapról visszavert fénysugár képe jelenik meg. 360°-os körülforgatás alatt az összes, egymással párhuzamosan futó, tehát párhuzamos élekben metsződő lapok reflexét megkapjuk. Az egyik lapról visszavert fénysugár akkor fog az e lappal párhuzamos élben metsződő másik lap felületéről is visszaverődni, ha a kristályt a két tükröző lap által bezárt szög kiegészítőszögével forgattuk el. Ez a hajlásszög egyenlő a kristály középpontjából a kristálylapokra bocsátott merőlegesek, a *lapnormálisok* által bezárt szöggel.

A tükrözési goniométer vízszintes fokbeosztással ellátott korong (limbusz), melynek középpontjában egy, a limbuszra merőleges tengely áll. Erre a tengelyre úgy rögzítjük a kristályt, hogy a mérendő lapok metsződési éle a tengellyel párhuzamosan fusson. A limbusszal párhuzamosan, ennek szélén rögzítve elhelyezett kollimátorcsövön keresztül fényt bocsátunk a kristálylapra, és a visszavert fényt a kollimátorcsővel egy síkban elhelyezett megfigyelő távcsövön észleljük. A kristályt a limbusszal együtt forgó tengely segítségével elforgatva, a megfigyelő távcsövön észleljük a lapokról visszavert fénysugár becsillanását. A forgatás szögét a limbusz szélén elhelyezett nóniuszon egy kis nagyító segítségével másodpercnyi pontossággal leolvasva, közvetlenül megkapjuk a kristálytani számításokhoz és szerkesztésekhez szükséges hajlásszög értékét.



8. ábra. A reflexiós goniométer elve

Mivel a mérendő kristályok legtöbbször igen kicsinyek, szabadkézzel nehezen állíthatók be, a viasszal a tengelyhez erősített kristályka pontos beállítását csavarokkal, köríveken és vízszintesen mozgatható szánkók segítségével eszközöljük. Ha egy párhuzamos élekben metsződő lapsort (övet) lemértünk, a kristálykát le kell vennünk a goniométerről, és fáradságos munkával újra be kell állítanunk. Ezt a sok időt rabló munkát elkerülendő, szerkesztette GOLDSCHMIDT a kétkörös vagy *teodolitgoniométert*, melyen a mérendő kristály felett forgathatóan felszerelt második távcső segítségével egyetlen beállítással a kristály összes hajlásszögei lemérhetők.

Egy 0 helyzetű kristálylapból kiindulva, a kristályon szereplő összes lapok helyzetét meghatározhatjuk a földrajzi helymeghatározás módszeréhez hasonlóan a pólustávolsággal, ami a szélességi fokok kiegészítőszöge (ϱ), és a hosszúsági (φ) fokkal, tehát mindössze két adattal.

b) Paramétertörvény

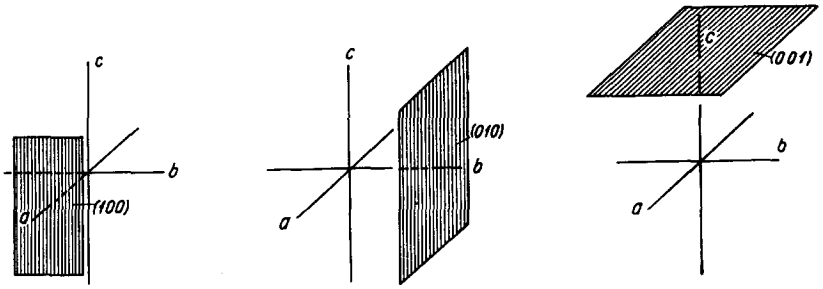
(A racionalitás törvénye)

A kristályt határoló lapok térbeli rögzítésére háromtengelyű koordináta-rendszert *(kristálytani tengelykereszt*et) használunk. A kristály és a tengelykereszt középpontja egybeesik. A tengelykereszt szárait, a kristálytani tengelyeket a kristály jellemző éleivel párhuzamosan vesszük fel, és egy élt mindig függőlegesen állítunk. Mint tudjuk, a kristálytani tengelykereszt ágai azonosak az elemi cellák éleinek irányával.

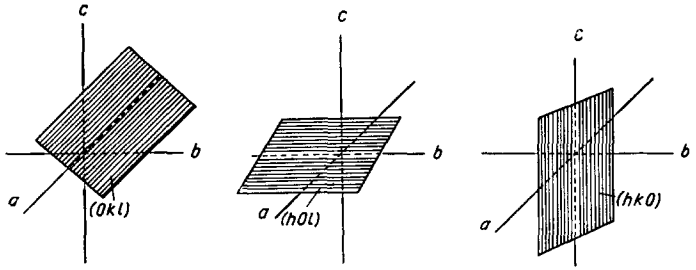
A tengelykeresztnek hátulról előre futó szárát *a*, a jobbról balra tartót *b* és a felülről lefelé tartót *c* betűvel jelöljük. Az *a* tengely felénk néző vége a +, ellenkező vége a —, a *b* tengelynek jobbra tartó vége a +, balra tartó a —, a *c* tengelynek felső vége a +, alsó a —. A tengelykereszt jobb felső oktánsába eső tengelyvégek tehát mind + előjelűek.

A kristály lapjainak helyzete a kristálytani tengelyekhez viszonyítva háromféle lehet:

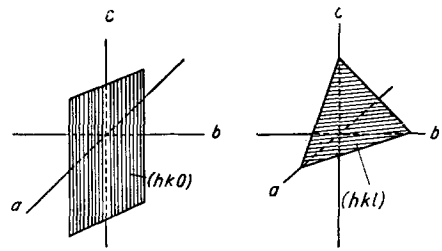
1. a kristálylap csak az egyik kristálytani tengelyt (az *a*, *b* vagy a *c* tengelyt) metszi, a másik kettővel párhuzamos *(9. ábra);*
2. a kristálylap két kristálytani tengelyt (az *a* és *b*, az *a* és *c* vagy a *b* és *c)* metsz, a harmadikkal párhuzamos *(10. ábra);*
3. a kristálylap mind a három kristálytani tengelyt metszi *(11. ábra).*



9. ábra. A kristálylap egy tengelyt metsz



10. ábra.
A kristálylap két tengelyt metsz



11. ábra. A kristálylap három tengelyt metsz

A kristálylap által a kristálytani tengelyekből lemetszett távolságot paraméternek nevezzük.

Az egyes ásványfajok kristályain kiválasztottak a kutatók egy igen gyakori, jól fejlett lapokkal szereplő, olyan kristályformát, melynek lapjai mind a három kristálytani tengelyt metszik. Ennek a formának a tengelykereszt jobb felső oktánsában fekvő lapját nevezzük *alaplap*nak. Az alaplap által a b kristálytani tengelyből lemetszett távolságot egységül választva, ehhez arányítjuk az alaplap által a másik két kristálytani tengelyből lemetszett távolságot.

Nézzük pl. az egyik igen gyakori ásványt, a baritot. Alaplapja a három kristálytani tengelyt a következő arányban metszi:

$$a : b : c = 1{,}627 : 1 : 1{,}310.$$

Ez az érték a barit *tengelyaránya*, ennek az ásványnak a kristályaira jellemző, állandó érték. (Már láttuk, hogy a tengelyarány az elemi cella élhosszainak a b_0-ra mint egységre vonatkoztatott aránya).

A tengelyarányt a megmért hajlásszögekből számítjuk ki trigonometriai úton, illetve ma már röntgenográfiai eljárással kapott adatokból is számíthatjuk, mikor is az elemi cella három elemi periódusának Å-egységekben megmért hosszát (a_0, b_0, c_0) a b_0-hoz mint egységhez viszonyítjuk.

A rácsállandók meghatározásával kapott érték természetesen egyezik a kristálytanilag megállapított tengelyaránnyal.

Pl. a baritra:

$$a_0 = 8{,}87 \qquad b_0 = 5{,}45 \qquad c_0 = 7{,}14$$

$$\frac{a_0}{b_0} = a = 1{,}627 \qquad b = 1 \qquad \frac{c_0}{b_0} = c = 1{,}310$$

A tengelyarány és az egymást nem derékszögben metsző kristálytani tengelyek által bezárt szögek értéke minden egyes ásványfajra más és más, az illető ásványfajra jellemző, állandó érték. Ezek az értékek az illető ásványfaj kristálytani állandói. Pl.

	$a : b : c$	
barit ($BaSO_4$)	1,627 : 1 : 1,310	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$,
topáz ($Al_2F_2SiO_4$)	0,528 : 1 : 0,955	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$,
rézgálic ($CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$)	0,572 : 1 : 0,558	$\alpha = 97°35'$ $\beta = 107°10'$ $\gamma = 77°33'$

Egységül választva egy bizonyos ásványfaj kristálya alaplapjának

$$a : b : c$$

tengelyarányát, az illető ásványfaj összes többi kristályalakjának lapjai a kristálytani tengelyeket csak

$$m \cdot a : n \cdot b : p \cdot c$$

arányban metszhetik, ahol az *m n p paraméter-viszonyszámok mindig racionális számok*, értékük kis egész számokkal, egyszerű törtekkel vagy végtelennel egyenlő. Ezzel szemben az *a/b*, *c/b* tengelyarányok értéke bármely szám lehet.

A geometriai kristálytan *második törvénye, a paramétertörvény vagy más néven a racionalitás törvénye kimondja, hogy a paraméter-viszonyszámok mindig racionális számokkal vagy végtelennel egyenlők.* Ezt a törvényt R. J. HAÜY mondta ki 1781-ben.

A törvény a kristályok térrácsszerkezetéből következik. Egy kristálytani tengely mentén húzódó pontsorban a tömegpontok egymástól való távolsága azonos. A tengelykereszt a térrács három, különböző irányú pontsorából adódik. A lapok a tengelyt csak ott metszhetik, ahol tömegpontokkal sűrűn terhelt síkok vannak. Az alaplap az egységet vagy ennek többszörösét metszi le a tengelyekből, az összes többi lapok e távolságoknak csak felét, harmadát, negyedét, illetve egész számú többszörösét fogják lemetszeni. A paraméter-viszonyszámok lehetnek tehát törtek is, de mindig racionális számoknak kell lenniök. Értékük rendszerint igen egyszerű szám, így 1, 2, 3, $^1/_2$, $^1/_3$, $^2/_3$, vagy pedig végtelen. Ez érthető is, mivel egy kristálylapnak a megjelenése annál valószínűbb, minél sűrűbben vannak az irányában húzódó rácssíkok tömegpontokkal megterhelve.

A kocka egy lapja, legyen az idom kicsi vagy nagy, mindig csak az egyik kristálytani tengelyt metszi, a másik kettővel párhuzamos, tehát ezeket a végtelenben metszi. Tartsunk egy kockát az egyik lapjával magunk felé. Ez a lap csak az *a* tengelyt metszi, a másik kettővel párhuzamos, paraméter-viszonyszáma tehát

$$1a : \infty b : \infty c$$

Akár egészen kicsi a kocka, akár nagy, lapjainak paraméter-viszonyszáma változatlan, az arányon semmit sem változtat az, ha a lapokat önmagukkal párhuzamosan eltoljuk pl:

$$1a : \infty b : \infty c$$
$$5a : \infty b : \infty c$$
$$12a : \infty b : \infty c$$

Ha egy kristályforma, így az oktaéder lapja mind a három kristálytani tengelyt metszi:

$$1a : 1b : 1c$$
$$5a : 5b : 5c \text{ stb.}$$

A kristálylap helyzetét nem a kristály középpontjától való távolsága, hanem a kristálytani tengelyekhez viszonyított helyzete szabja meg. Ha a kristálylapot önmagával párhuzamosan eltoljuk, a lapnak a tengelyekhez viszonyított helyzete nem változik. A lap helyzetét a térben a paraméter-viszonyszámok adják meg.

A lap rögzítésére a legegyszerűbb jelölési módot S. CHR. WEISS javasolta (1816), aki megadta a kérdéses kristálylap paraméter-viszonyszámait. Ha egy kristályforma lapja pl. az *a* kristálytani tengelyt az alapforma által lemetszett

hosszak háromszorosában, a b tengelyt ennek kétszeresében metszi, a c tengellyel viszont párhuzamos, úgy jelölése

$$3a : 2b : \infty c$$

Mivel a b c minden ásványfajra meghatározott, az illető ásványra egységet jelentő értékek, ezeket és az arányosság jelét el szoktuk hagyni, úgy, hogy a kristálylap *Weiss*-féle jelölése végeredményben 3 2 ∞ lesz.

Mivel a paraméter-viszonyszámok között végtelen és törtszámok is lehetnek, ami a számítást bonyolulttá teszi, W. H. MILLER (1852) javaslatára ma reciprok értékeiket használjuk, s ezeket az illető kristálylap *indexei*nek nevezzük. Tehát

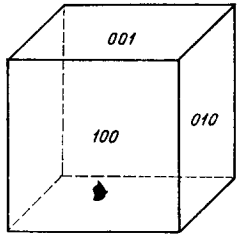
$$1/m = h,\ 1/n = k,\ 1/p = l.$$

Az előbbi kristálylap *Weiss*-féle jelöléséből tehát

$$\begin{array}{lll} m = 3, & n = 2, & p = \infty; \\ h = 1/3, & k = 1/2, & l = 1/\infty. \end{array}$$

A törtek eltávolítása után tehát végeredményben az index: 230.
Egy 236 paraméter-viszonyszámmal rendelkező lap indexe 321. A racionalitás törvénye értelmében az indexek értéke egyszerű egész számokkal vagy nullával fejezhető ki.

Az indexek segítségével jelölni tudjuk a kristályformának minden egyes lapját. Így pl. a kocka velünk szemben álló lapjának indexe 100, a vele párhuzamos hátulsó lapé $\bar{1}00$, mivel az első tengelyt ennek negatív végén metszi *(12. ábra)*. A kocka felső lapját 001, a vele párhuzamos alsó lapot $00\bar{1}$, jobb oldalsó lapját 010, a balt $0\bar{1}0$ indexszel jelöljük. Ha magát az egész kristályformát akarjuk jelölni, úgy az indexet mindig kerek zárójelbe tesszük (100).



12. ábra.
A kockalap indexei

Azok a kristályformák, melyeknek lapjai csak egyetlenegy meghatározott paraméterarányban metszhetik a kristálytani tengelyeket, *határozott formák*. Ilyen kristályformák pl. azok, melyeknek lapjai csak egy tengelyt metszenek, a másik kettővel párhuzamosak (100), vagy amelyek két tengelyt metszenek azonos távolságban, és a harmadikkal párhuzamosak (110). A határozott kristályformák indexét számmal írjuk.

Azok a laphelyzetek viszont, melyekben a kristálylapok többféle paraméterarányban metszhetik a kristálytani tengelyeket, *nem határozott formák*at eredményeznek. Pl. az a forma, amely két tengelyt különböző távolságban metsz, a harmadikkal párhuzamos, metszheti a két tengelyt a legkülönbözőbb távolságokban, így 120, 210, 320, 450 stb., vagy 023, 031, 041, vagy 102, 201, 405 stb. Ezeknek a formáknak az *általános index*ét betűvel adjuk meg, tehát *(hk0)*, *(0kl)*, illetve *(h0l)*. Nem állandó formák azok sem, amelyeknek a lapjai mind a három tengelyt metszik; általános indexük *(hkl)*.

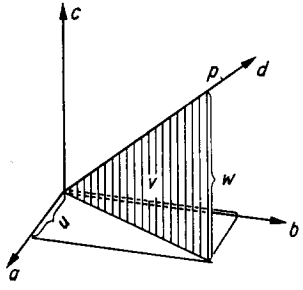
A kristálylapok a térrácsnak tömegpontokkal sűrűn terhelt rácssíkjai. A kristályokat határoló, jól fejlett lapok mindig a tömegpontokkal legsűrűbben terhelt rácssíkokkal párhuzamosak. Ezek a lapok szerepelnek leggyakrabban mint a kristályt határoló lapok, és indexük mindig a legegyszerűbb számokkal fejezhető ki, így

100, 110, 111, 121 stb.

Nagy számok az indexekben csak kis lapokban megjelenő, rendszerint növekedési rendellenesség következtében létrejött kristályformák esetén szerepelnek.

c) A zónatörvény

A párhuzamos élekben metsződő kristálylapok összességét *kristályöv*nek vagy *zóná*nak nevezzük. Az egy övben fekvő lapok tautozonálisak. Ha a kristály középpontján az egy övben fekvő lapok metsződési éleivel párhuzamos egyenest fektetünk át, megkapjuk az öv- vagy *zónatengely*t. Az öv irányát az öv- vagy zónaindexszel adjuk meg. Minthogy a zónatengely átmegy a koordinátarendszer középpontján, irányának meghatározására elegendő egy tetszőleges P pontjának koordinátáit megadni. A zónaindexet a lapindextől való megkülönböztetésül szögletes zárójelbe tesszük [*u v w*] *(13. ábra)*.



13. ábra.
Az övtengely koordinátái

Az *a* kristálytani tengellyel párhuzamos öv indexe [100], a *b* tengellyel párhuzamosé [010], a *c* tengellyel párhuzamosé [001]. Ezek a kristályövek, mivel ezeket két tengelysík határozza meg, I. rendű főövek. Az övindexet két, egymással metsződő kristálylap indexéből számíthatjuk ki, ha az indexeikből képezett determináns értékét meghatározzuk.

Legyen a két egymást metsző lap indexe $h\,k\,l$ és $h'k'l'$. A belőlük képezett determináns:

$$\begin{array}{c|cc|cc|c} h & k & l & h & k & l \\ h' & k' & l' & h' & k' & l' \end{array}$$

A determináns megoldása:

$$u = kl' - lk' \qquad v = lh' - hl' \qquad w = hk' - kh'.$$

Legyen pl. az egyik lap indexe:

$$h = 2, \quad k = 3, \quad l = 1,$$

a másiké

$$h' = 1, \quad k' = 2, \quad l' = 2.$$

Megoldása:

$$\begin{array}{c|ccc|cc|c} 2 & 3 & 1 & 2 & 3 & 1 \\ 1 & 2 & 2 & 1 & 2 & 2 \end{array}$$

$$3 \cdot 2 - 1 \cdot 2 = 4$$
$$1 \cdot 1 - 2 \cdot 2 = -3$$
$$2 \cdot 2 - 3 \cdot 1 = 1$$

Az övindex tehát [4 $\bar{3}$ 1]. Az övindexszel fontos kristálytani számításokat végezhetünk.

1. Ha egy kristálylap benne fekszik egy övben, úgy a kristálylap és az övindex számjegyei szorzatának összege 0-val egyenlő. A lap indexe *hkl*, az öv indexe [*uvw*], tehát

$$h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w = 0.$$

Ezt az egyenletet öv- vagy zónaegyenletnek nevezzük.

Kérdés pl., hogy a 231 lap benne fekszik-e a [4 $\bar{3}$ 1] indexű övben.

$$2 \cdot 4 + 3 \cdot \bar{3} + 1 \cdot 1 = 0.$$

A lap tehát benne fekszik a kérdéses övben.

2. Mivel két egyenes meghatároz egy síkot, a kristálylapot is meghatározhatjuk két olyan övvel, melyekben a lap benne fekszik. Két ismert öv indexéből: [*u v w*]- és [*u' v' w'*]-ből kiszámítható mind a két övben benne fekvő lap indexe az övindex kiszámításánál alkalmazott eljárás szerint.

$$\begin{array}{c|cccc|c} u & v & w & u & v & w \\ u' & v' & w' & u' & v' & w' \end{array}$$

$$\begin{aligned} v \cdot w' - w \cdot v' &= h \\ w \cdot u' - u \cdot w' &= k \\ u \cdot v' - v \cdot u' &= l \end{aligned}$$

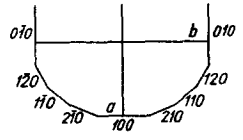
3. Ha egy kristálynak valamely élét szimmetrikusan tompítjuk, új lapot és éleket nyerünk. Az új lap indexét megkapjuk, ha a két szomszédos lap indexét összeadjuk. Ha pl. a kocka felénk néző függőlegesen futó, jobb oldali élét tompítjuk szimmetrikusan, a kocka két érintett lapjának indexe (100) és (010). Ezeket összeadva:

$$\begin{array}{c} (100) \\ (010) \\ \hline (110) \end{array}$$

a keletkező új lap indexe *(14. ábra)*. Ha most az újonnan nyert lap éleit, majd a hasonló módon újonnan kapott lapok éleit tompítjuk szimmetrikusan, egy egész sor olyan új lapot nyerünk, melyek egymásból vezethetők le, egy övben fekszenek, tehát egymással övviszonyban vannak.

Az öv- vagy zónatörvény kimondja, hogy a kristályon lehetséges összes lapok övviszonyban vannak egymással.

Ez a törvény azt jelenti, hogy a kristályon csak olyan lapok fordulhatnak elő, melyek a kristály legegyszerűbb poliéderéből levezethetők. E formájában a törvényt *komplikációs törvény*nek nevezzük.

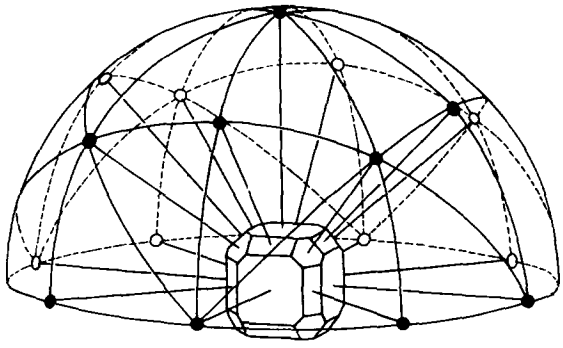


14. ábra.
A kockalap éleinek szimmetrikus tompítása

d) Kristályvetületek

Ha a kristály hajlásszögeit megmértük, és kristálytani állandóit *(a : b : c, α, β, γ)* az így nyert adatokból meghatároztuk, kristálytani számítások és a kristálynak síkban való ábrázolása céljából a kristályt le kell vetítenünk a síkba. Ma két vetítési módot szoktak alkalmazni, a *sztereografikus* és a *gnomonikus* vetítést (projekciót). Kristálytani számítások céljaira a sztereografikus vetület az alkalmasabb, mert szöghű, rajta az öv- és szimmetriaviszonyok áttekinthetőbbek. Viszont gnomonikus vetületből könnyebb a kristály ábrázolása, lerajzolása.

Mind a két esetben a gömbvetületből indulunk ki. A kristályt egy gömb középpontjába képzeljük olyképpen, hogy a kristály és a gömb középpontja összeessék. A középpontból minden egyes kristálylapra merőlegest bocsátunk, és ezeket a merőlegeseket meghosszabbítjuk mindaddig, míg a gömbfelületet döfik. A gömb felületén tehát minden kristálylapnak egy-egy pont — a *lappólus* — felel meg *(15. ábra)*.



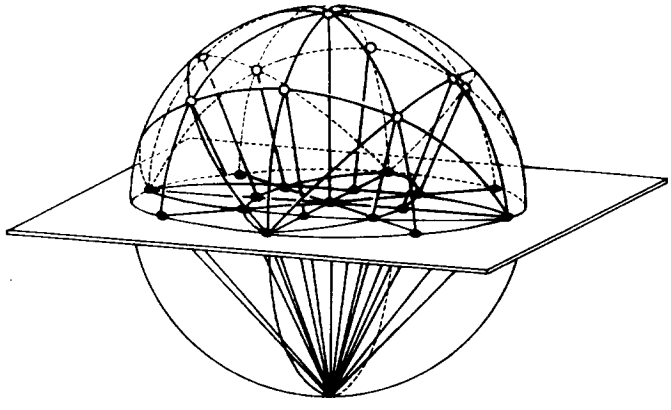
15. ábra. Lappólusok a gömbfelületen

A kristálylapokra bocsátott merőlegesek által bezárt szög, a hajlásszög, tehát a goniométerrel való mérés alkalmával nyert szögérték, vetületek szerkesztéséhez közvetlenül felhasználható.

Ha egy öv összes lapjaira merőlegeseket bocsátunk, úgy e merőlegesek mind egy síkba esnek, döfési pontjaik a gömbön kört — zóna- vagy főkört — adnak. *A kristályon egy övben fekvő lapok vetülete a gömbön egy körön, a zónakörön fekszik.* A zónakör síkjára merőlegesen áll a zónatengely, mely a gömböt két pontban döfi. E pontok a zónakör póluspontjai, melyek a zónakör minden pontjától 90°-ra feküsznek.

Ha a gömbvetületből *sztereografikus vetületet* akarunk készíteni, akkor a gömb egyenlítőjén síkot fektetünk keresztül. Ez a sztereografikus vetület képsíkja, mely a gömböt az egyenlítő- vagy alapkörben metszi. Most a lappólusokat összekötjük a gömb déli pólusával, és ahol ezek az összekötő egyenesek a

sztereografikus vetület képsíkját döfik, megkapjuk az illető lapok sztereografikus vetületi pontját. A *c* kristálytani tengellyel párhuzamos lapok, melyeknek lappólusa az egyenlítőkörre esik, itt vetülnek, tehát gömb- és sztereografikus vetületi pontjaik összeesnek. A kristálynak csak az alapkör fölé eső fele vetül az alapkörön belül. Rendszerint csak a kristály felső felének sztereografikus vetületét készítjük el *(16. ábra)*. Az alapkörre merőleges övekbe tartozó

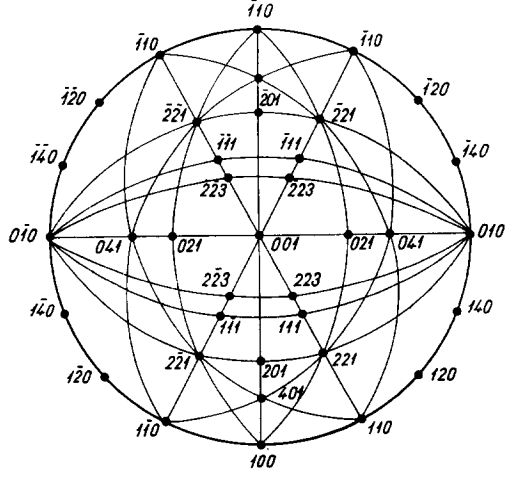


16. ábra. Sztereografikus vetület készítése

lapok vetülete egyeneseken, éspedig átmérőkön, az összes többi övekben fekvő lapok sztereografikus vetülete köríven fekszik *(17. ábra)*.

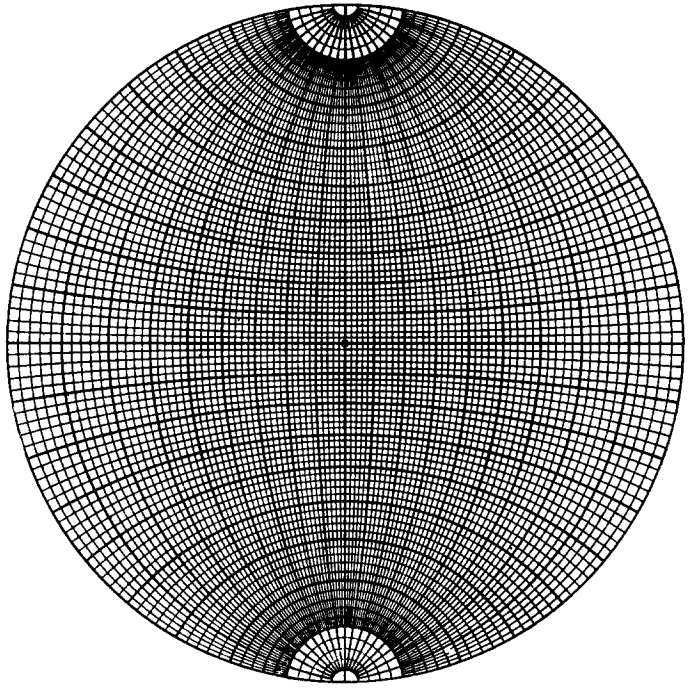
Amennyiben mégis szükségünk volna a kristály alsó felének sztereografikus vetületére is, úgy a gömb É-i és D-i pólusát felcseréljük, s ez esetben a gömb alsó felén megjelenő lappólusokat a gömb É-i pólusával kötjük össze. Ez esetben a kristály alsó felének lapjai is az alapkörön belül vetülnek *(Gadolin*-féle projekció). A kristály felső fele lapjainak vetületi pontját kis kereszttel, az alsó fél lapjaiét kis körrel jelöljük. Ha a két vetületi pont fedi egymást, a keresztet a körbe rajzoljuk.

A sztereografikus vetület legfontosabb sajátsága, hogy *szöghű*, tehát minden főkör, mely egymást



17. ábra
Sztereografikus gömbvetület

a gömb felületén meghatározott szöget alkotva metszi, a sztereografikus vetületben is egymást metsző körként jelenik meg. E körök érintői a közös metszéspontban ugyanazt a szöget zárják be, mint a főkörök a gömb felületén. Mivel a sztereografikus vetület szöghű, a kristály mérésekor nyert hajlásszögek a vetület szerkesztéséhez közvetlenül felhasználhatók. A sztereografikus vetület zónakörívei egy egész sor gömbháromszöget adnak, melyeknek sarkai



18. ábra. Wulff-féle háló

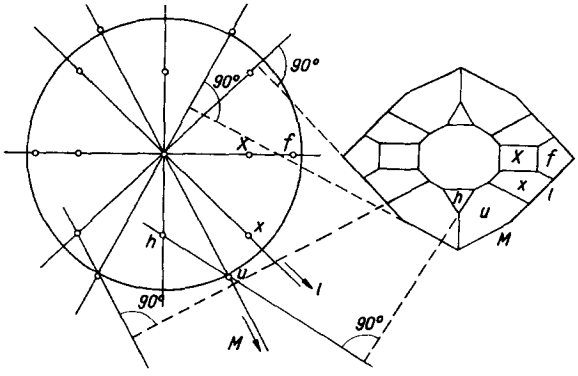
a kristálylapok vetületi pontjai, oldalai a hajlásszögeknek, szögei a kristály élszögeinek felelnek meg.

A sztereografikus vetület segítségével számos kristálytani számítás igen előnyösen végezhető.* Ezekben a számításokban kitűnő szolgálatot tesz az ún. *Wulff*-féle háló, mely a két póluson átmenő meridiánköröknek és az egyenlítő síkjával párhuzamos köröknek 2°-onkénti sztereografikus vetülete *(18. ábra)*. A kristálynak a *Wulff*-féle hálóval azonos sugarú, átlátszó papírra rajzolt sztereografikus vetületét addig forgatjuk — közös középponttal a *Wulff*-féle háló felett, míg a két meghatározandó szögű lappólus ugyanarra a meridiánkörre esik. Ekkor a lapok által bezárt szöget (fél fok pontossággal) a párhuza-

*l. Erdélyi János: Kristályszerkesztés és kristályszámítás c. művét.

mos körök segítségével közvetlenül leolvashatjuk. A sztereografikus vetület alapján nemcsak kristálytani számításokat végezhetünk, lapokat, öveket ábrázolhatunk, hanem kristályéleket, optikai irányokat és szimmetriaviszonyokat is. A tárgyalandó 32 kristályosztály mindegyikénél megadjuk majd az illető osztály szimmetriaviszonyait sztereografikus vetületben. A vastagon kihúzott vonalak a szimmetriasíkokat, a gír- és giroid-jelek az illető osztályban szereplő gíreket és giroidokat jelzik (lásd a táblázatot a 87. old. után).

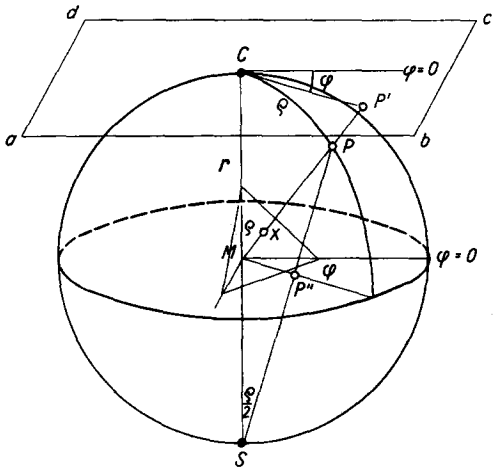
A kristályok síkban való ábrázolásához inkább a *gnomonikus vetület*et használjuk. Gnomonikus vetület készítésekor szintén gömb középpontjába képzeljük a kristályt, de a gömb középpontjából a kristály egyes lapjaira bocsátott merőlegeseket a gömbfelületen túl addig hosszabbítjuk meg, míg a gömb É-i pólusára vízszintesen fektetett érintősíkot döfik. A tautozonális lapok vetülete egyenesekre esik, míg a vetület síkjára merőleges lapoké csak a végtelenbe, utóbbiak tehát nem ábrázolhatók, sőt, az igen meredeken álló lapok vetülete is távol esik a gnomonikus vetület középpontjától. Minden lap vetületi pontját kétkörös goniométerrel mért φ és ϱ szögérték határozza meg. A φ szöget a 0 meridiántól, a ϱ szöget, illetve ennek tg-ét a vetület középpontjától mérjük. A gnomonikus vetületből könnyen megszerkeszthetjük a kristály fejképét és paralelperspektivikus rajzát is *(19. ábra)*.



19. ábra. Topázkristály fejképe

A sztereografikus és a gnomonikus vetület közötti összefüggést a *20. ábra* mutatja. Legyen *abcd* sík egy kristály alaplapja. A lapra a középpontból bocsátott normális a lapot x pontban döfi. A lap gömbvetületét a P pontban kapjuk, gnomonikus vetületét a P' pontban. Sztereografikus vetületét P'' jelzi. A gnomonikus vetületben minden lap póluspontját meghatározza a szögérték. Az ábrából látható, hogy a két szögérték mind a két vetületben azonos, illetve a szögértékből nyert — a vetület középpontjától való — távolság

a gnomonikus vetületben $CP' = r \cdot \operatorname{tg} \varrho$
a sztereografikus vetületben $MP'' = r \cdot \operatorname{tg} \frac{\varrho}{2}$ (ahol r a gömb sugara).



20. ábra. A sztereografikus és a gnomonikus vetület közötti összefüggés

e) Külső szimmetriaelemek

Szimmetrián a kristály valamely elemének (tömegpontjának, határoló elemének) törvényszerű ismétlődését értjük.

A kristályok belső felépítésüket és külső alakjukat tekintve egyaránt jellegzetes szimmetriasajátságokat mutatnak. A kristályok belső és külső szimmetriája között alapvető egyezés áll fenn. A térrács szimmetriája külsőleg a kristályt határoló elemek ismétlődésében mutatkozik meg.

A kristályt határoló elemek — a kristály alaki elemei — a lapok, csúcsok, élek, melyek száma közötti összefüggést az *Euler*-tétel adja meg:

$$\text{lapok} + \text{csúcsok} = \text{élek} + 2.$$

A kristály szimmetriáját — alaki elemeinek ismétlődését — fedési műveletek segítségével észlelhetjük.

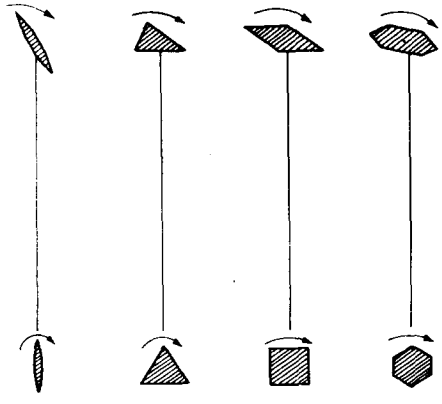
Fedési művelet a kristályrácsot alkotó azonos tömegpontok szabályszerű eltolása, a *transzláció*, ez a fedési művelet azonban a tömegpontok rendkívül kis (néhány ångströmöt kitevő) távolsága miatt a kristály külső alakján szabadszemmel nem észlelhető.

A kristályon három fedési műveletet hajthatunk végre:

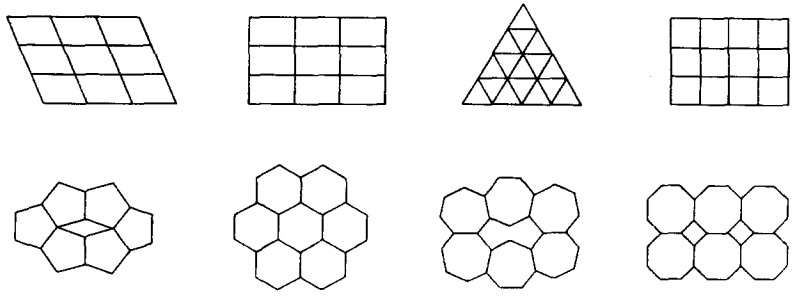
1. forgatást, megfelelő szimmetriaeleme a *gír* vagy *szimmetriatengely*,
2. tükrözést, megfelelő szimmetriaeleme a *tükörsík* vagy *szimmetriasík*,
3. inverziót, megfelelő szimmetriaeleme az *inverziós pont* vagy *szimmetriacentrum*.

1. Aszerint, hogy a gír körül forgatva egy teljes körülforgatás alatt a kristály egyszer, kétszer, háromszor, négyszer vagy hatszor kerül teljesen azonos helyzetbe, *önmagával fedésbe*, a gírt egyértékű vagy *monogír*nek, kétértékű vagy *digír*nek, háromértékű vagy *trigír*nek, négyértékű vagy *tetragír*nek, illetve hatértékű vagy *hexagír*nek nevezzük *(21. ábra)*. Forgatási értéküknek megfelelően a gíreket nemzetközileg 1., 2., 3., 4., 6., ill. általánosan x-szel jelöljük. Ötértékű és a hatnál nagyobb értékű szimmetriatengely nem lehetséges, mert a kristály rácsszerkezetében szereplő rácssíkokban hézag nélküli síkkitöltés csak rombusz, téglalap, négyzet, egyenlő oldalú háromszög és szabályos hatszög alakú síkidommal lehetséges. Szabályos ötszög sem és a hatnál nagyobb sokszögek a síkot hézag nélkül nem töltik ki *(22. ábra)*.

Poláros a gír, ha nincsen jelen a gír két végét fedésbe hozó szimmetriaelem. Ha van ilyen, és így a gír két végén identikus motívum ismétlődik, a gír axiális.

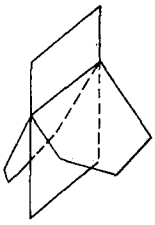


21. ábra. Digír, trigír, tetragír, hexagír

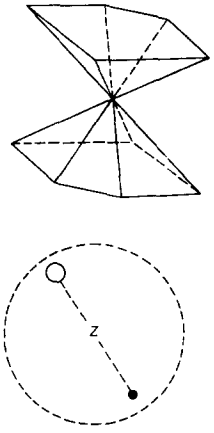


22. ábra. Az ötszög sem és a hatszögnél nagyobb sokszög a teret nem töltheti ki

2. A második fedési művelet, a tükrözés, sík szerinti szimmetria. Ha a kristályt egy, a középpontján áthaladó sík két tükörképi félre osztja, a kristálynak *tükörsík*ja vagy *szimmetriasík*ja van, nemzetközi jele m (a tükör francia nevének, miroir-nak a kezdőbetűje) *(23. ábra)*.



23. ábra. Sík szerinti szimmetria



24. ábra. Pont szerinti szimmetria

3. A harmadik fedési művelet az inverzió, megfelelő szimmetriaeleme az inverziós centrum vagy szimmetriaközpont. Az általa megkövetelt szimmetria pont szerinti szimmetria. Nemzetközi jele Z (*24. ábra*).

Ha inverziós centrummal rendelkező kristály középpontján egy egyenest fektetünk át, az egyenes két vége azonos értékű helyen lép ki. Inverziós centrummal rendelkező kristály minden lapjának megvan a vele egybevágó, párhuzamos lappárja.

A gír, a tükörsík és az inverziós centrum egyszerű szimmetriaelemek, a velük végrehajtott fedési műveletek I. fajta szimmetriaműveletek.

I. fajta szimmetriaműveletek összekapcsolása révén új, II. fajta szimmetriaelemekhez jutunk. Így:

II. fajta szimmetriaműveletek	összetett szimmetriaelem
forgatás és inverzió	giroid
forgatás és tükrözés	

Mind a két kombináció ugyanahhoz az összetett szimmetriaelemhez vezet.

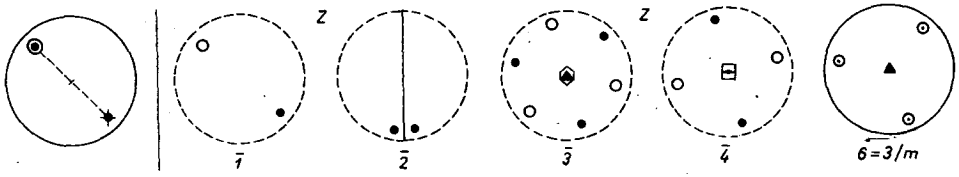
Monogír szerinti forgatás + inverzió	inverziós pontot eredményez, $\overline{1}$,
digír szerinti forgatás + inverzió	tükörsíkot eredményez $\overline{2} = m$,
trigír szerinti forgatás + inverzió	hexagiroid $\overline{3}$,
tetragír szerinti forgatás + inverzió	tetragiroid $\overline{4}$.
hexagír szerinti forgatás + inverzió	$(\overline{6}) = 3/m$.

Az első két esetben nem kaptunk új szimmetriaelemet. Trigír szerinti forgatás és inverzió esetében inverziós hexagiroidot kapunk, olyan új szimmetriaelemet, amely körül a kristályt elforgatva, két teljes körülforgatás alatt annak hat lapja háromszor fedésbe, háromszor pedig inverziós helyzetbe kerül.

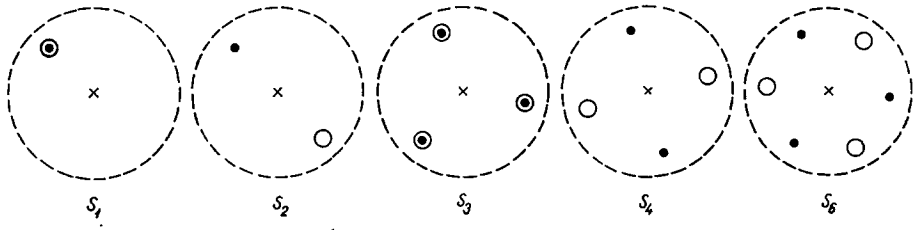
Tetragír szerinti forgatás és inverzió egyidejű alkalmazásakor keletkező új szimmetriaelem az inverziós tetragiroid. E körül forgatva a kristályt, ennek minden lapja egy teljes körülforgás alatt kétszer kerül önmagával fedésbe, és kétszer tükörképi helyzetbe. Az inverziós tetragiroid egyben digír is.

Hexagír szerinti forgatás és inverzió egyidejű alkalmazása esetén nem kapunk új szimmetriaelemet, mert az eredmény nem más, mint a trigír és a reá merőleges tükörsík egyidejű megjelenése: $3/m$. Trigiroid nincsen.

Tehát az I. fajta szimmetriaműveletek összekapcsolása révén, II. fajta szimmetriaműveletek elvégzésével új, összetett szimmetriaelemekhez, az inverziós hexagiroidhoz és az inverziós tetragiroidhoz jutottunk. Ugyanezt az eredményt kapjuk, ha invertálás helyett a forgatást tükrözéssel kombináljuk *(25—26. ábra)*.



25. ábra. 1, 2, 3, 4, 6-értékű inverziós tengely



26. ábra. 1, 2, 3, 4, 6-értékű tükrözéses tengely

Az egyszerű és az összetett szimmetriaelemek:

2, 3, 4, 6,	*m*,	$\bar{1}$,
gír	tükörsík	inverzió
	$\bar{3}$, $\bar{4}$,	
	giroid	

— mint ezt HESSEL már 1830-ban kimutatta — 32-féle módon kombinálódhatnak. Egy-egy ilyen kombinációt nevezünk pontcsoportnak. Mindazokat a kristályokat, amelyeknek a pontcsoport-szimmetriája azonos, egyazon kristályosztályba soroljuk. A 32 kristályosztály megoszlása a 7 kristályrendszeren belül:

kristályrendszer	*osztályok száma*
1. triklin vagy háromhajlású rendszer	2
2. monoklin vagy egyhajlású rendszer	3
3. rombos rendszer	3
4. tetragonális vagy négyzetes rendszer	7
5. trigonális vagy háromszöges rendszer	5
6. hexagonális vagy hatszöges rendszer	7
7. tesszerális vagy szabályos rendszer	5
	32

Azokat a kristályosztályokat, amelyekbe tartozó kristályok az illető rendszerben elérhető legmagasabb szimmetriát mutatják, *teljes lapszámú* vagy *holoéderes* kristályosztályoknak nevezzük. Az osztály *(hkl)*-formája éri el az ebbe az osztályba tartozó egyszerű kristályon a legmagasabb összetartozó lapszámot.

A holoéderes osztályhoz viszonyítva csökkent szimmetriát mutató osztályok, melyekben a *(hkl)*-formák maximálisan összetartozó lapjainak száma fele annyi, mint a holoéderes osztályban, a *feles szimmetriájú* vagy *hemiéderes* osztályok.

A hemiéderes kristályosztályoknak négy főtípusát ismerjük.

Hemimorfok azok a hemiéderes kristályosztályok, melyekben hiányzik minden vízszintes szimmetriaelem, függőleges gírjük poláros.

Enantiomorfok azok a hemiéderes kristályosztályok, amelyekben a szimmetriaelemek közül csak a gírek szerepelnek.

Paramorfok azok a hemiéderes kristályosztályok, melyekben a rendszer jellemző szimmetriaeleme mellett az inverziós pont is szerepel.

A *másodfajú feles* kristályosztályokra jellemző, hogy főgírjük helyett inverziós giroidjuk van.

Amennyiben a holoéderes osztályhoz viszonyított szimmetria még tovább csökken, *negyedes szimmetriájú* vagy *tetartoéderes* kristályosztályokhoz jutunk. Az ezekbe az osztályokba tartozó *(hkl)* kristályformák maximálisan összetartozó lapjainak száma a rendszer holoéderes osztályába tartozó *(hkl)*-forma összetartozó lapjai számának csak negyede.

3. A KRISTÁLYOSZTÁLYOK LEVEZETÉSE, CSOPORTOSÍTÁSA, JELÖLÉSE

A kristályosztályok szimmetriaviszonyait sztereografikus vetületben ábrázoljuk. A vetületben a szimmetriasíkokat vastagon kihúzott vonallal, a gíreket és giroidokat a tárgyalásuk alkalmával megadott jellel jelezzük. A vetületben mindig az illető osztály legmagasabb lapszámú *(hkl)*-formáját jelöljük, a már említett módon kereszttel, illetve a vetület síkja alá eső lapot körrel.

A kristályosztályok nemzetközi jelölésére két elfogadott mód áll rendelkezésre, a *Hermann—Mauguin* és a *Schoenflies*-féle jelölés.

A *Hermann—Mauguin*-jelölés kiterjed mind a 230 tércsoportra, tehát tekintetbe veszi a belső szimmetriaelemeket is. Itt azonban csak a látható szimmetriaelemek karakterizálta kristályosztályok jelölését adjuk.

Rendszerükben

m tükörsíkot,
1, 2, 3, 4, 6 a jelzett értékű — általában
c kristálytani tengelyre vonatkoztatott — gírt,
$\bar{1}$ szimmetriacentrumot,
$\bar{3}$, $\bar{4}$ inverziós hexa-, illetve tetragiroidot jelent.

Elsőként a legmagasabb értékű főgír jelét, utána a mellékgírekét írjuk; a gírekre merőleges szimmetriasík jelét a gír számjegye alá írjuk törtvonallal, a paralel szimmetriasíkokét a gír számjegye mögé. A hexagonális rendszerben a háromértékű főgír és a reá merőleges szimmetriasík jelölése helyesen $3/m$, de $\bar{6}$ is használatos. A szabályos rendszerben a négy trigírt a második helyen álló 3 jelöli. A *Hermann—Mauguin*-jelzést leegyszerűsítve kapjuk az ún. internacionális jelzést.

A. SCHOENFLIES a szimmetriaelemek emelésével származtatta le a kristályosztályokat és alkotta meg jelölésüket, melyeket — bár nem mindenben a legkövetkezetesebbek — szintén megtalálunk minden tankönyvben.

SCHOENFLIES, mint alapszimmetriából, a gírből indul ki, melyet C-vel (ciklikus tengely) jelöl. Ez a gír lehet 1-, 2-, 3-, 4-, 6-értékű. A szabályos rendszerre jellemző, ennek minden osztályában szereplő négy trigírt T betűvel (tetraéder) jelöli.

C_1 jelöli az egyértékű gírt, mely mint szimmetriaelem semmit sem jelent, hiszen a kristály egy teljes — 360°-os körülforgatás után eredeti helyzetébe kerül vissza. C_1 tehát a szimmetria nélküli háromhajlású pedionos osztály jele. A C_i jelzésben i inverziós centrumot, szimmetriaközpontot, a C_s-ben s tükörsíkot (németül Spiegelebene) jelöl.

C_2 két-, C_3 három-, C_4 négy- és C_6 hatértékű gír szerinti szimmetriát jelöl. Ha ehhez a szimmetriához a gírre merőleges szimmetriasík járul, ezt h-val jelöli (horizontális), tehát

$$C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}, T_h.$$

Ha a főgírhez vele párhuzamos szimmetriasík járul, ezt a v (vertikális) betű-

vel jelöljük. A főgírrel párhuzamos szimmetriasíkok száma — magától értetődően — annyi, ahány értékű a főgír. Tehát

$$C_{2v},\ C_{3v},\ C_{4v},\ C_{6v},\ T_d.$$

Amennyiben a főgírhez reá merőleges digírek járulnak, ezt D betűvel jelöli, ahol D „Diedergruppe"-t jelent. A szabályos rendszerben a megfelelő jelzés O (Oktaéder):

$$D_2,\ D_3,\ D_4,\ D_6,\ O.$$

Az összetett szimmetriaelemmel, giroiddal rendelkező osztályok jelölése:

$$C_{3i},\ D_{2d},\ D_{3d},\ \text{illetve}\ S_4.$$

Végül a teljes lapszámú, holoéderes osztályok jele:

$$D_{2h},\ D_{3h},\ D_{4h},\ D_{6h},\ O_h.$$

A 7 kristályrendszerbe tartozó 32 kristályosztály elnevezését, *Hermann—Mauguin*-, valamint *Schoenflies*-féle jelzését a következő, I. táblázatban foglaljuk össze:

A hét kristályrendszer 32 osztályának neve, nemzetközi és Schoenflies-féle jelölése, szimmetriaelemei — 1. táblázat

Rendszer	Az osztály neve	Nemzetközi jele	Schoenflies-jele	Szimmetriaelemei
háromhajlású (triklin)	1. pedionos	1	C_1	
	2. véglapos	$\bar{1}$	C_i	Z
egyhajlású (monoklin)	3. szfenoidos	2	C_2	1●
	4. dómás	m	C_s	1m
	5. prizmás	$2/m$	C_{2h}	1 (● + m) Z
rombos	6. diszfenoidos	222	D_2	1 ● +1 ● +1 ●
	7. piramisos	$mm2$	C_{2v}	1 ● +1 m +1 m
	8. dipiramisos	mmm	D_{2h}	1 (● +m) + 1 (● +m) +1 (● +m) Z
négyzetes (tetragonális)	9. piramisos	4	C_4	1 ■
	10. diszfenoidos	$\bar{4}$	S_4	1 ◪
	11. dipiramisos	$4/m$	C_{4h}	1 (■ +m) Z
	12. trapezoéderes	422	D_4	1 ■ +2 ● +2 ●
	13. ditetrag. piramisos	$4mm$	C_{4v}	1 ■ +2 m +2 m

Rendszer	Az osztály neve	Nemzetközi jele	Schoenflies jele	Szimmetriaelemei
négyzetes (tetragonális)	14. szkalenoéderes	$\bar{4}2m$	D_{2d}	1 ◪ +2 ⬮ +2 *m*
	15. ditetragonális dipiramisos	$4/mmm$	D_{4h}	1 (■ +*m*) +2 (⬮ +*m*) + +2 (⬮ +*m*) *Z*
háromszöges (trigonális)	16. piramisos	3	C_3	1 ▲
	17. romboéderes	$\bar{3}$	C_{3i}	1 ⬡ *Z*
	18. trapezoéderes	32	D_3	1 ▲ +3 ⬮
	19. ditrigonális piramisos	$3m$	C_{3v}	1 ▲ +3 *m*
	20. ditrigon. szkalenoéderes	$\bar{3}m$	D_{3d}	1 ⬡ +3 (⬮ +*m*) *Z*
hatszöges (hexagonális)	21. piramisos	6	C_6	1 ⬢
	22. trigonális dipiramisos	$\bar{6}$	C_{3h}	1 ▲ +*m*
	23. dipiramisos	$6/m$	C_{6h}	1 (⬢ +*m*) *Z*
	24. trapezoéderes	622	D_6	1 ⬢ +3 ⬮ +3 ⬮
	25. dihex. piramisos	$6mm$	C_{6v}	1 ⬢ +3 *m* +3 *m*
	26. ditrigon. dipiramisos	$\bar{6}m2$	D_{3h}	1 (▲ +*m*) +3 ⬮ +3 *m*
	27. dihexag. dipiramisos	$6/mmm$	D_{6h}	1 (⬢ +*m*) +3 (⬮ +*m*) + +3 (⬮ +*m*) *Z*
szabályos (tesszerális)	28. tetraéderes pentagondodekaéderes	23	T	3 ⬮ + 4 ▲
	29. diakiszdodekaéderes	$m3$	T_h	3 (⬮ +*m*) +4 ⬡ *Z*
	30. pentagonikozitetraéderes	432	O	3 ■ +4 ▲ +6 ⬮
	31. hexakisztetraéderes	$\bar{4}3m$	T_d	3 ◪ +4 ▲ +6 *m*
	32. hexakiszoktaéderes	$m3m$	O_h	3 (■ +*m*) +4 ⬡ + +6 (⬮ +*m*) *Z*

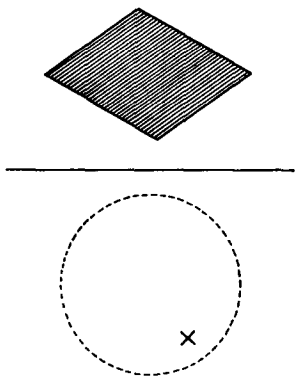


di-, tri-, tetra- és hexagír
poláros di-, tri-, tetra- és hexagír
tetragiroid, hexagiroid; (*Z* szimmetria centrum)

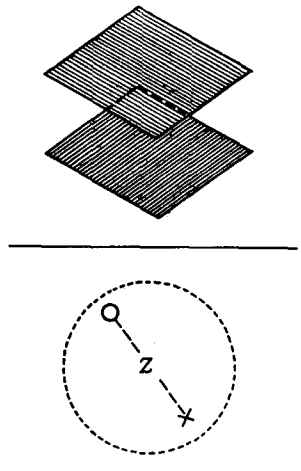
Kristályformák, kombinációk

Kristályformának az egybevágó lapok azon összességét nevezzük, melyet a szimmetria megkövetel. Mivel a szimmetria a kristályt határoló elemek törvényszerű ismétlődése, ha egy kristályon semmiféle szimmetriaelemet nem találunk, egyetlen egy lapja sem ismétlődik, minden egyes kristálylap egy önálló kristályforma. Az egyetlen lapból álló kristályformát *pedion*-nak nevezzük. *(27. ábra)*.

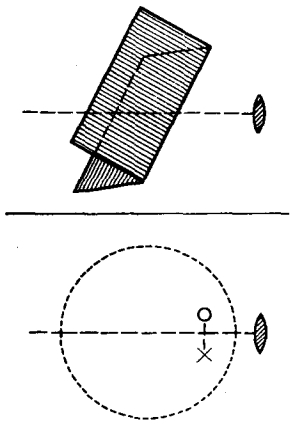
A szimmetriacentrum minden kristálylaphoz egy vele párhuzamos egyenértékű lapot követel. Két párhuzamos lapból álló kristályforma neve *véglap (28. ábra)*.



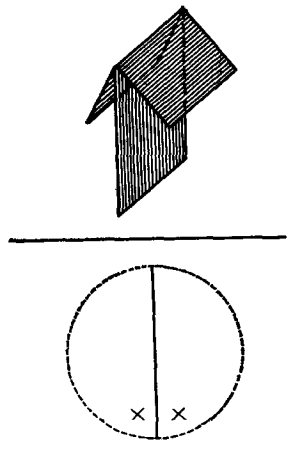
27. ábra. Pedion



28. ábra. Véglap



29. ábra. Szfenoid



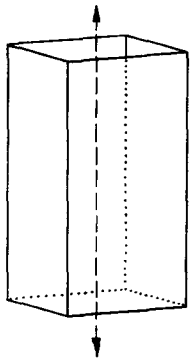
30. ábra. Dóma

Ha a kristály szimmetriaeleme egy poláros digír, úgy ez két, ékszerűen egymáshoz hajló összetartozó lapot kíván meg. A két ékszerűen hajlott lap alkotta forma neve *szfenoid (29. ábra)*.

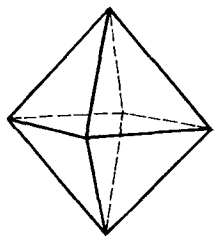
Ha a kristálynak szimmetriasíkja van, ismét két, egymáshoz háztetőszerűen hajló lap tartozik össze, a forma neve *dóma (30. ábra)*.

Pedion, véglap, szfenoid, dóma a négy alapforma: ezekből vezethetjük le, további szimmetriaelemek hozzáadásával, a többi kristályformát.

A kristályon fellelhető szimmetriaelemek révén törvényszerűen ismétlődő, *egyenértékű lapok összessége egyszerű kristályformát* alkot.



31. ábra. Nyílt forma

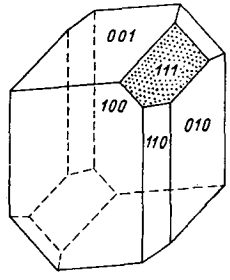


32. ábra. Zárt forma

Egyszerű formák pl. az alapformák, azonkívül a négyzetes, a hatszöges oszlop, a kocka, az oktaéder. Ezek között azonban lényeges különbség van: az alapformák és az oszlopok lapjai a teret nem zárják be, ezek *nyílt formák (31. ábra)*; a kocka, az oktaéder és más kristályformák egyenértékű lapjai a teret körös-körül bezárják, ezek *zárt formák (32. ábra)*.

Egyszerű nyílt formák önmagukban mint kristályok nem szerepelhetnek, más kristályformákkal kell kombinálódniok, hogy a teret bezáró kristály keletkezzék. Több egyszerű kristályforma által felépített kristályalak neve *kombináció (33. ábra)*. *Kombinációt csak azonos szimmetriával rendelkező, tehát kizárólag ugyanazon kristályosztályba tartozó egyszerű kristályformák alkothatnak egymással.* A természetben előforduló kristályok túlnyomó hányada kombináció.

A kombinációkon szereplő kristályformák száma általában nem nagy, a kristályokat, különösen a jól fejlett, nagyobb példányokat rendszerint csak kevés kristálylap határolja. *Ezek a kristálylapok mindig a kristály térrácsának tömegpontokkal legsűrűbben terhelt rácssíkjai.*



33. ábra. Kombináció

4. A 32 KRISTÁLYOSZTÁLY

NEM FŐTENGELYES RENDSZEREK KRISTÁLYOSZTÁLYAI

a) Háromhajlású (triklin) rendszer

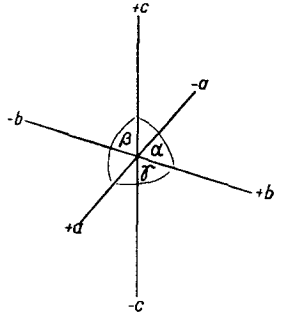
Kristálytani tengelyek: $a \neq b \neq c$, a tengelyek által bezárt szögek $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$. A kristálytani tengelyek elvileg egymással felcserélhetők. A kristálytani állandók meghatározásához 5 adatra van szükségünk, éspedig $a : b$, $c : b$ és az α, β, γ szögek értékére *(34. ábra)*. A tengelykereszt szimmetriája a rendszerben elérhető maximális szimmetria: a szimmetriacentrum.

1. Háromhajlású pedionos osztály. Az osztályba tartozó kristályformáknak semmi szimmetriája nincs, minden kristálylap önálló kristályforma, pedion.

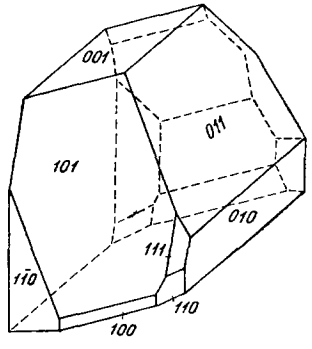
Laphelyzetek:

(100)	az első pedion,
(010)	a második pedion,
(001)	a harmadik pedion,
(0*kl*)	első fajta pedionok,
(*h*0*l*)	második fajta pedionok,
(*hk*0)	harmadik fajta pedionok,
(*hkl*)	negyedik fajta pedionok.

Az első, a második, a harmadik pedion lehet + vagy —, aszerint, hogy az érintett kristálytani tengelyt a + vagy a — végén metszi. A pedionos osztályban néhány műtermék (pl. a kalcium-tioszulfát *(35. ábra)*, stroncium-ditartarát) és a parahilgardit nevű bórásvány ($Ca_8Cl_4(B_6O_{11})_3 \cdot 4\,H_2O$) kristályosodik.



34. ábra. Háromhajlású rendszer tengelykeresztje

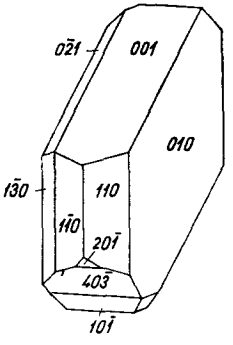


35. ábra. Kalcium-tioszulfát-kristály

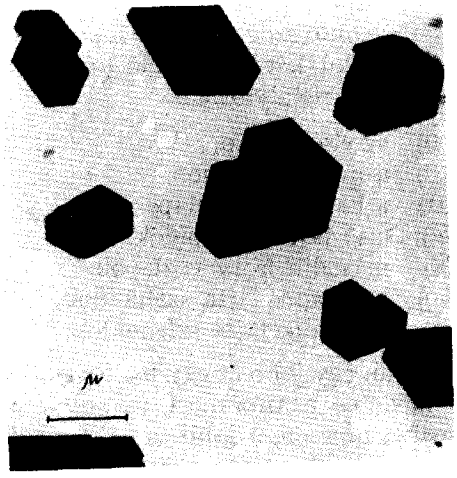
2. Háromhajlású véglapos osztály. Az osztályba tartozó kristályformáknak szimmetriacentrumuk van, minden forma lappár, véglap.

(100) az első véglap,
(010) a második véglap,
(001) a harmadik véglap,
(0*kl*) első fajta véglapok,
(*h*0*l*) második fajta véglapok,
(*hk*0) harmadik fajta véglapok,
(*hkl*) negyedik fajta véglapok.

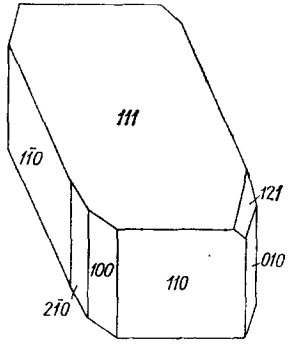
A véglapos osztályban kristályosodnak a földkéreg legelterjedtebb ásványai, a plagioklászföldpátok; izomorf soruk két szélső tagja az $NaAlSi_3O_8$—$CaAl_2Si_2O_8$ albit—anortit *(36. ábra)*. A gyakoribb ásványok közül megemlítjük a kaolinitet $Al_4(OH)_8(Si_4O_{10})$ *(37. ábra)*, a cianitot Al_2SiO_5, a $Ca_2(Fe,Mn)Al_2OH \cdot BO_3 \cdot Si_4O_{12}$ axinitet, a rézgálicot vagy ásványtani nevén kalkantitot ($CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$) *(38. ábra)*.



36. ábra.
Albitkristály



37. ábra.
Kaolinit elektronmikroszkópi képe



38. ábra.
Kalkantit kristály

b) Egyhajlású (monoklin) rendszer

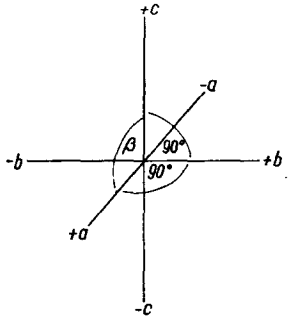
Az egyhajlású rendszerbe tartozó kristályok tengelykeresztje három eltérő hosszúságú tengely, melyek közül az *a* és *c* egymással ferde szöget zár be.

$$a \neq b \neq c, \qquad \alpha = \gamma = 90°, \qquad \beta \neq 90°.$$

A kristálytani állandók meghatározásához három adatra van szükség:

$$a : b,\ c : b \text{ és a } \beta \text{ szög.}$$

Az *a* és *c* kristálytani tengelyek egyike sem szimmetriatengely, szimmetria szempontjából egyenértékűek. A *b* kristálytani tengely digír, a másik két tengellyel fel nem cserélhető *(39. ábra)*.



39. ábra. Egyhajlású rendszer tengelykeresztje

A tengelykereszt szimmetriája megegyezik az egyszerű monoklin elemi cella szimmetriájával: szimmetriaközpont, a *b* kristálytani tengely irányában digír, reá merőlegesen szimmetriasík van. Ez a rendszerbe tartozó kristályok által elérhető maximális szimmetria.

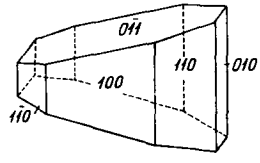
A rendszerbe három kristályosztály tartozik:

3. Egyhajlású szfenoidos osztály. A *b* kristálytani tengely poláros digír. A digír a reá merőleges laphoz új lapot nem követel, a vele párhuzamos laphoz párhuzamos lappárt, a hozzá szögben hajló laphoz 180°-os elfordítás után másik, hozzá azonos szögben hajló lapot kíván. A keletkezett ék alakú, két lapból álló forma a szfenoid. Az osztály hét laphelyzetnek megfelelő 7 kristályformája:

(100) az első véglap,
(010) a második pedion,
(001) a harmadik véglap,
(0*kl*) első fajta szfenoidok,
(*h*0*l*) második fajta véglapok,
(*hk*0) harmadik fajta szfenoidok,
(*hkl*) negyedik fajta szfenoidok.

Mindegyik szfenoidból van egy jobb és egy bal forma. Ez az osztály az egyhajlású rendszernek hemiéderes enantiomorf osztálya. Sem szimmetriaközpontja, sem szimmetriasíkja nincsen, a jobb és bal formák egymásnak tükörképei. Az enantiomorf osztályokba tartozó kristályok optikailag aktívok és piezoelektromosak.

Az ásványok közül kevés tartozik ebbe az osztályba, így a ritka brushit $CaHPO_4 \cdot 2\ H_2O$, de igen fontos szerves vegyületek kristályosodnak ebben az osztályban: a nádcukor, tejcukor *(40. ábra)*, a borkősav, az ammónium-tartarát stb.



40. ábra. Tejcukor kristály

4. Egyhajlású dómás osztály. Az osztályba tartozó kristályoknak egyetlen szimmetriaeleme az *a* és *c* kristálytani tengelyeken áthaladó, a *b* kristálytani tengelyre merőleges szimmetriasík.

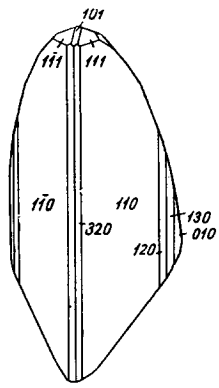
A szimmetriasík a reá merőleges laphoz másik lapot nem követel (pedion), a vele párhuzamos laphoz lappárt (véglap), a hozzá szögben hajló laphoz a másik oldalon ugyanolyan szögben hajló lapot (dóma) kíván meg. Hét formája:

(100) az első pedion,
(010) a második véglap,
(001) a harmadik pedion,
(0*kl*) első fajta dómák,
(*h*0*l*) második fajta pedionok,
(*hk*0) harmadik fajta dómák,
(*hkl*) negyedik fajta dómák.

Ez az osztály is feles, hemiéderes, és mivel vízszintes szimmetriaeleme nincsen, feles hemimorf osztály.

Az egyszerű kristályformák maximális lapszáma a két feles osztályban kettő.

Ebben az osztályban kristályosodik a klinoedrit $Ca_2Zn_2(OH)_2Si_2O_7 \cdot H_2O$ *(41. ábra)* és a hilgardit $Ca_8Cl_{14}(B_6O_{11})_3 \cdot 4\ H_2O$ nevű ásvány, valamint a kaolinitcsoportba tartozó dickit, nakrit $Al_4(OH)_8Si_4O_{10}$ és néhány laboratóriumi készítmény, pl. a kálium-tetrationát.



41. ábra.
Klinoedrit kristály

5. Egyhajlású prizmás osztály. Az osztályba tartozó kristályok az ebben a rendszerben elérhető legmagasabb szimmetriát mutatják. A *b* kristálytani tengely axiális digír, reá merőleges az *a* és *c* kristálytani tengelyeken átmenő szimmetriasík. Van szimmetriaközpont.

A digírre merőleges és a digírrel párhuzamos formák lappárok (véglapok), a digírhez hajló formáknak a digír által megkívánt két lapjához a szimmetriasík még két lapot követel. Az így előálló, párhuzamos élekkel metsződő, négy lap által határolt kristályforma a *prizma*. A prizma (oszlop) a legnagyobb lapszámú egyszerű forma az egyhajlású rendszerben. Ez az osztály az egyhajlású rendszer egész lapszámú, holoéderes osztálya.

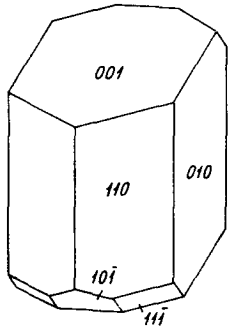
Az osztály hét laphelyzetnek megfelelő hét kristályformája:

(100) az első véglap,
(010) a második véglap,
(001) a harmadik véglap,
(0*kl*) első fajta prizmák,
(*h*0*l*) második fajta véglapok,
(*hk*0) harmadik fajta prizmák,
(*hkl*) negyedik fajta prizmák.

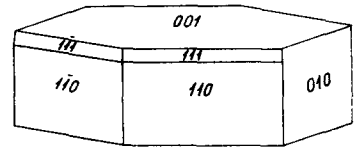
Az ebben az osztályban kristályosodó ásványok száma igen nagy. Közülük csak néhány fontosabbat említünk: ilyenek az ortoklász földpát $KAlSi_3O_8$

(42. ábra), a csillám *(43. ábra)*, az amfibol *(44. ábra)*, a piroxéncsalád egyhajlású tagjai *(45. ábra)*, a realgár As_2S_2, auripigment As_2S_3, wolframit $(Fe,Mn)WO_4$, gipsz $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ *(46. ábra)* és számos műtermék.

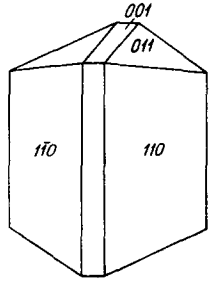
Sem az egyhajlású, sem a háromhajlású rendszerben nincsen egyetlen zárt, egyszerű kristályforma. E rendszerekbe tartozó kristály csak kombináció lehet.



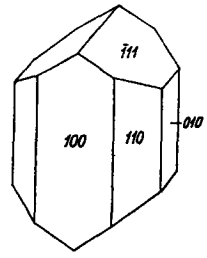
42. ábra. Ortoklász kristály



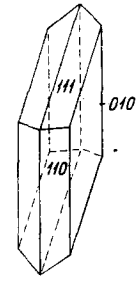
43. ábra. Biotitkristály



44. ábra. Amfibol kristály



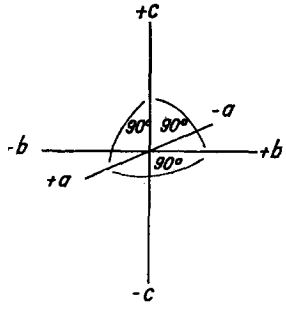
45. ábra. Augitkristály



46. ábra. Gipszkristály

c) Rombos rendszer

A rombos rendszer tengelykeresztje három különböző hosszúságú tengely, melyek merőlegesen állnak egymásra *(47. ábra)*. $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$.



47. ábra. Rombos rendszer tengelykeresztje

A rendszerbe tartozó kristályok ismeretéhez csak két adatra van szükségünk $a : b$ és $c : b$.

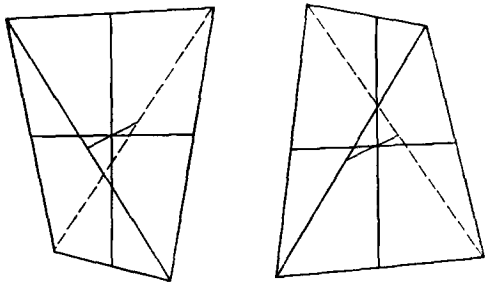
A három kristálytani tengely, bár geometriailag eltér egymástól, szimmetria szempontjából egyenértékű, mind a három kristálytani tengely digír. A három tengely tehát egymással felcserélhető.

A rombos rendszer tengelykeresztjének van szimmetriaközpontja, három, egymásra merőleges digírje és három, egymásra merőleges két-két digíren átmenő szimmetriasíkja. Ez a rendszerben elérhető legmagasabb szimmetria. A rombos rendszerbe három kristályosztály tartozik.

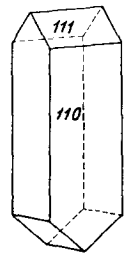
6. Rombos diszfenoidos osztály. Az osztályba tartozó kristályoknak mind a három kristálytani tengelye kétértékű szimmetriatengely, digír. A lehetséges kristályformák:

(100) az első véglap,
(010) a második véglap,
(001) a harmadik véglap,
(0*kl*) első fajta prizmák,
(*h*0*l*) második fajta prizmák,
(*hk*0) harmadik fajta prizmák,
(*hkl*) rombos diszfenoidok.

A rombos diszfenoid *(48. ábra)* négy általános háromszög által határolt kristályforma. Az eddig tanultak közül az első zárt kristályforma, melynek lapjai a teret körös-körül bezárják. A kristálytani tengelyek a forma éleinek közepén lépnek ki.



48. ábra.
Rombos diszfenoidok



49. ábra.
Epsomit kristály

Az osztályba tartozó kristályoknak nincsen szimmetriaközpontja, szimmetriasíkja, az osztály a rombos rendszer hemiéderes (feles) enantiomorf osztálya.

Ebbe az osztályba tartozik a keserűsó *(49. ábra)*, ásványtani nevén epsomit $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, a goslarit $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$, a morenozit $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$. Itt kristályosodik a piezoelektromos *Seignette*-só (K-Na-tartarát).

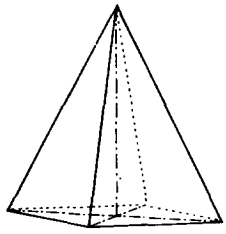
7. Rombos piramisos osztály. Ebbe az osztályba tartozó kristályok *c* kristálytani tengelye poláros digír, és e tengellyel párhuzamos irányú, az *a* és *c*, valamint a *b* és *c* kristálytani tengelyeken átmenő szimmetriasíkjuk van. Hiányoznak az összes vízszintes szimmetriaelemek, tehát mindazok a formák, melyek a *c* kristálytani tengelyt metszik, fél lapszámúak. Az osztály a rombos rendszer hemiéderes (feles) hemiomorf osztálya. Formái:

(100) az első véglap,
(010) a második véglap,
(001) a harmadik pedion (+ és —),

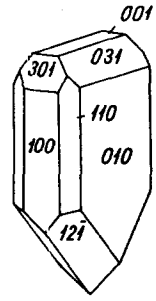
(0*kl*) első fajta dómák (+ és —),
(*h*0*l*) második fajta dómák (+ és —),
(*hk*0) harmadik fajta prizmák,
(*hkl*) rombos piramisok (+ és —).

A rombos piramis *(50. ábra)* négy, egymáshoz hajló általános háromszögből felépült nyílt forma. A kristálytani tengelyek a forma csúcsain lépnek ki.

Ebben az osztályban megint nincsen egyetlen zárt egyszerű forma sem.



50. ábra.
Rombos piramis



51. ábra.
Hemimorfit kristály

Ebbe az osztályba tartoznak a hemimorfit *(51. ábra)* $Zn_4(OH)_2Si_2O_7 \cdot H_2O$, a struvit $MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O$ és sok szerves vegyület kristályai.

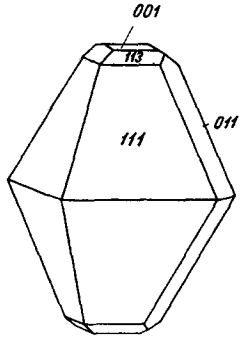
8. Rombos dipiramisos osztály. Ebbe az osztályba tartozó kristályok a rendszerben elérhető legnagyobb szimmetriát mutatják. Három kristálytani tengelyük szimmetriaérték szempontjából egyenértékű, mindegyik digír, két-két tengelyen keresztül egy-egy szimmetriasík — tehát összesen három — fektethető keresztül, van szimmetriaközpont is. Az osztály a rombos rendszernek teljes lapszámú, holoéderes osztálya.

Az egy tengelyt metsző kristályformák véglapok, a két tengelyt metszők prizmák, mind a három tengelyt metsző kristályformák dipiramisok. Formái:

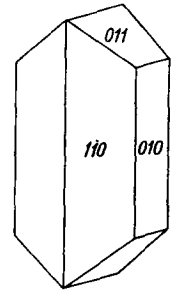
(100) az első véglap,
(010) a második véglap,
(001) a harmadik véglap,
(0*kl*) első fajta prizmák,
(*h*0*l*) második fajta prizmák,
(*hk*0) harmadik fajta prizmák,
(*hkl*) rombos dipiramisok.

A rombos dipiramis nyolc egybevágó általános háromszöggel határolt forma. A kristálytani tengelyek a forma csúcsain lépnek ki. Ez a forma a rombos rendszer legmagasabb lapszámú egyszerű, zárt kristályalakja.

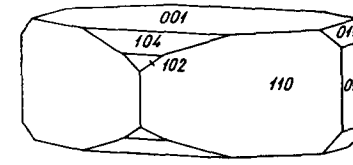
A rombos dipiramisos osztályban nagyszámú ásvány kristályosodik, így pl. a kén S *(52. ábra)*, antimonit Sb_2S_3, enargit Cu_3AsS_4, stefanit 5 $Ag_2S \cdot Sb_2S_3$, markazit FeS_2, arzenopirit FeAsS, aragonit $CaCO_3$ *(53. ábra)*, witherit $BaCO_3$, cerussit $PbCO_3$, anglezit $PbSO_4$, anhidrit $CaSO_4$, barit $BaSO_4$ *(54. ábra)*, olivin $(Fe,Mg)_2SiO_4$ *(55. ábra)*, topáz $Al_2SiO_4(F,OH)_2$, hipersztén $(Mg,Fe)_2Si_2O_6$ *(56. ábra)*.



52. ábra.
Kénkristály

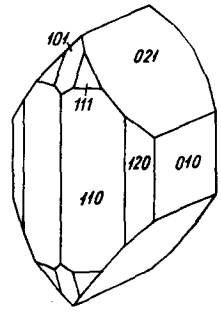


53. ábra.
Aragonit kristály

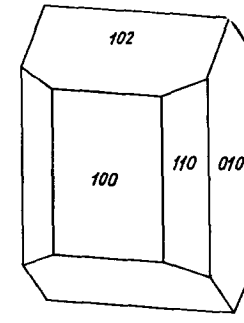


54. ábra.
Baritkristály

Az eddig tárgyalt rendszerekben a térrácsot felépítő azonos tömegpontok egymástól való távolsága a tér három irányában más és más. Mivel a kristály minden sajátsága rácsszerkezetének függvénye, az ezekbe a rendszerekbe tartozó kristályoknál a növekedési sebesség és egyes fizikai (fénytani, hőtani) sajátságok a tér három irányában eltérőek.



55. ábra.
Olivin kristály



56. ábra.
Hipersztén kristály

FŐTENGELYES RENDSZEREK KRISTÁLYOSZTÁLYAI

Bár a kristálytani tengelyek az eddig tárgyalt három kristályrendszer mindegyikében egymástól geometriailag eltértek, szimmetriaértékükre vonatkozóan azonban megegyeztek. Kivétel volt az egyhajlású rendszer *b* kristálytani tengelye, melynek szimmetriaértéke magasabb, mint a tengelykereszt másik két tengelyéé. Az egyes rendszereken belül tehát a kristálytani tengelyek — az egyhajlású rendszer *b* tengelye kivételével — egymással felcserélhetők.

A következő három rendszer, a négyzetes, háromszöges és hatszöges rendszer mindegyikében találunk egy-egy tengelyt, mely nemcsak geometriailag különbözik a többi tengelytől, de szimmetriaértéke is magasabb, mint a többi, egymás között minden tekintetben egyenértékű tengelyé. Ezt a magasabb szimmetriaértékű, a tengelykereszt többi kristálytani tengelyével fel nem cserélhető kristálytani tengelyt nevezzük *főtengely*nek a reá merőleges többi, egymás között egyenértékű, egymással felcserélhető tengelyt *melléktengelyek*nek mondjuk.

A főtengely a négyzetes rendszerben inverziós tetragiroid, illetve tetragír, a háromszöges vagy trigonális rendszerben trigír vagy inverziós hexagiroid, a hatszöges rendszerben hexagír. A melléktengelyek mindig digírek.

A három rendszert főtengelyes rendszereknek nevezzük. A főtengelyes rendszerek fizikai sajátságaikban is összetartozó, jól jellemzett csoportot alkotnak.

Főtengelyes rendszerekbe tartozó kristályok térrácsában a c_0 irányra merőleges minden irányban azonos a tömegpontok elhelyezkedése, egymástól való távolsága. A főtengelyes rendszerekben tehát a kristályok egyes fizikai sajátságai (pl. fénytani, hőtani sajátságok) két irányban — a főtengely irányában és a reá merőleges irányokban — különböznek egymástól legnagyobb mértékben.

A főtengelyes rendszerekben csak a főtengelyekre merőleges formák lehetnek egy- vagy kétlapúak. E formák neve bázis. A főtengellyel párhuzamos formák, a főtengely szimmetriaértékétől függően legalább 3, 4 illetve 6 lapból álló prizmák, a főtengelyhez hajló formák szintén legalább 3, 4 illetve 6 lapból állanak. Amennyiben a főtengelyhez újabb szimmetriaelemek kapcsolódnak, a prizmák lapszáma kétszeresre, a főtengelyhez hajló formák lapszáma kétszeresre, legnagyobb szimmetria esetén négyszeresre emelkedhet.

d) Négyzetes (tetragonális) rendszer

A négyzetes rendszer tengelykeresztje három egymásra merőleges tengelyből áll. A tengelyek közül kettő egyenlő hosszú, a harmadik az előző kettőnél rövidebb vagy hosszabb, és az előbbiekre merőleges *(57. ábra)*, tehát

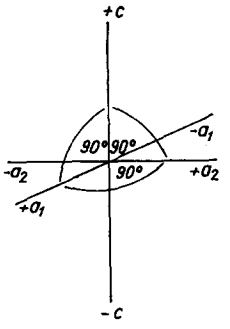
$$a_1 = a_2 \neq c \text{ és } \alpha_1 = \alpha_2 = \gamma = 90°.$$

A rendszerbe tartozó kristályok kristálytani állandóinak kiszámításához csak egy adatra van szükségünk, az $a : c$ tengelyarányra.

A két egyenlő hosszúságú tengely szimmetriaértékét tekintve is egyező, mind a kettő digír. Ez a két tengely egymással felcserélhető: ezek a *melléktengelyek*. A reájuk merőleges, tőlük geometriailag és szimmetriaértékben is eltérő tengely a *főtengely*.

A főtengely vagy inverziós tetragiroid, vagy tetragír, a melléktengelyek és az általuk bezárt szöget felező egyenesek digírek (négy), ezenkívül négy, a főtengellyel párhuzamos és egy reá merőleges szimmetriasík, továbbá szimmetriacentrum van. Ez a rendszerben elérhető legnagyobb szimmetria.

A főtengelyre merőleges forma pedion vagy bázis, a főtengellyel párhuzamos lapú formák négy vagy nyolc lapú prizmák, a főtengellyel szöget bezáró formák négy, nyolc vagy tizenhat lapúak.



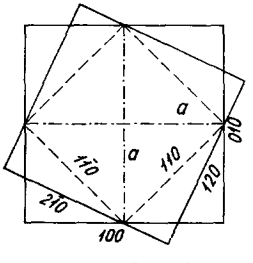
57. ábra. A négyzetes rendszer tengelykeresztje

A kristálylapoknak a melléktengelyekhez viszonyított helyzete háromféle lehet.

1. A kristályforma *elsőrendű*, ha lapjai mind a két melléktengelyt azonos távolságban metszik, tehát indexük (110), illetve (*hhl*).

2. A kristályforma *másodrendű*, ha lapjai a két melléktengely közül az egyiket metszik, a másikkal párhuzamosak. Indexük tehát (100), illetve (*h*0*l*).

3. Végül a forma harmadrendű, ha lapjai a két melléktengelyt különböző távolságban metszik. Indexük: (*hk*0) illetve (*hkl*) *(58. ábra)*.



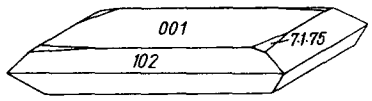
58. ábra. Első-, másod- és harmadrendű formák helyzete

A négyzetes rendszerbe hét kristályosztály tartozik, közülük kettőben a főtengely inverziós tetragiroid, ötben tetragír.

9. Négyzetes piramisos osztály. A kristálytani főtengely tetragír, ez az osztály egyetlen szimmetriaeleme. Az ide tartozó kristályformák keresztmetszete négyzet. Az osztály hét kristályformája:

(001) a + és — pedion,
(110) az elsőrendű négyzetes prizma,
(100) a másodrendű négyzetes prizma,
(*hk*0) harmadrendű négyzetes prizmák,
(*hhl*) elsőrendű négyzetes piramisok,
(*h*0*l*) másodrendű négyzetes piramisok,
(*hkl*) harmadrendű négyzetes piramisok.

A négyzetes piramis négy egyenlőszárú háromszög által határolt nyílt forma. Az elsőrendű piramisnál a melléktengelyek a csúcsokon, a másodrendűeknél az alapélek közepén lépnek ki, harmadrendűeknél pedig valahol az előbbi két pont



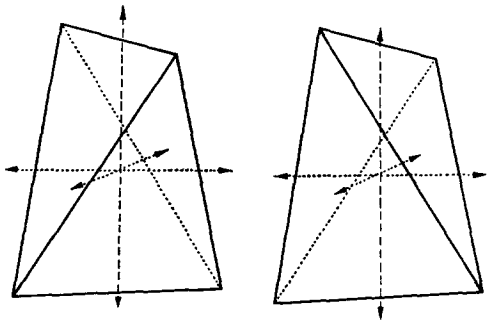
59. ábra. Wulfenit kristály

között. Kevés ásvány kristályosodik ebben az osztályban, pl. a wulfenit vagy sárga ólomérc $PbMoO_4$ *(59. ábra)*.

Az osztály a négyzetes rendszer tetartoéderes (negyedes) hemimorf osztálya.

10. Négyzetes diszfenoidos osztály. A főtengely inverziós tetragiroid. A főtengellyel párhuzamos és a főtengelyhez hajló formák négylapúak, előbbiek prizmák, utóbbiak diszfenoidok. A négyzetes diszfenoidot négy egyenlőszárú háromszög határolja, van két vízszintes csúcséle, amelyek közepén lép ki a főtengely, és négy zegzugosan haladó középéle. Az osztály hét kristályformája:

(001) a bázis,
(110) az elsőrendű négyzetes prizma,
(100) a másodrendű négyzetes prizma,
(*hk*0) harmadrendű négyzetes prizmák,
(*hhl*) elsőrendű négyzetes diszfenoidok
(*h*0*l*) másodrendű négyzetes diszfenoidok,
(*hkl*) harmadrendű négyzetes diszfenoidok.



60. ábra. Tetragonális diszfenoidok

Az elsőrendű diszfenoidokon *(60. ábra)* a melléktengelyek a középélek felezőjén lépnek ki, a másodrendűeken a középélek felezőjét összekötő egyenesek közepén, a harmadrendűeken valahol az említett két pont között.

A négyzetes rendszernek ebben a diszfenoidos tetartoéderes osztályában igen kevés ásvány kristályosodik, pl. a cahnit:

$$Ca_2AsO_4B(OH)_2 \cdot H_2O.$$

11. Négyzetes dipiramisos osztály. A tetragírhez reá merőleges főszimmetriasík járul, e két szimmetriaelem kapcsolata a szimmetriaközpontot is magával hozza. A pedionok bázissá, a négylapú piramisok nyolclapú dipiramisokká egészülnek ki. Az osztály hét kristályformája:

(001) a bázis,
(110) az elsőrendű négyzetes prizma,
(100) a másodrendű négyzetes prizma,
(*hk*0) harmadrendű négyzetes prizmák,

(*hhl*) elsőrendű négyzetes dipiramisok,
(*h*0*l*) másodrendű négyzetes dipiramisok,
(*hkl*) harmadrendű négyzetes dipiramisok.

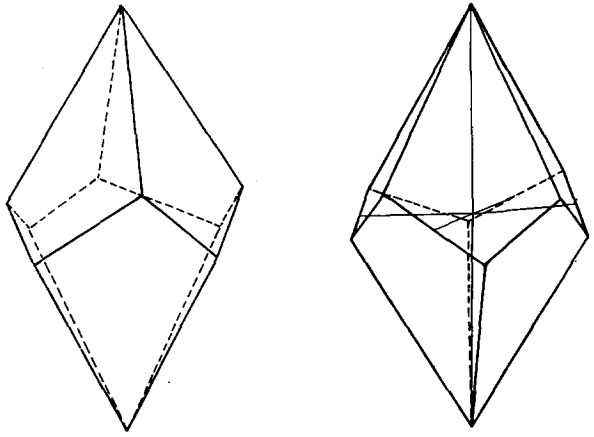
Az osztály a rendszernek hemiéderes (feles) paramorf osztálya.

Ebbe az osztályba tartoznak a scheelit $CaWO_4$, a powellit $CaMoO_4$, valamint a bonyolult összetételű szilikát ásványcsalád, a szkapolitok kristályai.

12. Négyzetes trapezoéderes osztály. A főtengely tetragír, a melléktengelyek és a melléktengelyek által bezárt szögeket felező egyenesek digírek. Az osztályba tartozó kristályoknak nincsen sem szimmetriasíkjuk, sem szimmetriacentrumuk. Az osztály hét kristályformája:

(001) a bázis,
(110) az elsőrendű négyzetes prizma,
(100) a másodrendű négyzetes prizma,
(*hk*0) ditetragonális prizmák,
(*hhl*) elsőrendű négyzetes dipiramisok,
(*h*0*l*) másodrendű négyzetes dipiramisok,
(*hkl*) négyzetes trapezoéderek, jobb és bal.

A négyzetes trapezoédert *(61. ábra)* nyolc trapezoid alakú lap határolja, 4+4 egymás között egyenlő, a tetragír irányában összefutó csúcséle és 4+4 zegzugosan haladó középéle van. Utóbbiak váltakozva egyenlő hosszúságúak.



61. ábra. Négyzetes trapezoéderek

A melléktengelyek a rövidebb középélek közepén lépnek ki. Minden trapezoéderből van jobb és bal, forgatással egymásba át nem vihető forma, melyek egymásnak tükörképei. Az osztály a rendszernek hemiéderes (feles) enantiomorf osztálya. Igen kevés ásvány tartozik ebbe az osztályba, így pl. a foszgenit $Pb_2Cl_2CO_3$ kristályai.

13. Ditetragonális piramisos osztály. A főtengely poláros tetragír, hozzá négy, vele párhuzamos (mellék-) szimmetriasík járul. Hiányoznak a vízszintes szimmetriaelemek, minden forma nyílt forma. A harmadrendű formák nyolclapúak, főtengelyre merőleges metszetük ditetragon. Az osztályba tartozó összes formák nyílt formák.

Az osztály hét kristályformája:

(001) a pedion, + és —,
(110) az elsőrendű négyzetes prizma,
(100) a másodrendű négyzetes prizma,
(*hk*0) ditetragonális prizmák,
(*hhl*) elsőrendű négyzetes piramisok,
(*h*0*l*) másodrendű négyzetes piramisok,
(*hkl*) ditetragonális piramisok.

Az osztály a rendszernek hemiéderes (feles) hemimorf osztálya. Ebben az osztályban kristályosodó ásványt nem ismerünk, de ide tartoznak az ezüst-fluorid ($AgF \cdot H_2O$) kristályai.

14. Négyzetes szkalenoéderes osztály. A főtengely inverziós tetragiroid, a melléktengelyek digírek. Van két, a melléktengelyek szögfelezőjén áthaladó szimmetriasík.

Az osztály hét kristályformája:

(001) a bázis,
(110) az elsőrendű négyzetes prizma,
(100) a másodrendű négyzetes prizma,
(*hk*0) ditetragonális prizmák,
(*hhl*) elsőrendű négyzetes diszfenoidok,
(*h*0*l*) másodrendű négyzetes dipiramisok,
(*hkl*) négyzetes szkalenoéderek.

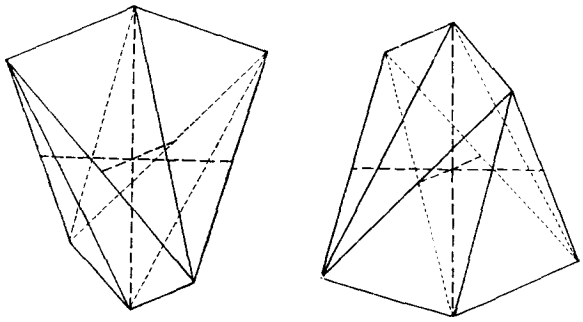
A nyolclapú ditetragonális prizma metszete nem szabályos nyolcszög, ez esetben ui. a prizmalapok indexei irracionális számok volnának, hanem ditetragon. A ditetragonális prizmalapok által bezárt szögek közül minden második egyenlő.

A tetragonális szkalenoédert *(62. ábra)* nyolc általános háromszög határolja, a főtengely a két rövidebb és hosszabb csúcsél metszéspontjában lép ki, a melléktengelyek a négy egyenlő — zegzugosan haladó — középél felezési pontjaiban.

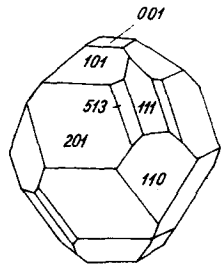
Az osztály a rendszer szkalenoéderes feles (hemiéderes) osztálya. Ebben az osztályban kristályosodik a leggyakoribb rézérc, a kalkopirit $CuFeS_2$ *(63. ábra)*, a stannin Cu_2FeSnS_4, valamint a szilikátok közé tartozó melilitcsoport ásványai.

15. Ditetragonális dipiramisos osztály. Az osztályba tartozó kristályok a négyzetes rendszerben lehetséges legmagasabb szimmetriát mutatják.

A főtengely tetragír, a melléktengelyek és a melléktengelyek által bezárt szögeket felező egyenesek digírek. Van egy fő- és négy mellékszimmetriasík, továbbá szimmetriaközpont.



62. ábra. Négyzetes szkalenoéder

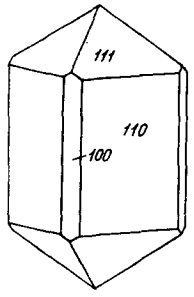


63. ábra.
Kalkopirit kristály

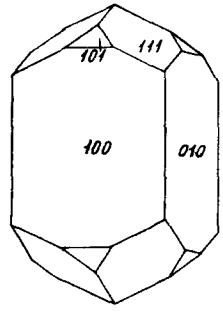
Az osztály hét kristályformája:

(001) a bázis,
(110) az elsőrendű négyzetes prizma,
(100) a másodrendű négyzetes prizma,
(*hk*0) ditetragonális prizmák,
(*hhl*) elsőrendű négyzetes dipiramisok,
(*h*0*l*) másodrendű négyzetes dipiramisok,
(*hkl*) ditetragonális dipiramisok.

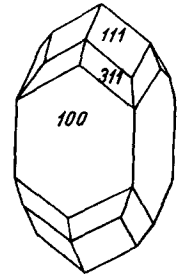
Az osztály és a rendszer legmagasabb lapszámú egyszerű kristályformáját, a ditetragonális dipiramist 16 általános háromszög határolja. Az osztály a négyzetes rendszernek egész lapszámú, holoéderes osztálya. Mint a többi kristályrendszerekben, itt is a holoéderes osztályban kristályosodik a legtöbb ásvány. Így pl. a rutil TiO_2 *(64. ábra)*, kassziterit vagy ónkő SnO_2 *(65. ábra)*, polianit



64. ábra.
Rutilkristály

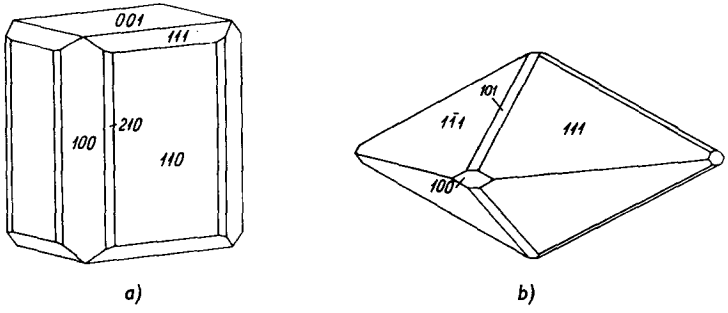


65. ábra.
Kassziterit kristály



66. ábra.
Cirkonkristály

MnO_2, hausmannit Mn_3O_4, cirkon $ZrSiO_4$ *(66. ábra)*, xenotim YPO_4, a bonyolult összetételű vezuvián *(67/a, b ábra)*.

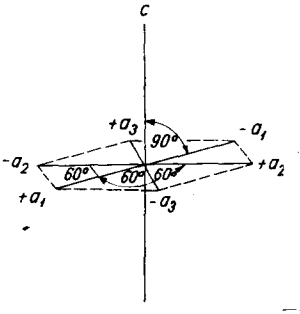


67/a, b ábra. Vezuvián kristályok

e) Háromszöges (trigonális) és hatszöges (hexagonális) rendszer

A kristályrendszerek tárgyalása során mindeddig azt tapasztaltuk, hogy minden egyes rendszer egyszerű elemi cellája báziskoordinátáinak iránya és a b_0-hoz mint egységhez viszonyított aránya szabta meg az illető rendszerbe tartozó kristályok kristálytani állandóit. Az egyszerű romboéderes (trigonális) elemi cella báziskoordinátái és az általuk bezárt szögek egymás között egyenlők (a_0) és $\alpha = 120°$.

MILLER a trigonális rendszerbe tartozó kristályformák jelölésére háromágú tengelykeresztet és ennek megfelelően háromjegyű indexet használt. Mivel azonban ezekből az indexekből általában nehezebben állapítható meg, hogy milyen kristályformáról van szó, valamint az is, hogy a forma első-, másod- vagy harmadrendű-e, a trigonális rendszerbe tartozó kristályokat a hatszöges rendszernek négy tengelyből álló tengelykeresztjére vonatkoztatjuk, és négy számjegyű, ún. *Bravais*-féle indexekkel jelöljük.



68. ábra. Háromszöges rendszer tengelykeresztje

A két rendszer közös tengelykeresztjének a melléktengelyeknél rövidebb vagy hosszabb főtengelyére három, egymással a + szárak által 120°-ot bezáró, egyenértékű melléktengely, $a_1 = a_2 = a_3$ merőleges. A tengelykeresztben a melléktengelyek + és — végei felváltva követik egymást. *(68. ábra)* A főtengely a trigonális rendszerben trigír, illetve két osztályában inverziós hexagiroid. A négy kristálytani tengelyre vonatkoztatott index: $a_1 = h$, $a_2 = k$, $a_3 = i$ és $c = l$.

A kristály leírásához 1 adatra van szükség: $a_1 = a_2 = a_3 \neq l$, tehát $a : c$.

Tekintve, hogy egy lapnak a helyzete a térben egy háromtengelyű koordinátarendszer segítségével

teljesen meghatározható, a három melléktengely közül egy tulajdonképpen felesleges, és a másik két melléktengelyre vonatkozó indexből kiszámítható:

$$h + k + i = 0, \quad i = -(h + k),$$

pl. $10\bar{1}1$, $21\bar{3}1$.

A főtengelyhez viszonyítva a lapok helyzete háromféle lehet:

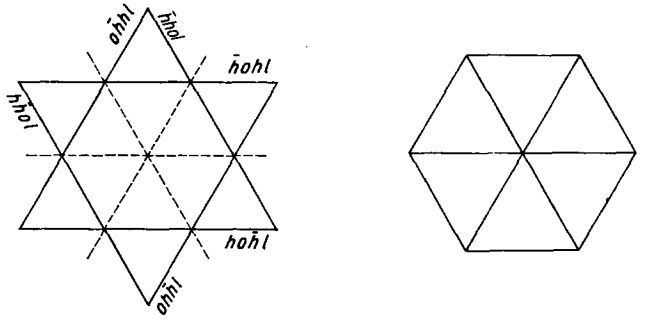
1. A lap merőleges a főtengelyre, párhuzamos a melléktengelyekkel; (0001) bázislap.

2. A lapok a főtengellyel párhuzamosak, tehát negyedik indexük 0: prizmalapok.

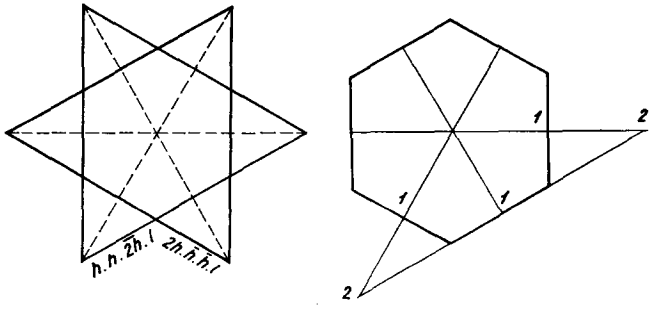
3. A lapok szögben hajlanak a főtengelyhez, tehát ezt véges távolságban metszik, negyedik indexük $l = 1$: piramis-, dipiramis-, romboéder-, szkalenoéder-, trapezoéderlapok.

A melléktengelyekhez viszonyítva szintén háromféle lehet a lapok helyzete:

1. A lap két szomszédos melléktengelyt azonos távolságban metsz, a harmadik melléktengellyel párhuzamos: elsőrendű vagy protoformák: $(10\bar{1}0)$ *(69. ábra)*.

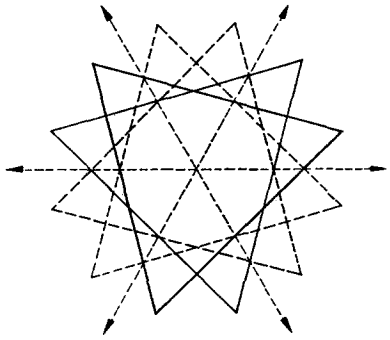


69. ábra. Elsőrendű prizmák metszete a háromszöges és a hatszöges rendszerben



70. ábra. Másodrendű prizmák metszete a háromszöges és a hatszöges rendszerben

2. A lap két, nem egymás mellett levő tengelyt azonos távolságban, a közöttük kilépőt fele távolságban metszi: másodrendű vagy deuteroformák: $(11\bar{2}0)$ *(70. ábra)*.



3. A lap mind a három melléktengelyt különböző távolságban metszi: harmadrendű vagy tritohelyzetben levő lapok: $(hki\bar{i}0)$ *(71. ábra).*

71. ábra. Harmadrendű prizmák metszete a háromszöges rendszerben

α) HÁROMSZÖGES (TRIGONÁLIS) RENDSZER

A trigonális rendszerbe öt kristályosztály tartozik. Három kristályosztályban a főtengely trigír, kettőben inverziós hexagiroid. A trigír a trigonális rendszer legjellemzőbb szimmetriaeleme.

16. Trigonális piramisos osztály. A kristálytani főtengely poláros trigír, ez az osztály egyetlen szimmetriaeleme, maximális lapszáma tehát 3.

Az osztály hét kristályformája:

(0001) a felső és $(000\bar{1})$ az alsó pedion,
$(10\bar{1}0)$ + és — elsőrendű trigonális prizma,
$(11\bar{2}0)$ + és — másodrendű trigonális prizma,
$(hki\bar{i}0)$ harmadrendű trigonális prizmák,
$(h0\bar{h}l)$ elsőrendű trigonális piramisok,
$(hh\bar{2}hl)$ másodrendű trigonális piramisok,
$(hki\bar{i}l)$ harmadrendű trigonális piramisok

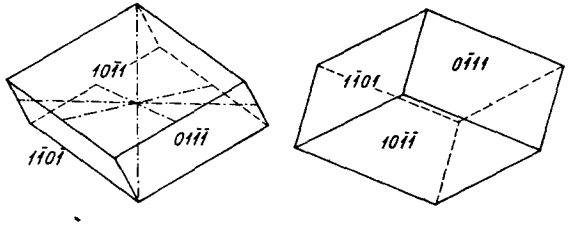
Ide tartoznak a ritka gratonit $9\,PbS \cdot 2\,As_2S_3$ nevű ásvány és a nátrium-perjodát mesterségesen előállított kristályai.

17. Trigonális romboéderes osztály. A kristálytani főtengely (inverziós) hexagiroid, mely minden formánál hat lapot követel. Így — a főtengelyre merőleges bázist kivéve — minden forma hat lapból áll.

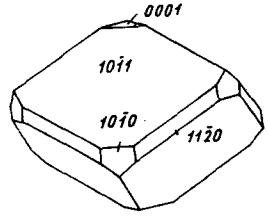
Az osztály hét kristályformája:

(0001) a bázis,
$(10\bar{1}0)$ az elsőrendű hatszöges prizma,
$(11\bar{2}0)$ a másodrendű hatszöges prizma,
$(hki\bar{i}0)$ harmadrendű hatszöges prizmák,
$(h0\bar{h}l)$ elsőrendű romboéderek, + és —,
$(hh\bar{2}hl)$ másodrendű romboéderek, + és —,
$(hki\bar{i}l)$ harmadrendű romboéderek, + és —.

Az először ebben az osztályban szereplő romboédereket hat rombusz alakú lap határolja. Élei kétfélék: 3—3 a trigír irányában összefutó csúcsél és 6 zegzugosan haladó középél. A forma olyan deformált kockának fogható fel, mely az egyik trigír irányában megnyúlt vagy ellapult *(72. ábra)*.



72. ábra. Pozitív és negatív elsőrendű romboéder



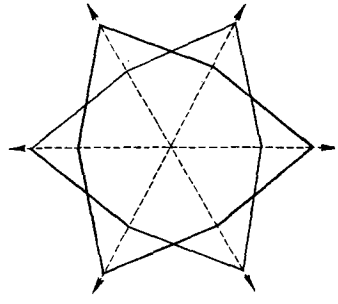
73. ábra. Dolomit kristály

A romboéder lehet + és —. Pozitív a romboéder akkor, ha felül velünk szemben lapja van. Negatívvá 180°-os elforgatás után válik, ekkor felül, velünk szemben él kerül. Elsőrendű romboédereken a melléktengelyek a középélek felezőpontjain lépnek ki. Másodrendű romboédereken a melléktengelyek kilépési helye a középélek felezőpontjait összekötő egyenesek közepén, harmadrendűeken pedig valahol az első- és másodrendű romboédereken megadott tengelykilépési pontok között van.

Ebben az osztályban kristályosodik: a dolomit $CaMg(CO_3)_2$ *(73. ábra)*, az ilmenit $FeTiO_3$, a dioptáz $Cu_6Si_6O_{18} \cdot 6\,H_2O$, a fenakit Be_2SiO_4.

18. Trigonális trapezoéderes osztály. A főtengely trigír, a melléktengelyek poláros digírek. Sem szimmetriaközpont, sem szimmetriasík nincsen, az osztály a rendszer hemiéderes enantiomorf osztálya. Ebben az osztályban kristályosodó ásványok piezoelektromosak.

Az osztályban szereplő ditrigonális prizmákon a melléktengelyek a prizmaéleken lépnek ki. Az ilyen ditrigonális prizmákat második fajta ditrigonális prizmáknak nevezzük *(74. ábra)*.

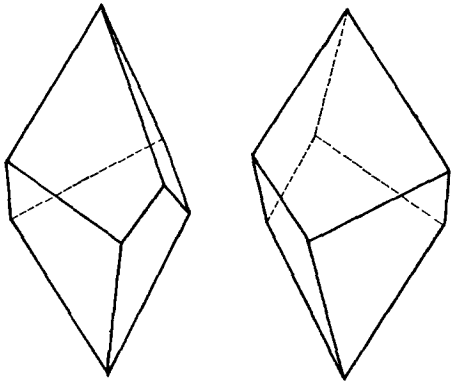


74. ábra. Második fajta ditrigonális prizmák átmetszete

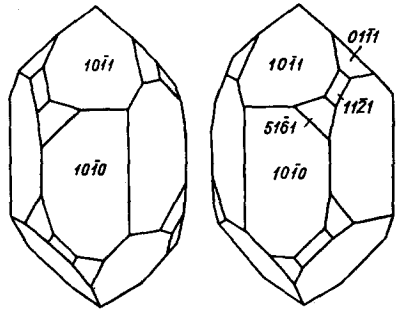
(0001) a bázis,
(10$\bar{1}$0) elsőrendű hatszöges prizma,
(11$\bar{2}$0) másodrendű trigonális prizma, + és —,
(*hki*$\bar{i}$0) második fajta ditrigonális prizmák,
(*h*0$\bar{h}$*l*) elsőrendű romboéderek,
(*hh* 2$\bar{h}$ *l*) másodrendű trigonális dipiramisok, + és —,
(*hki*$\bar{l}$) trigonális trapezoéderek, jobb és bal.

Az osztályban szereplő I. rendű romboéderen a kristálytani melléktengelyek a középélek felezőpontján lépnek ki. A romboéder sok ásványnál igen gyakran szereplő kristályforma.

Az osztály nevét adó trigonális trapezoédernek hat trapezoid alakú lapja van *(75. ábra)*. Élei közül 3—3 egymás közt egyenlő, a trigír irányában összefutó csúcsél és 3—3 zegzugosan futó középél, melyek váltakozva egyenlő hosszúak. Jobb és bal trapezoéder van, melyek egymásnak tükörképei, egyik a másikba forgatással át nem vihető.



75. ábra. Trigonális trapezoéderek



76. ábra. Jobb és bal α-kvarc

Ásványtani szempontból nagyon fontos osztály, ebben kristályosodik az α-kvarc (alsókvarc) SiO_2 *(76. ábra)*, továbbá a cinnabarit HgS.

19. Ditrigonális piramisos osztály. A főtengely trigír, mely egyúttal a kristálytani melléktengelyek által bezárt szöget felező három szimmetriasík metszésvonala. Vízszintes szimmetriaelem nincsen, minden egyszerű formája nyílt forma.

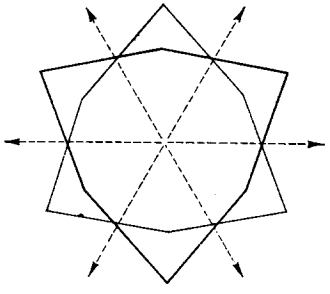
Mivel a szimmetriasíkok az első rendű formák lapjait felezik, ezekhez új lapot nem követelnek. A másod- és harmadrendű formák lapjaival azonban a szimmetriasíkok szöget zárnak be, ezekhez tehát szimmetrikus lappárokat követelnek. A másodrendű formák hatszögesek, a harmadrendűek pedig ditrigonálisak. A hatszöges formák átmetszete szabályos hatszög, a ditrigonálisoké ditrigon. Utóbbiaknál az egymást tompább-hegyesebb szögben váltakozva metsző lapokon lépnek ki a kristálytani tengelyek.

Az osztály hét kristályformája:

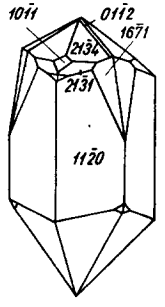
(0001) a pedion,
(10$\bar{1}$0) az elsőrendű trigonális prizma, + és —,
(11$\bar{2}$0) a másodrendű hatszöges prizma,

$(hki\bar{i}l)$ első fajta ditrigonális prizmák, + és —,
$(h0\bar{h}l)$ elsőrendű trigonális piramisok, + és —,
$(hh\bar{2}\bar{h}l)$ másodrendű hatszöges piramisok,
$(hki\bar{i}l)$ első fajta ditrigonális piramisok, + és —.

Az első fajta ditrigonális formákon a melléktengelyek lapközépen lépnek ki *(77. ábra)*. Az osztályban az egyszerű formák maximális lapszáma 6. Ebben az osztályban kristályosodnak a vörösezüstércek: a proustit Ag_3AsS_3 és a pirargirit Ag_3SbS_3 *(78. ábra)*, valamint a bonyolult összetételű boroszilikátoknak, a turmalinsornak a tagjai *(79. ábra)*.



77. ábra. Első fajta ditrigonális prizmák keresztmetszete



78. ábra. Pirargirit kristály



79. ábra. Turmalin kristály

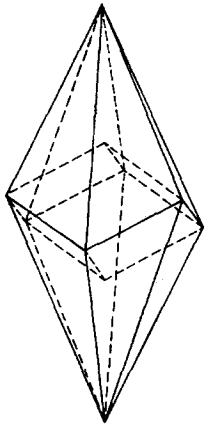
20. Ditrigonális szkalenoéderes osztály. A rendszer legmagasabb szimmetriájú osztálya. A főtengely inverziós hexagiroid, a melléktengelyek digírek. Van három, a melléktengelyek által bezárt szöget felező szimmetriasík, és szimmetriaközpont.

Az osztály hét kristályformája:

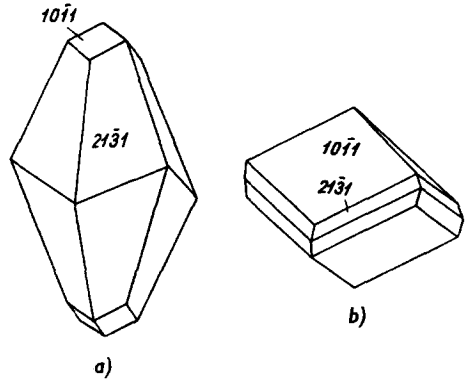
(0001) a bázis,
$(10\bar{1}0)$ az elsőrendű hatszöges prizma,
$(11\bar{2}0)$ a másodrendű hatszöges prizma,
$(hki\bar{0})$ dihexagonális prizmák,
$(h0\bar{h}l)$ elsőrendű romboéderek, + és —,
$(hh\bar{2}\bar{h}l)$ másodrendű hatszöges dipiramisok,
$(hki\bar{i}l)$ ditrigonális szkalenoéderek.

A dihexagonális prizma 12 lap által határolt forma, átmetszete dihexagon. A szabályos hatszög átmetszetű hatszöges dipiramist 12 egybevágó háromszög határolja.

Az osztálynak nevet adó ditrigonális szkalenoéder 12 általános háromszög által határolt forma *(80. ábra)*. Fent hat, a főtengely irányában összefutó csúcséle közül minden második egyenlő. Hat zegzugosan futó középéle egyenértékű. A középélek felezőpontján lépnek ki a digírekkel egybeeső mellléktengelyek.

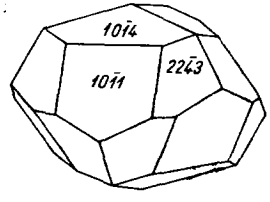


80. ábra.
Ditrigonális szkalenoéder

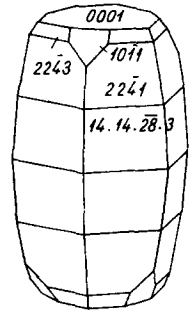


81 a, b ábra
Kalcitkristályok

Igen sok és gyakori ásvány kristályosodik ebben az osztályban. Így a kalcit $CaCO_3$ *(81. ábra)*, magnezit $MgCO_3$, sziderit $FeCO_3$, rodokrozit $MnCO_3$, smithsonit $ZnCO_3$, hematit Fe_2O_3 *(82. ábra)*, korund Al_2O_3 *(83. ábra)*, nátronsalétrom $NaNO_3$ stb.



82. ábra. Hematit kristály



83. ábra. Korundkristály

β) HATSZÖGES (HEXAGONÁLIS) RENDSZER

A hatszöges rendszert jellemzi, hogy a kristálytani főtengely minden, a rendszerbe tartozó kristályon hatértékű szimmetriatengely, hexagír, illetve inverziós hexagiroid, $\bar{6}$. Ez utóbbi nem új szimmetriaelem, mert lényegében egy trigír és egy erre merőleges szimmetriasík együttes funkcióját tölti be.

A rendszerbe hét kristályosztály tartozik.

21. Hexagonális piramisos osztály. Az osztály szimmetriaeleme hexagír. A formák keresztmetszete szabályos hatszög.

Az osztály hét kristályformája:

(0001)	a pedion,
$(10\bar{1}0)$	az elsőrendű hatszöges prizma,
$(11\bar{2}0)$	a másodrendű hatszöges prizma,
$(hki\bar{i}0)$	harmadrendű hatszöges prizmák,
$(h0\bar{h}l)$	elsőrendű hatszöges piramisok,
$(hh\bar{2}hl)$	másodrendű hatszöges piramisok,
$(hki\bar{l})$	harmadrendű hatszöges piramisok.

Az osztály a hatszöges rendszernek negyed lapszámú, tetartoéderes osztálya. Ide tartoznak a nefelin $NaAlSiO_4$ kristályai.

22. Trigonális dipiramisos osztály. A főtengely trigír, és reá merőleges a szimmetriasík. A pedionból két párhuzamos lap alkotta bázis, a háromlapú, nyílt piramisokból hat lapú, zárt dipiramisok lesznek.

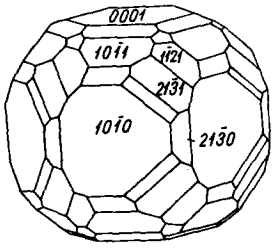
Az osztály hét kristályformája:

(0001)	a bázis,
$(10\bar{1}0)$	+ és — elsőrendű trigonális prizma,
$(11\bar{2}0)$	+ és — másodrendű trigonális prizma,
$(hki\bar{i}0)$	harmadrendű trigonális prizmák,
$(h0\bar{h}l)$	elsőrendű trigonális dipiramisok v. protodipiramisok,
$(hh\bar{2}hl)$	másodrendű trigonális dipiramisok v. deuterodipiramisok,
$(hki\bar{l})$	harmadrendű trigonális dipiramisok v. tritodipiramisok.

23. Hexagonális dipiramisos osztály. A hexagonális piramisos osztály szimmetriaeleméhez, a hexagírhez vízszintes szimmetriasík járul, s e két szimmetriaelem magával hozza a szimmetriacentrumot is. A pedion bázissá, a piramisok dipiramisokká egészülnek ki.

Az osztály hét kristályformája:

(0001)	a bázis,
$(10\bar{1}0)$	az elsőrendű hatszöges prizma,
$(11\bar{2}0)$	a másodrendű hatszöges prizma,
$(hki\bar{0})$	harmadrendű hatszöges prizmák,
$(h0\bar{h}l)$	elsőrendű hatszöges dipiramisok,
$(hh2\bar{h}l)$	másodrendű hatszöges dipiramisok,
$(hki\bar{l})$	harmadrendű hatszöges dipiramisok.

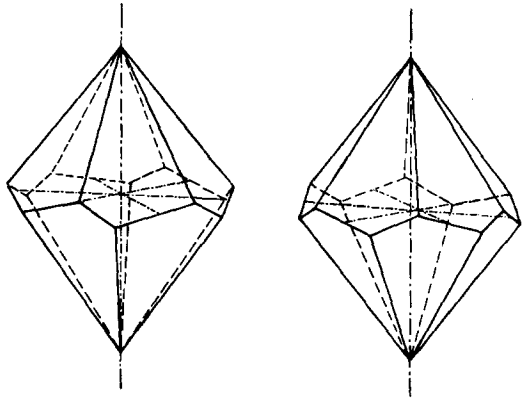


84. ábra. Apatit kristály

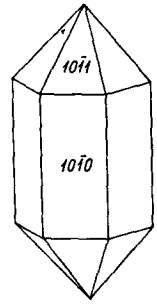
Ebben az osztályban kristályosodik a legfontosabb foszforásvány, az apatit $Ca_5(F,Cl)(PO_4)_3$, *(84. ábra)*, valamint a vele izomorf piromorfit $Pb_5Cl(PO_4)_3$ és vanadinit $Pb_5Cl(VO_4)_3$. Az osztály a hatszöges rendszer feles paramorf osztálya.

24. Hexagonális trapezoéderes osztály. A főtengely hexagír, a melléktengelyek és a melléktengelyek által bezárt szögeket felező egyenesek digírek. Szimmetriasík és szimmetriacentrum nincsen. Az osztály hét kristályformája:

(0001)	a bázis,
$(10\bar{1}0)$	az elsőrendű hatszöges prizma,
$(11\bar{2}0)$	a másodrendű hatszöges prizma,
$(hki\bar{0})$	dihexagonális prizmák,
$(h0\bar{h}l)$	elsőrendű hatszöges dipiramisok,
$(hh2\bar{h}l)$	másodrendű hatszöges dipiramisok,
$(hki\bar{l})$	hatszöges trapezoéderek, jobb és bal.



85. ábra. Hatszöges trapezoéder



86. ábra. β-kvarc

A hatszöges trapezoéder tizenkét egybevágó trapézlap által határolt forma. Tizenkét, a hexagír irányában összefutó éle egyenértékű, tizenkét zegzugosan futó középéle közül 6—6 felváltva rövidebb vagy hosszabb. Mindegyik középél közepén egy-egy digír lép ki. A melléktengelyek a rövidebb középélek közepén lépnek ki. Van jobb és bal trapezoéder, a kettő egymásnak tükörképe, egymással fedésbe nem hozható *(85. ábra)*. Az osztály a hatszöges rendszer feles enantiomorf osztálya.

Ebben az osztályban kristályosodó fontos ásvány a β-kvarc vagy felsőkvarc SiO_2 *(86. ábra)*.

25. Dihexagonális piramisos osztály. Az osztály szimmetriaeleme a hexagíren kívül hat, a melléktengelyeken és az ezek által bezárt szögek felezőjén áthaladó, merőleges szimmetriasík (mellék-szimmetriasíkok).

Az osztály hét kristályformája:

(0001)	a pedion,
$(10\bar{1}0)$	az elsőrendű hatszöges prizma,
$(11\bar{2}0)$	a másodrendű hatszöges prizma,
$(hki\bar{0})$	dihexagonális prizmák,
$(h0\bar{h}l)$	elsőrendű hatszöges piramisok,
$(hh\bar{2}\bar{h}l)$	másodrendű hatszöges piramisok,
$(hki\bar{l})$	dihexagonális piramisok.

A dihexagonális prizma és piramis tizenkét lapú formák, metszetük dihexagon.

Ebben az osztályban kristályosodik a wurtzit ZnS, a greenockit CdS, a cinkit ZnO. Az osztály a hatszöges rendszer feles hemimorf osztálya.

26. Ditrigonális dipiramisos osztály. A kristálytani főtengely trigír; további szimmetriaelemek: a főszimmetriasík és három függőleges mellékszimmetriasík. Ezekből a szimmetriaelemekből magától adódik a kristálytani melléktengelyek által bezárt szögek felezőivel egybeeső három kétértékű szimmetriatengely. A legnagyobb lapszámú egyszerű formán 12 lap van.

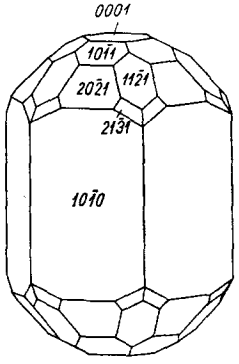
Az osztály hét kristályformája:

(0001)	a bázis,
$(10\bar{1}0)$	az elsőrendű trigonális prizma, + és —,
$(11\bar{2}0)$	a másodrendű hatszöges prizma,
$(hki\bar{0})$	első fajta ditrigonális prizmák,
$(h0\bar{h}l)$	elsőrendű trigonális dipiramisok, + és —,
$(hh\,2h\,l)$	másodrendű hatszöges dipiramisok,
$(hki\bar{l})$	első fajta ditrigonális dipiramisok.

Kevés ásvány kristályosodik ebben az osztályban, így a benitoit $BaTiSi_3O_9$, a bastnesit $(Ce,La,Dy)\,F \cdot CO_3$.

27. Dihexagonális dipiramisos osztály. Az osztályba tartozó kristályok az ebben a rendszerben elérhető legmagasabb szimmetriát mutatják. A főtengely hexagír, van hat digír, hat, a főtengellyel párhuzamos mellék- és egy, a főtengelyre merőleges főszimmetriasík, továbbá szimmetriaközpont.

Az osztály hét kristályformája:



87. ábra. Berillkristály

(0001)	a bázis,
(10$\bar{1}$0)	az elsőrendű hatszöges prizma,
(11$\bar{2}$0)	a másodrendű hatszöges prizma,
(*hki*$\bar{i}$0)	dihexagonális prizmák,
(*h*0$\bar{h}$*l*)	elsőrendű hatszöges dipiramisok,
(*hh*2$\bar{h}$*l*)	másodrendű hatszöges dipiramisok,
(*hki*$\bar{l}$)	dihexagonális dipiramisok.

Az osztály és egyben a rendszer legnagyobb lapszámú egyszerű formája a 24 lapú dihexagonális dipiramis.

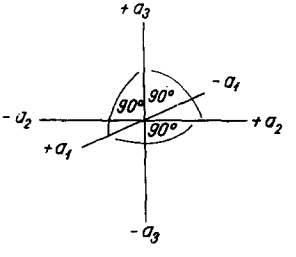
Itt kristályosodik a grafit C, a pirrhotin $Fe_{n-1}S_n$, a berill $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$ *(87. ábra)*.

Az osztály a hatszöges rendszer teljes lapszámú, holoéderes osztálya.

Szabályos (tesszerális) rendszer

A szabályos rendszer tengelykeresztje három, geometriailag és szimmetria szempontjából is egyenértékű, egymásra merőleges tengelyből áll, mint ahogy minden tekintetben egyenértékűek az egyszerű szabályos elemi cella élei is. A tengelyek egymással felcserélhetők *(88. ábra)*. A szabályos tengelykereszt esetében egyetlen egy ismeretlen sincs: a tengelyek egyenlő hosszúak és egymásra merőlegesek.

$$a_1 = a_2 = a_3 \quad \text{és} \quad \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90°.$$



88. ábra. A szabályos rendszer tengelykeresztje

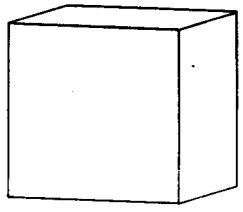
Minden, szabályos rendszerbe tartozó kristály kristálytani állandói azonosak. Ez a tény azt jelenti, hogy egy adott indexű kristályforma lapszögei az összes, ebben a rendszerben kristályosodó ásványfajok és műtermékek esetében azonosak.

A tengelykereszt szimmetriája igen nagy, a három kristálytani tengely mindegyike tetragír. Erre a tengelykeresztre vonatkoztatható kristályok érik el a legmagasabb szimmetriát, amelyet sík lapok által határolt testek elérhetnek.

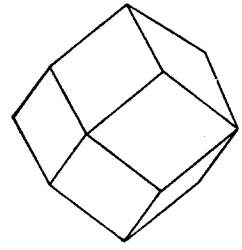
A szabályos rendszerbe öt kristályosztály tartozik. Minden kristályosztályban megtaláljuk a szabályos rendszer állandó szimmetriaelemét, a kocka átellenes csúcsait összekötő négy trigírt. A trigírek egymással az oktaéderlapok jellemző lapszögét (109° 28′ 14″) zárják be. A szabályos rendszer *Hermann—Mauguin*-jelében mind az öt osztályban szerepel a trigírt jelző 3-as a jel második helyén.

A szabályos rendszer kristályformái lapjainak a tengelyekhez viszonyított helyzete hétféle lehet.

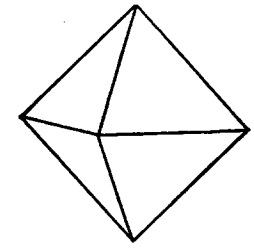
1. A forma minden egyes lapja egy tengelyt metsz, a másik kettővel párhuzamos. Indexe (100), neve *kocka* vagy *hexaéder (89. ábra)*. Hat egybevágó négyzetlap határolja, a kristálytani tengelyek két szemben levő lap közepén lépnek ki.



89. ábra. Hexaéder (kocka)



90. ábra. Rombdodekaéder (rombtizenkettős)



91. ábra. Oktaéder

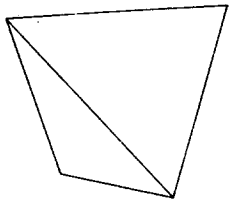
2. A forma minden egyes lapja két tengelyt metsz azonos távolságban, a harmadikkal párhuzamos. Indexe (110), neve *rombtizenkettes* vagy *rombdodekaéder (90. ábra)*. Tizenkét egybevágó rombuszlap határolja, a kristálytani tengelyek a négy él alkotta csúcsokon lépnek ki.

A kocka és a rombtizenkettes határozott, állandó formák. A szabályos rendszer mind az öt osztályában teljes lapszámmal szerepelnek.

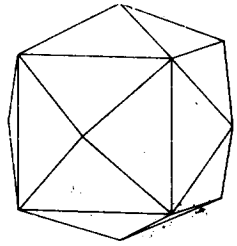
3. A forma minden lapja mind a három tengelyt azonos távolságban metszi. Indexe (111), neve *oktaéder (91. ábra)*. Nyolc egyenlőoldalú háromszög határolja, a kristálytani tengelyek a szemben fekvő csúcsokat kötik össze. A forma határozott, de nem állandó, egy feles osztályban, valamint a tetartoéderes osztályban fél lapszámmal szerepel. Feles alakja a négy egyenlő oldalú háromszög határolta *tetraéder (92. ábra)*. A kristálytani tengelyek a szemben fekvő élek közepét kötik össze.

A következő négy forma nem állandó és nem határozott kristályforma.

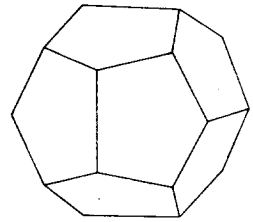
4. A forma minden lapja két tengelyt különböző távolságban metsz, a harmadikkal párhuzamos. Indexe (*hk*0), neve *tetrakiszhexaéder (93. ábra)*. Huszonnégy egyenlőszárú háromszög határolja, minden kockalap helyén 4—4. A kristálytani tengelyek a négy él összefutásából adódó csúcsokat kötik össze.



92. ábra. Tetraéder



93. ábra. Tetrakiszhexaéder



94. ábra. Pentagondodekaéder (ötszögtizenkettes)

Feles alakja az *ötszögtizenkettős* vagy *pentagondodekaéder (94. ábra)*. Tizenkét szimmetrikus ötszög határolja, a kristálytani tengelyek a páratlan élek közepén lépnek ki.

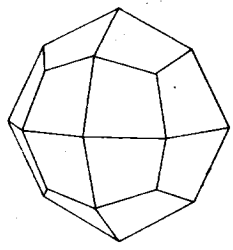
5. A forma lapjai két tengelyt egyenlő, a harmadikat más, de kisebb távolságban metszik. Indexe (*hkk*), a neve *deltoidhuszonnégyes (95. ábra)* vagy *deltoidikozitetraéder*. 24 deltoid alakú lap határolja, a kristálytani tengelyek négy egyenértékű él alkotta csúcsokat kötnek össze.

Feles alakja a *triakisztetraéder (96. ábra)*. 12 egyenlőszárú háromszög alkotta forma, minden tetraéderlap helyén 3—3 lappal.

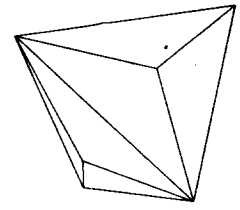
6. A forma lapjai két tengelyt egyenlő, a harmadikat más, nagyobb távolságban metszik. Indexe (*hhl*), neve *triakiszoktaéder (97. ábra)*. 24 egyenlőszárú háromszög határolja, minden oktaéderlap helyén 3—3. A kristálytani tengelyek az oktaéderével azonos csúcsokon lépnek ki.

Feles alakja a *deltoidtizenkettős* vagy *deltoiddodekaéder (98. ábra)*. Tizenkét deltoid alakú lap által határolt forma. A kristálytani tengelyek négy él összefutása helyén lépnek ki.

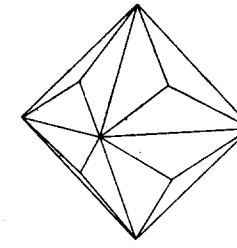
Különösnek tűnhet fel, hogy a deltoidhuszonnégyesnek a triakisztetraéder, a triakiszoktaédernek viszont a deltoiddodekaéder a feles formája. Ha azonban megnézzük a holoéderes és a hozzá tartozó feles formát, feltűnő egyezést látunk közöttük. Az oktansok 3 lapja a deltoidhuszonnégyesen és feles formáján is



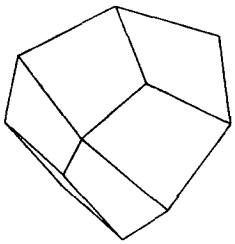
95. ábra. Deltoidikozitetraéder deltoidhuszonnégyes)



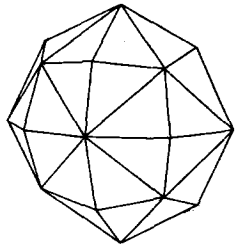
96. ábra. Triakisztetraéder



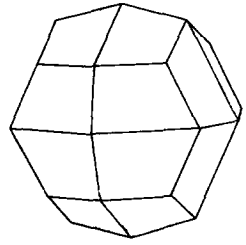
97. ábra. Triakiszoktaéder



98. ábra.
Deltoiddodekaéder
(deltoidtizenkettős)



99. ábra.
Hexakiszoktaéder
(negyvennyolcas)

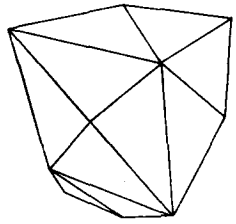


100. ábra.
Diakiszdodekaéder

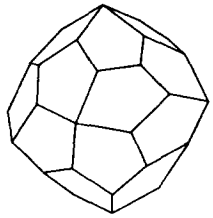
álló Y alakban, a triakiszoktaéderen és ennek feles formáján is fordított alakban metszi egymást.

7. A forma lapjai mind a három tengelyt különböző távolságban metszik, indexe (*hkl*). Neve negyvennyolcas vagy *hexakiszoktaéder (99. ábra)*. Negyvennyolc általános háromszög alakú lap határolja, minden oktaéderlap helyén 6—6. A legnagyobb lapszámú egyszerű kristályforma, alakja már a gömbhöz közelít.

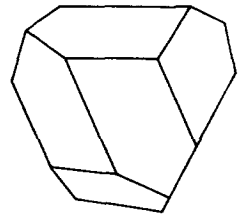
Három feles és egy negyedes alakja van. Feles formái: a *diakiszdodekaéder (100. ábra)*, a *hexakisztetraéder (101. ábra)* és a *pentagonikozitetraéder* vagy *giroéder (102. ábra)*. Negyed lapszámú alakja a *tetraéderes pentagondodekaéder (103. ábra)*, melyet 12 aszimmetrikus ötszög határol. A rendszernek öt kristályosztálya van.



101. ábra.
Hexakisztetraéder



102. ábra.
Pentagonikozitetraéder
vagy giroéder



103. ábra.
Tetraéderes
pentagondodekaéder

28. Tetraéderes pentagondodekaéderes osztály. A kristálytani tengelyek digírek, a kocka csúcsait összekötő egyenesek poláros trigírek. A tetraéderes pentagondodekaéder negyedes forma, a többi — kivéve a két állandó formát — feles.

(100) a hexaéder,
(110) a rombdodekaéder,
(111) a tetraéder, + és —,
(*hk*0) pentagondodekaéderek, + és —,

(*hkk*) triakisztetraéderek, + és —,
(*hhl*) deltoiddodekaéderek, + és —,
(*hkl*) tetraéderes pentagondodekaéderek, jobb + és —, bal + és —.

A jobb és bal tetraéderes pentagondodekaéder egymásnak tükörképe. Mindegyiknek van egy + és egy — alakja.

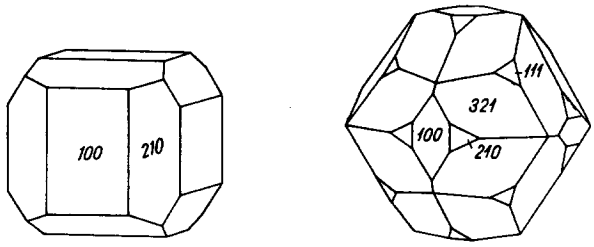
Az osztály a szabályos rendszer negyedes (tetartoéderes) enantiomorf osztálya. Itt kristályosodnak a kobaltin CoAsS, ullmannit NiSbS, gersdorffit NiAsS kristályai.

29. Diakiszdodekaéderes osztály. A kristálytani tengelyek digírek, négy (inverziós) hexagiroid, ezenkívül három, a kocka lapjaival párhuzamosan futó főszimmetriasík és szimmetriaközpont van. Csak a (*hk0*)- és a (*hkl*)-formák felesek, a többi forma teljes lapszámú. Az osztály névadó formáját, a diakiszdodekaédert 24 trapéz alakú lap határolja.

Az osztály hét kristályformája:

(100) a hexaéder,
(110) a rombdodekaéder,
(111) az oktaéder,
(*hk*0) pentagondodekaéder, + és —,
(*hkk*) deltoidikozitetraéderek,
(*hhl*) triakiszoktaéderek,
(*hkl*) diakiszdodekaéderek vagy diploéderek, + és —.

Az osztály a szabályos rendszer feles paramorf osztálya. Itt kristályosodik az egyik leggyakoribb ásvány, a pirit FeS_2 *(104. ábra)*.



104 a, b ábra. Piritkristályok

30. Pentagonikozitetraéderes vagy giroéderes osztály. A három kristálytani tengely tetragír, ezenkívül van négy trigír és a hat digír. A digírek a kristálytani tengelyek által bezárt szögeket felezik. Nincsen szimmetriasík és szimmetriaközpont.

Minden forma teljes lapszámú, kivéve a (*hkl*)-formát. Ennek feles formája ebben az osztályban a 24 szabálytalan ötszöggel határolt giroéder vagy pentagonikozitetraéder.

Az osztály hét kristályformája:

(100) a hexaéder,
(110) a rombdodekaéder,
(111) az oktaéder,
(*hk*0) tetrakiszhexaéderek,
(*hhl*) triakiszoktaéderek,
(*hkk*) deltoidikozitetraéderek,
(*hkl*) pentagonikozitetraéderek vagy giroéderek, jobb és bal.

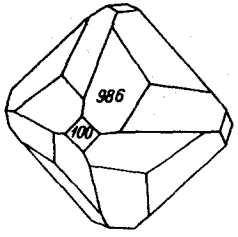
Ez az osztály a szabályos rendszer feles enantiomorf osztálya. A régebben ebbe az osztályba sorolt kuprit Cu_2O *(105. ábra)* belső szerkezete alapján a holoéderes osztályba tartozik. Talán itt kristályosodik a szalmiák.

31. Hexakisztetraéderes osztály. A kristálytani tengelyek inverziós tetragiroidok. Ezenkívül négy trigír és hat, a rombtizenkettős lapjaival párhuzamosan futó mellékszimmetriasík van. Felesek mindazok a formák, melyek három tengelyt metszenek. Az osztály névadó formáját, a hexakisztetraédert 24 általános háromszög határolja, minden tetraéderlap helyén 6—6.

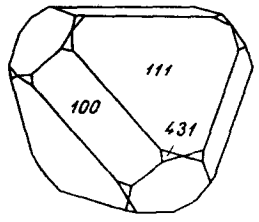
Az osztály hét kristályformája:

(100) a hexaéder,
(110) a rombdodekaéder,
(111) a tetraéder, + és —,
(*hk*0) tetrakiszhexaéderek,
(*hkk*) triakisztetraéderek, + és —,
(*hhl*) deltoiddodekaéderek, + és —,
(*hkl*) hexakisztetraéderek, + és —.

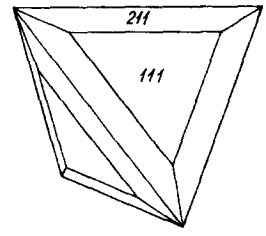
Az osztály a szabályos rendszer feles hemimorf osztálya. Itt kristályosodik a szfalerit ZnS *(106. ábra)*, a tetraedrit Cu_3SbS_3 *(107. ábra)*.



105. ábra.
Kupritkristály



106. ábra.
Szfalerit kristály



107. ábra.
Tetraedrit kristály

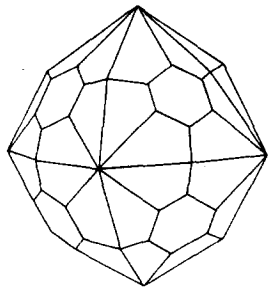
32. Hexakiszoktaéderes osztály. A szabályos rendszer holoéderes osztálya. Az ebbe az osztályba tartozó kristályok mutatják azt a legmagasabb szimmetriát, melyet síklapokkal határolt testek egyáltalában elérhetnek.

A kristálytani tengelyek tetragírek, megvan a négy inverziós hexagiroid, a hat digír. Három, a kocka lapjaival párhuzamos fő-, és hat, a rombtizenkettős lapjaival párhuzamos mellék-szimmetriasík, továbbá szimmetriacentrum van.

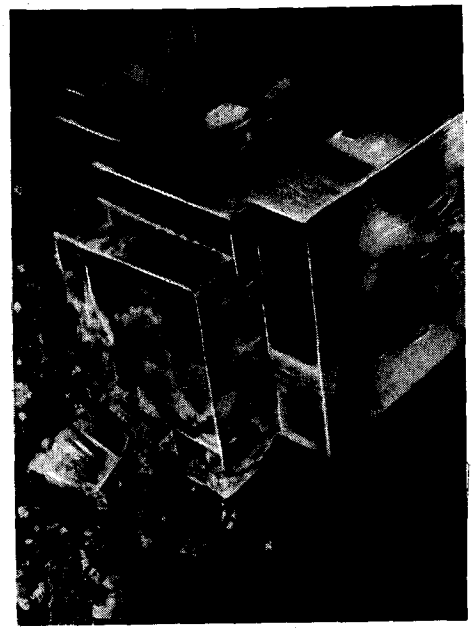
Az osztály hét kristályformája:

(100) a hexaéder,
(110) a rombdodekaéder,
(111) az oktaéder,
(*hk*0) tetrakiszhexaéderek,
(*hkk*) deltoidikozitetraéderek,
(*hhl*) triakiszoktaéderek,
(*hkl*) hexakiszoktaéderek.

Mint minden rendszerben, a szabályosban is a holoéderes osztályban kristályosodik a legtöbb ásvány: az arany, ezüst, réz, platina, gyémánt *(108. ábra)*. Az ércek közül a galenit PbS, az α-argentit Ag_2S, a magnetit $FeO \cdot Fe_2O_3$, a gyakoribb nemérces ásványok közül a kősó NaCl *(109. ábra)*, a fluorit CaF_2, a spinell $MgO \cdot Al_2O_3$, a gránátcsalád *(110. ábra)*.



108. ábra. Gyémántkristály

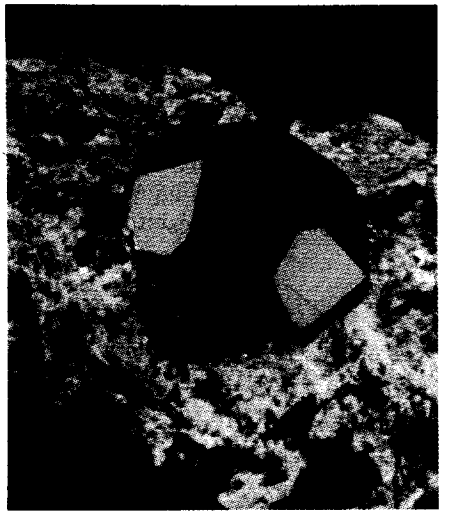


109. ábra. Kősókristály

A szabályos rendszer térrácsában az azonos tömegpontok elhelyezkedése, egymástól való távolsága a tér három irányában megegyező. Az ebbe a rend-

szerbe tartozó kristályok tehát egyes fizikai sajátságaikban izotropok, s lapdúsabb kristályaik alakja megközelíti a gömbalakot.

Láttuk, hogy egyes kristályformák egy-egy rendszernek a holoéderes, hemiéderes, sőt esetleg tetartoéderes osztályában is változatlanul szerepelnek. A kockát és a rombtizenkettest megtaláljuk a szabályos rendszernek mind az öt osztályában. Az elsőrendű romboéderrel találkozunk a trigonális trapezoéderes, romboéderes és a ditrigonális szkalenoéderes osztályban stb.



110. ábra. Gránátkristály

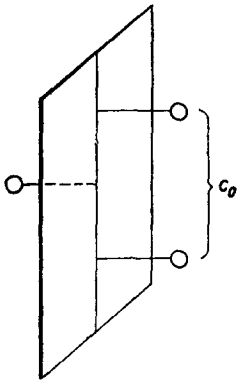
Geometriailag egy és ugyanazon kristályformának a rendszer magasabb és alacsonyabb szimmetriaosztályában szereplő alakja között nincsen különbség. Rögtön szembetűnik azonban az alacsonyabb szimmetria, ha az említett kristályformák egy jellegzetesen kisebb szimmetriájú kristályformával alkotnak kombinációt, pl. a kocka az ötszögtizenkettőssel vagy a tetraéderrel.

Egyazon rendszer több osztályában megjelenő, tehát több osztály geometriai szimmetriájának megfelelő, mindig kis lapszámú kristályformáknak a belső szerkezet által meghatározott szimmetriája sokszor alacsonyabb, mint a geometriai szimmetriája.

Ezt a belső szerkezet által meghatározott finomabb szimmetriát mutathatjuk ki étetés (l. 235. oldal), illetőleg röntgenvizsgálat útján.

5. BELSŐ SZIMMETRIAELEMEK, TÉRCSOPORTOK

A kristályok külső alakján lehetséges és látható szimmetriát a 32 kristályosztály (pontcsoport) írja le. A kristályok atomjainak kölcsönös helyzetét tekintve a belső szerkezetben még transzláció is fellép, mely, a tömegpontokat méretüknek megfelelő nagyságrendű távolsággal elsiklatva, végtelen sokszor megismétlődhet. Az eddig tárgyalt fedési műveletek a transzlációval kombinálódhatnak, és e kombinációkból vezette le F. S. FEDOROV (1890) orosz mineralógus, valamint tőle függetlenül és majdnem egyidőben a német A. M. SCHOENFLIES (1891) a térrácsban lehetséges 230 tércsoportot.



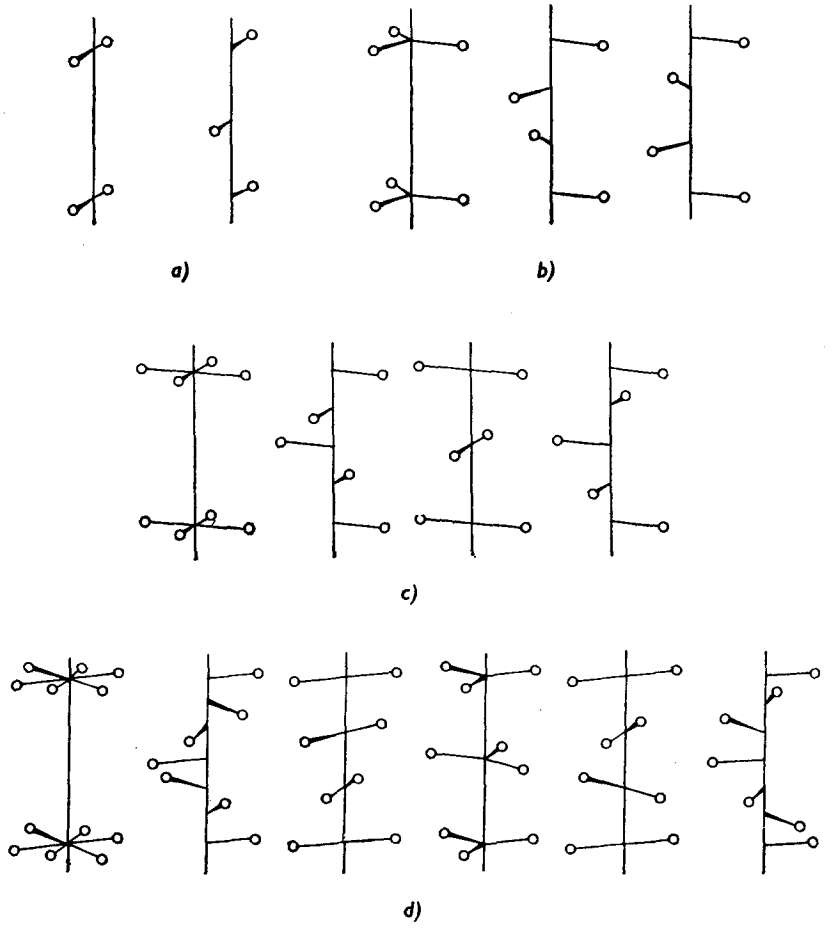
111. ábra.
Siklatásos tükörsík

Belső szimmetriaelemek a siklatásos tükörsík (csúszósík) és a csavartengely (helikogír). Minthogy a transzláció Ångström nagyságrendű, a siklatásos tükörsík és a helikogír a kristály külső alakján nem érzékelhető, csak a kristály belső szerkezetében ismerhető fel.

Szimmetriasík esetében a tömegpont egyszerű tükröztetéssel hozható tükörképi helyzetbe. Ha a tükröztetést transzlációval kombináljuk, s a tömegpontot fél rácsállandó távolságra siklatva tükröztetjük, akkor összetett belső szimmetriaelemet, a *siklatásos tükörsík*ot kapjuk *(111. ábra)*.

Ha a transzlációt egyidejűleg forgatással kombináljuk, e fedési művelet által újabb belső szimmetriaelemhez jutunk, a *helikogír*hez. Ez lehet 2-, 3-, 4-, 6-értékű. A helikogír teljes körülforgatása közben a tömegpontot a helikodigír a rácsállandó 0 és $^1/_2$, a helikotrigír 0, $^1/_3$ és $^2/_3$, a helikotetragír 0, $^1/_4$, $^2/_4$, $^3/_4$, a helikohexagír 0, $^1/_6$, $^2/_6$, $^3/_6$, $^4/_6$, $^5/_6$, részével tolja el a tengely mentén. A helikodigír, a helikotrigír, a helikotetragír és a helikohexagír lehet jobbra- és balra forgató, ezek egymásnak enantiomorf párjai *(112. ábra)*.

Láttuk, hogy a kristály külső alakja és belső szerkezete között a legszorosabb összefüggés áll fenn. Mivel a kristály minden sajátsága belső szerkezetének függvénye, a kristály külső alakjának szimmetriaviszonyai meg kell, hogy egyezzenek a kristály belső szerkezetének szimmetriaviszonyaival. Ez az egyezés azonban a kristály külső alakján nem mindig mutatkozik meg a maga teljességében, mert a külső és belső szimmetria között jelentős különbség van: a belső szerkezet szempontjából a transzláció fedési művelet, azonban a transzlációs értékek rendkívül kicsinyek (10^{-8} cm nagyságrendűek), és ezért a szimmetriaművelet a kristály külső alakján nem érvényesülhet. Mint már említettük, ha a belső szimmetriaelemeket (siklatásos tükörsík, helikogír) külsőkkel kombináljuk, az egyszerű elemi testekből 230 tércsoportot hozhatunk létre, mint ezt már a múlt században FEDOROV kimutatta.



112. ábra. Heliko-di- *(a)*, -tri- *(b)*, -tetra- *(c)* és -hexagír *(d)*

A tércsoportokat jelölhetjük SCHOENFLIES vagy MAUGUIN—HERMANN javaslata alapján, illetve ez utóbbi jelzés leegyszerűsítése révén az ún. internacionális jellel.

A 230 tércsoport jelölésére SCHOENFLIES a szimmetriaosztály jeléhez felső indexként még egy számot tesz, mely mutatja, hogy az illető szimmetriaosztályon belül hányadik tércsoporttal van dolgunk. Pl. D_{2h} a rombos dipiramisos osztály SCHOENFLIES-jele (lásd 92. old). Ezen az osztályon belül a negyedik tércsoport D_{2h}^{4}.

MAUGUIN és HERMANN a tércsoportokat általában négyjelű szimbólummal jelöli.

Az első helyen álló szimbólum a cella primitívségére, típusára utal.

P az egyszer primitív rácsot,
A, *B*, *C* lapon centrált kétszer primitív rácsot,
I a tércentrált kétszer primitív rácsot,
R a romboéderes rácsot,
H hexagonális rácsot,
F a minden lapon centrált négyszer primitív rácsot jelenti.

A következő három helyen a legmagasabb értékű főgír, majd az erre rendszerint merőleges mellékgír (giroid), végül az esetleges közbülső helyzetű gírek, illetve giroidok jelei állnak. A gíreket számmal, a giroidokat fent mínusszal ($\bar{3}$, $\bar{4}$), a helikogíreket jobb alsó indexszel (4_2, 6_3) jelölik.

A tükörsíkok jelzésmódja a következő, feltüntetve a siklatás irányát ill. mértékét is:

m	közönséges tükörsík,	
n	siklatásos tükörsík,	csúcstól centrumba
a	siklatásos tükörsík,	*a*/2 távolságra
b	siklatásos tükörsík,	*b*/2 távolságra
c	siklatásos tükörsík,	*c*/2 távolságra
d	siklatásos tükörsík,	1/4-átló távolságra.

A következő (2.) táblázatban összefoglaljuk a 32 kristályosztályon belül lehetséges tércsoportok különböző jelölésmódjait.

2. táblázat

Rendszer, osztály	*Schoenflies*-jel	*Mauguin—Hermann*-jel	Internacionális jel
Triklin rendszer			
Pedionos osztály	C_1^1	$P1$	$P1$
Véglapos osztály	C_i^1	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Monoklin rendszer			
Szfenoidos osztály	C_2^1	$P2$	$P2$
	C_2^2	$P2_1$	$P2_1$
	C_2^3	$C2$	$C2$
Dómás osztály	C_s^1	Pm	Pm
	C_s^2	Pc	Pc
	C_s^3	Cm	Cm
	C_s^4	Cc	Cc
Prizmás osztály	C_{2h}^1	$P2/m$	$P2/m$
	C_{2h}^2	$P2_1/m$	$P2_1/m$
	C_{2h}^3	$C2/m$	$C2/m$
	C_{2h}^4	$P2/c$	$P2/c$
	C_{2h}^5	$P2_1/c$	$P2_1/c$
	C_{2h}^6	$C2/c$	$C2/c$
Rombos rendszer			
Diszfenoidos osztály	D_2^1	$P222$	$P222$
	D_2^2	$P222_1$	$P222_1$
	D_2^3	$P2_12_12$	$P2_12_12$
	D_2^4	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
	D_2^5	$C222_1$	$C222_1$
	D_2^6	$C222$	$C222$
	D_2^7	$F222$	$F222$
	D_2^8	$I222$	$I222$
	D_2^9	$I2_12_12_1$	$I2_12_12_1$
Piramisos osztály	C_{2v}^1	$Pmm2$	$Pmm2$
	C_{2v}^2	$Pmc2_1$	$Pmc2_1$
	C_{2v}^3	$Pcc2$	$Pcc2$
	C_{2v}^4	$Pma2$	$Pma2$
	C_{2v}^5	$Pca2_1$	$Pca2_1$
	C_{2v}^6	$Pnc2$	$Pnc2$
	C_{2v}^7	$Pmn2_1$	$Pmn2_1$
	C_{2v}^8	$Pba2$	$Pba2$
	C_{2v}^9	$Pna2_1$	$Pna2_1$
	C_{2v}^{10}	$Pnn2$	$Pnn2$
	C_{2v}^{11}	$Cmm2$	$Cmm2$
	C_{2v}^{12}	$Cmc2_1$	$Cmc2_1$
	C_{2v}^{13}	$Ccc2$	$Ccc2$
	C_{2v}^{14}	$Amm2$	$Amm2$

2. táblázat folytatása

Rendszer, osztály	*Schoenflies*-jel	*Mauguin—Hermann*-jel	Internacionális jel
	C_{2v}^{15}	*Abm*2	*Abm*2
	C_{2v}^{16}	*Ama*2	*Ama*2
	C_{2v}^{17}	*Aba*2	*Aba*2
	C_{2v}^{18}	*Fmm*2	*Fmm*2
	C_{2v}^{19}	*Fdd*2	*Fdd*2
	C_{2v}^{20}	*Imm*2	*Imm*2
	C_{2v}^{21}	*Iba*2	*Iba*2
	C_{2v}^{22}	*Ima*2	*Ima*2
Dipiramisos osztály	D_{2h}^{1}	*P* 2/*m* 2/*m* 2/*m*	*Pmmm*
	D_{2h}^{2}	*P* 2/*n* 2/*n* 2/*n*	*Pnnn*
	D_{2h}^{3}	*P* 2/*c* 2/*c* 2/*m*	*Pccm*
	D_{2h}^{4}	*P* 2/*b* 2/*a* 2/*n*	*Pban*
	D_{2h}^{5}	*P* 2_1/*m* 2/*m* 2/*a*	*Pmma*
	D_{2h}^{6}	*P* 2/*n* 2_1/*n* 2/*a*	*Pnna*
	D_{2h}^{7}	*P* 2/*m* 2/*n* 2_1/*a*	*Pmna*
	D_{2h}^{8}	*P* 2_1/*c* 2/*c* 2/*a*	*Pcca*
	D_{2h}^{9}	*P* 2_1/*b* 2_1/*a* 2/*m*	*Pbam*
	D_{2h}^{10}	*P* 2_1/*c* 2_1/*c* 2/*n*	*Pccn*
	D_{2h}^{11}	*P* 2/*b* 2_1/*c* 2_1/*m*	*Pbcm*
	D_{2h}^{12}	*P* 2_1/*n* 2_1/*n* 2/*m*	*Pnnm*
	D_{2h}^{13}	*P* 2_1/*m* 2_1/*m* 2/*n*	*Pmmn*
	D_{2h}^{14}	*P* 2_1/*b* 2/*c* 2_1/*n*	*Pbcn*
	D_{2h}^{15}	*P* 2_1/*b* 2_1/*c* 2_1/*a*	*Pbca*
	D_{2h}^{16}	*P* 2_1/*n* 2_1/*m* 2_1/*a*	*Pnma*
	D_{2h}^{17}	*C* 2/*m* 2/*c* 2_1/*m*	*Cmcm*
	D_{2h}^{18}	*C* 2/*m* 2/*c* 2_1/*a*	*Cmca*
	D_{2h}^{19}	*C* 2/*m* 2/*m* 2/*m*	*Cmmm*
	D_{2h}^{20}	*C* 2/*c* 2/*c* 2/*m*	*Cccm*
	D_{2h}^{21}	*C* 2/*m* 2/*m* 2/*a*	*Cmma*
	D_{2h}^{22}	*C* 2/*c* 2/*c* 2/*a*	*Ccca*
	D_{2h}^{23}	*F* 2/*m* 2/*m* 2/*m*	*Fmmm*
	D_{2h}^{24}	*F* 2/*d* 2/*d* 2/*d*	*Fddd*
	D_{2h}^{25}	*I* 2/*m* 2/*m* 2/*m*	*Immm*
	D_{2h}^{26}	*I* 2/*b* 2/*a* 2/*m*	*Ibam*
	D_{2h}^{27}	*I* 2/*b* 2/*c* 2/*a*	*Ibca*
	D_{2h}^{28}	*I* 2/*m* 2/*m* 2/*a*	*Imma*
Tetragonális rendszer			
Piramisos osztály	C_4^1	*P*4	*P*4
	C_4^2	$P4_1$	$P4_1$
	C_4^3	$P4_2$	$P4_2$
	C_4^4	$P4_3$	$P4_3$
	C_4^5	*I*4	*I*4
	C_4^6	$I4_1$	$I4_1$

2. táblázat folytatása

Rendszer, osztály	*Schoenflies*-jel	*Mauguin—Hermann*-jel	Internacionális jel
Diszfenoidos osztály	S_4^1	$P\bar{4}$	$P\bar{4}$
	S_4^2	$I\bar{4}$	$I\bar{4}$
Dipiramisos osztály	C_{4h}^1	$P4/m$	$P4/m$
	C_{4h}^2	$P4_2/m$	$P4_2/m$
	C_{4h}^3	$P4/n$	$P4/n$
	C_{4h}^4	$P4_2/n$	$P4_2/n$
	C_{4h}^5	$I4/m$	$I4/m$
	C_{4h}^6	$I4_1/a$	$I4_1/a$
Trapezoéderes osztály	D_4^1	$P422$	$P422$
	D_4^2	$P42_12$	$P42_12$
	D_4^3	$P4_122$	$P4_122$
	D_4^4	$P4_12_12$	$P4_12_12$
	D_4^5	$P4_222$	$P4_222$
	D_4^6	$P4_22_12$	$P4_22_12$
	D_4^7	$P4_322$	$P4_322$
	D_4^8	$P4_32_12$	$P4_32_12$
	D_4^9	$I422$	$I422$
	D_4^{10}	$I4_122$	$I4_122$
Ditetragonális piramisos osztály	C_{4v}^1	$P4mm$	$P4mm$
	C_{4v}^2	$P4bm$	$P4bm$
	C_{4v}^3	$P4_2cm$	$P4_2cm$
	C_{4v}^4	$P4_2nm$	$P4_2nm$
	C_{4v}^5	$P4cc$	$P4cc$
	C_{4v}^6	$P4nc$	$P4nc$
	C_{4v}^7	$P4_2mc$	$P4_2mc$
	C_{4v}^8	$P4_2bc$	$P4_2bc$
	C_{4v}^9	$I4mm$	$I4mm$
	C_{4v}^{10}	$I4cm$	$I4cm$
	C_{4v}^{11}	$I4_1md$	$I4_1md$
	C_{4v}^{12}	$I4_1cd$	$I4_1cd$
Szkalenoéderes osztály	D_{2d}^1	$P\bar{4}2m$	$P\bar{4}2m$
	D_{2d}^2	$P\bar{4}2c$	$P\bar{4}2c$
	D_{2d}^3	$P\bar{4}2_1m$	$P\bar{4}2_1m$
	D_{2d}^4	$P\bar{4}2_1c$	$P\bar{4}2_1c$
	D_{2d}^5	$P\bar{4}m2$	$P\bar{4}m2$
	D_{2d}^6	$P\bar{4}c2$	$P\bar{4}c2$
	D_{2d}^7	$P\bar{4}b2$	$P\bar{4}b2$
	D_{2d}^8	$P\bar{4}n2$	$P\bar{4}n2$
	D_{2d}^9	$I\bar{4}m2$	$I\bar{4}m2$
	D_{2d}^{10}	$I\bar{4}c2$	$I\bar{4}c2$
	D_{2d}^{11}	$I\bar{4}2m$	$I\bar{4}2m$
	D_{2d}^{12}	$I\bar{4}2d$	$I\bar{4}2d$

2. táblázat folytatása

Rendszer, osztály	*Schoenflies*-jel	*Mauguin—Hermann*-jel	Internacionális jel
Ditetragonális dipiramisos osztály	D_{4h}^{1}	$P4/m\ 2/m\ 2/m$	$P4/mmm$
	D_{4h}^{2}	$P4/m\ 2/c\ 2/c$	$P4/mcc$
	D_{4h}^{3}	$P4/n\ 2/b\ 2/m$	$P4/nbm$
	D_{4h}^{4}	$P4/n\ 2/n\ 2/c$	$P4/nnc$
	D_{4h}^{5}	$P4/m\ 2_1/b\ 2/m$	$P4/mbm$
	D_{4h}^{6}	$P4/m\ 2_1/n\ 2/c$	$P4/mnc$
	D_{4h}^{7}	$P4/n\ 2_1/m\ 2/m$	$P4/nmm$
	D_{4h}^{8}	$P4/n\ 2_1/c\ 2/c$	$P4/ncc$
	D_{4h}^{9}	$P4_2/m\ 2/m\ 2/c$	$P4_2/mmc$
	D_{4h}^{10}	$P4_2/m\ 2/c\ 2/m$	$P4_2/mcm$
	D_{4h}^{11}	$P4_2/n\ 2/b\ 2/c$	$P4_2/nbc$
	D_{4h}^{12}	$P4_2/n\ 2/n\ 2/m$	$P4_2/nnm$
	D_{4h}^{13}	$P4_2/m\ 2_1/b\ 2/c$	$P4_2/mbc$
	D_{4h}^{14}	$P4_2/m\ 2_1/n\ 2/m$	$P4_2/mnm$
	D_{4h}^{15}	$P4_2/n\ 2_1/m\ 2/c$	$P4_2/nmc$
	D_{4h}^{16}	$P4_2/n\ 2_1/c\ 2/m$	$P4_2/ncm$
	D_{4h}^{17}	$I\ 4/m\ 2/m\ 2/m$	$I4/mmm$
	D_{4h}^{18}	$I\ 4/m\ 2/c\ 2/m$	$I4/mcm$
	D_{4h}^{19}	$I\ 4_1/a\ 2/m\ 2/d$	$I4_1/amd$
	D_{4h}^{20}	$I\ 4_1/a\ 2/c\ 2/d$	$I4_1/acd$
Trigonális rendszer			
Piramisos osztály	C_3^1	$P3$	$P3$
	C_3^2	$P3_1$	$P3_1$
	C_3^3	$P3_2$	$P3_2$
	C_3^4	$R3$	$R3$
Trigonális romboéderes osztály	C_{3i}^1	$P\bar{3}$	$P\bar{3}$
	C_{3i}^2	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$
Trigonális trapezoéderes osztály	D_3^1	$P312$	$P312$
	D_3^2	$P321$	$P321$
	D_3^3	$P3_112$	$P3_112$
	D_3^4	$P3_121$	$P3_121$
	D_3^5	$P3_212$	$P3_212$
	D_3^6	$P3_221$	$P3_221$
	D_3^7	$R32$	$R32$
Ditrigonális piramisos osztály	C_{3v}^1	$P3m1$	$P3m1$
	C_{3v}^2	$P31m$	$P31m$
	C_{3v}^3	$P3c1$	$P3c1$
	C_{3v}^4	$P31c$	$P31c$
	C_{3v}^5	$R3m$	$R3m$
	C_{3v}^6	$R3c$	$R3c$

2. táblázat folytatása

Rendszer, osztály	*Schoenflies*-jel	*Mauguin—Hermann*-jel	Internacionális jel
Ditrigonális szkalenoéderes osztály	D^1_{3d}	$P\bar{3}12/m$	$P\bar{3}1m$
	D^2_{3d}	$P\bar{3}12/c$	$P\bar{3}1c$
	D^3_{3d}	$P\bar{3}2/m1$	$P\bar{3}m1$
	D^4_{3d}	$P\bar{3}2/c1$	$P\bar{3}c1$
	D^5_{3d}	$R\bar{3}2/m$	$R\bar{3}m$
	D^6_{3d}	$R\bar{3}2/c$	$R\bar{3}c$
Hexagonális rendszer			
Hexagonális piramisos osztály	C^1_6	$P6$	$P6$
	C^2_6	$P6_1$	$P6_1$
	C^3_6	$P6_5$	$P6_5$
	C^4_6	$P6_2$	$P6_2$
	C^5_6	$P6_4$	$P6_4$
	C^6_6	$P6_3$	$P6_3$
Trigonális dipiramisos osztály	C^1_{3h}	$P\bar{6}$	$P\bar{6}$
Hexagonális dipiramisos osztály	C^1_{6h}	$P6/m$	$P6/m$
	C^2_{6h}	$P6_3/m$	$P6_3/m$
Hexagonális trapezoéderes osztály	D^1_6	$P622$	$P622$
	D^2_6	$P6_122$	$P6_122$
	D^3_6	$P6_522$	$P6_522$
	D^4_6	$P6_222$	$P6_222$
	D^5_6	$P6_422$	$P6_422$
	D^6_6	$P6_322$	$P6_322$
Dihexagonális piramisos osztály	C^1_{6v}	$P6mm$	$P6mm$
	C^2_{6v}	$P6cc$	$P6_3cc$
	C^3_{6v}	$P6_3cm$	$P6_3cm$
	C^4_{6v}	$P6_3mc$	$P6mc$
Ditrigonális dipiramisos osztály	D^1_{3h}	$P\bar{6}m2$	$P\bar{6}m2$
	D^2_{3h}	$P\bar{6}c2$	$P\bar{6}c2$
	D^3_{3h}	$P\bar{6}2m$	$P\bar{6}2m$
	D^4_{3h}	$P\bar{6}2c$	$P\bar{6}2c$
Dihexagonális dipiramisos osztály	D^1_{6h}	$P6/m\ 2/m\ 2/m$	$P6/mmm$
	D^2_{6h}	$P6/m\ 2/c\ 2/c$	$P6/mcc$
	D^3_{6h}	$P6_3/m\ 2/c\ 2/m$	$P6_3/mcm$
	D^4_{6h}	$P6_3/m\ 2/m\ 2/c$	$P6_3/mmc$

2. táblázat folytatása

Rendszer, osztály	*Schoenflies*-jel	*Mauguin—Hermann*-jel	Internacionális jel
Szabályos (tesszerális) rendszer			
Tetraéderes pentagondodekaéderes osztály	T^1	$P23$	$P23$
	T^2	$F23$	$F23$
	T^3	$I23$	$I23$
	T^4	$P2_13$	$P2_13$
	T^5	$I2_13$	$I2_13$
Diakiszdodekaéderes osztály	T_h^1	$P2/m\bar{3}$	$Pm3$
	T_h^2	$P2/n\bar{3}$	$Pn3$
	T_h^3	$F2/m\bar{3}$	$Fm3$
	T_h^4	$F2/d\bar{3}$	$Fd3$
	T_h^5	$I2/m\bar{3}$	$Im3$
	T_h^6	$P2_1/a\bar{3}$	$Pa3$
	T_h^7	$I2/a\bar{3}$	$Ia3$
Pentagondodekaéderes osztály	O^1	$P432$	$P432$
	O^2	$P4_232$	$P4_232$
	O^3	$F432$	$F432$
	O^4	$F4_132$	$F4_132$
	O^5	$I432$	$I432$
	O^6	$P4_332$	$P4_332$
	O^7	$P4_132$	$P4_132$
	O^8	$I4_132$	$I4_132$
Hexakisztetraéderes osztály	T_d^1	$P\bar{4}3m$	$P\bar{4}3m$
	T_d^2	$F\bar{4}3m$	$F\bar{4}3m$
	T_d^3	$I\bar{4}3m$	$I\bar{4}3m$
	T_d^4	$P\bar{4}3n$	$P\bar{4}3n$
	T_d^5	$F\bar{4}3c$	$F\bar{4}3c$
	T_d^6	$I\bar{4}3d$	$I\bar{4}3d$
Hexakiszoktaéderes osztály	O_h^1	$P4/m\ \bar{3}\ 2/m$	$Pm3m$
	O_h^2	$P4/n\ \bar{3}\ 2/n$	$Pn3n$
	O_h^3	$P4_2/m\ \bar{3}\ 2/n$	$Pm3n$
	O_h^4	$P4_2/n\ \bar{3}\ 2/m$	$Pn3m$
	O_h^5	$F4/m\ \bar{3}\ 2/m$	$Fm3m$
	O_h^6	$F4/m\ \bar{3}\ 2/c$	$Fm3c$
	O_h^7	$F4_1/d\ \bar{3}\ 2/m$	$Fd3m$
	O_h^8	$F4_1/d\ \bar{3}\ 2/c$	$Fd3c$
	O_h^9	$I4/m\ \bar{3}\ 2/m$	$Im3m$
	O_h^{10}	$I4_1/a\ \bar{3}\ 2/d$	$Ia3d$

6. KRISTÁLYOK SZABÁLYOS ÖSSZENÖVÉSE

(Párhuzamos összenövés, ikerkristályok)

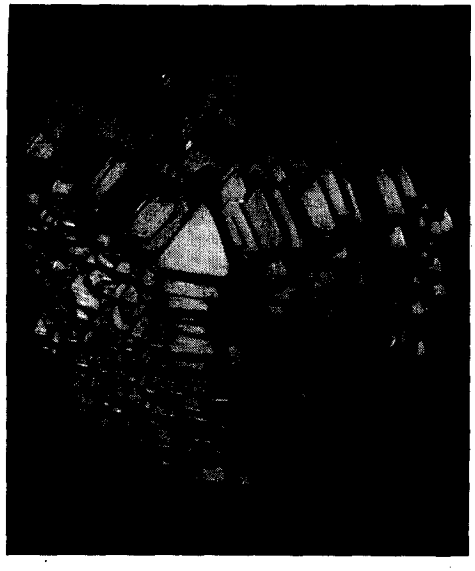
A kristályok a természetben általában csoportokká összenőve fordulnak elő. A rendkívül változatos alkotású kristálycsoportok egyes kristályai között rendszerint semmi törvényszerű geometriai összefüggést nem fedezhetünk fel, az összenövés szabálytalan. Gyakran előfordul azonban az az eset is, hogy egy és ugyanazon ásvány két vagy több kristályegyéne bizonyos meghatározott szabályszerűséggel illeszkedik össze. Ilyenkor *szabályos összenövésről* beszélünk. A szabályos összenövésnek két esetét különböztethetjük meg:

1. a párhuzamos összenövést és 2. az ikerösszenövést.

1. *Párhuzamos összenövés* esetén egy ásványnak két vagy több kristálya teljesen azonos helyzetben nő össze, úgy, hogy az egyenértékű lapok és élek egymással párhuzamosak. Ha tehát fénysugarat bocsátunk a kristálycsoportra, az egyenértékű lapok egyszerre csillannak be. Párhuzamosan összenőtt kristálycsoporton az egyes kristályokon soha nem található, de a szabályos összenövés révén keletkezett kristálycsoportokra annyira jellemző beugró szögeket észlelhetjük *(113. ábra)*.

Ha a párhuzamosan összenőtt kristályegyének mindegyike csak igen vékony, úgy jelenlétüket a kristálycsoporton csak finom rovátkák vagy még finomabb rostozás jelzi.

A párhuzamos összenövés egyik esete az irányított (orientált) összenövés. Különösen nagy kristályosodási készséggel bíró ásványokon (kvarc, kalcit, barit stb.) fordul elő, hogy az idősebb kristályra, amelynek növekedése valamilyen okból abbamaradt, vele teljesen azonos orientációban ugyanazon ásványnak fiatalabb, lapokban rendszerint gazdagabb kristálya telepszik. Híres szépek az orientáltan továbbnőtt kvarc (jogar-kvarc) *(114. ábra)*, kalcit *(115. ábra)*, baritkristályok.



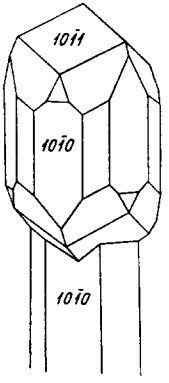
113. ábra.
Timsókristályok párhuzamos összenövése

2. *Ikerösszenövés* esetén ugyanazon ásvány két vagy több kristálya meghatározott törvényszerűség szerint nő össze olyanképpen, hogy a kristályok egymással szimmetrikus helyzetbe kerülnek. Ha az ikerkristály egyik egyedét a másikból egy lehetséges kristálylap szerinti tükröztetéssel vezethetjük le, akkor az ikerösszenövés *ikersík szerinti*. Ha az ikerösszenövés egy zónatengely körüli 180°-os elforgatással jön

létre, akkor az összenövés *ikertengely szerinti*. Az ikersík mindig alacsony indexű forma, az ikertengely egyszerű szimbólumú zónatengely. Szimmetriasík nem lehet ikersík, mert szimmetriasík szerinti tükröztetés nem ikerösszenövést, hanem párhuzamos összenövést eredményez. Páros értékű ikertengely ugyanezen ok miatt nem lehet ikertengely.



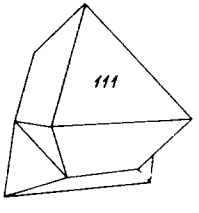
114. ábra.
Jogarkvarc



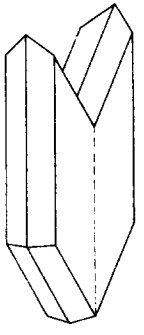
115. ábra. Orientáltan továbbnőtt kalcitkristály

Ha megadjuk a síkot vagy a tengelyt, amely szerint az ikerösszenövés történt, meghatároztuk az illető ásványra jellemző ikertörvényt. Pl. a gyémánt kristályai gyakran alkotnak ún. spinelltörvény szerinti ikreket *(116. ábra)*. Ikersík az (111) lap, ikertengely az erre merőleges trigír.

A gipsz ismert fecskefark alakú ikerkristályai *(117. ábra)* esetében ikersík az (100) lap, ikertengely az erre merőleges irány. Mint a gyémánt pél-



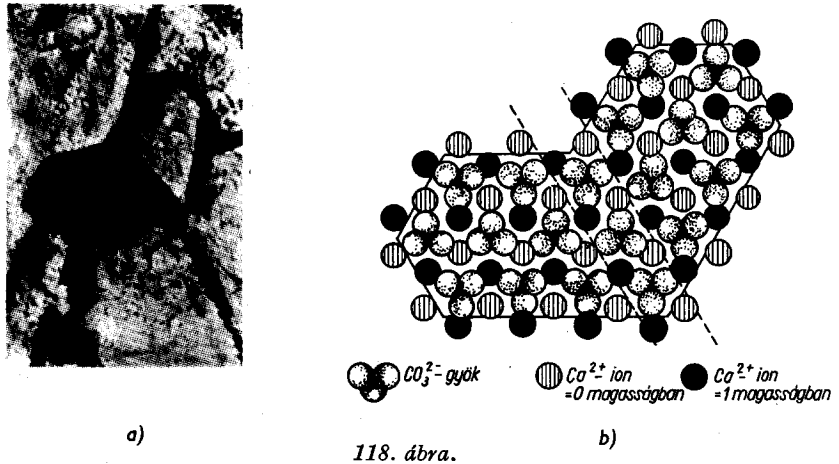
116. ábra. Spinelltörvény szerint mellénőtt iker



117. ábra. Gipsz fecskefark alakú ikerkristálya

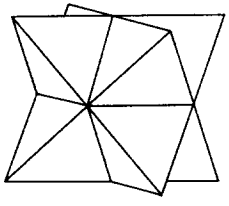
dáján látjuk, a nagyobb szimmetriájú rendszerekben az ikersík és az ikertengely egyaránt racionális szám, szimmetriaközpont nélküli kristályokon ellenben vagy csak az ikersík, vagy csak az ikertengely adható meg racionális indexekkel.

Az ikreket alkotó kristályegyedeknek van legalább egy közös kristálytani síkja, s ez *összenövési lap.* Az ikerkristály térrácsában is kell tehát legalább egy közös rácssíknak lennie *(118. a* és *b ábra).* Az összenövési lap nem mindig esik egybe az ikersíkkal.

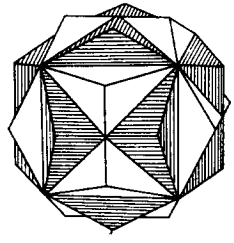


118. ábra.
Aragonit ikerkristály, mellette a kristály térrácsa a közös hálózati síkkal

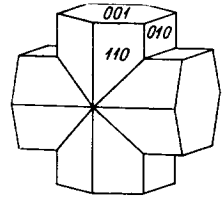
Az ikersík általában egybeesik az összenövési lappal a *mellénőtt* (juxtapozíciós) ikreknél, melyeken az ikeregyének az összenövési lap mentén egymás mellett helyezkednek el. Mellénőtt ikrek pl. az előbb említett spinelltörvény szerintiek, a gipsz fecskefarkú ikre. Ha az ikerkristály kristályegyénei mintegy keresztülhatolnak egymáson, akkor *átnövési* (penetrációs) ikrekről szólunk.



119. ábra. Tetraedrit penetrációs ikerkristálya



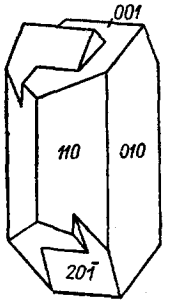
120. ábra. Pirit penetrációs ikerkristálya (vaskeresztiker)



121. ábra. Staurolit penetrációs ikerkristálya

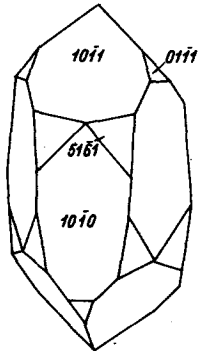
Ilyen pl. a tetraedrit (100) szerinti *(119. ábra),* a pirit (110) szerinti *(120. ábra)* úgynevezett vaskeresztikre, a staurolit (032) szerinti egyenes *(121. ábra)* és (232) szerinti, ferde kereszt alakú átnövési ikerkristálya.

Átnövési ikreknél az ikersík rendszerint nem azonos az összenövési lappal. Pl. az ortoklász annyira gyakori karlsbadi ikerkristályain *(122. ábra)* az ikersík (100), az összenövési lap megközelítőleg erre merőleges, és a (010) lappal párhuzamos. A mellénőtt és átnőtt ikerkristályokon egyaránt megtaláljuk a szabályos összenövésekre jellemző beugró szögeket.

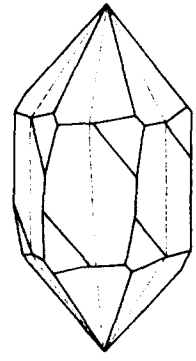


122. ábra. Ortoklász karlsbadi ikerkristálya

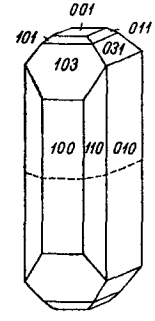
Minden ikerkristály szimmetriája magasabb, mint az illető ásvány egy-egy kristályegyedéé, hiszen az iker szimmetriaelemeihez egy sík szerinti (ikersík) vagy tengely szerinti (ikertengely) szimmetria járul. Legszembetűnőbb a szimmetriaemelkedés a kiegészítési ikreken, amelyeken gyakran a beugró szög is eltűnik. Kiegészítési ikreket különösen a feles osztályokba tartozó kristályok alkotnak, s ezek az ikerkristályok a holoéderes osztály szimmetriáját mutatják. Pl. a trigonális trapezoéderes kvarc brazíliai ikerkristályain *(123. ábra)* egy jobb és egy bal kvarckristály nő össze az $(11\bar{2}0)$ ikerlap szerint; a keletkezett ikerkristály látszólag ditrigonális szkalenoéderes szimmetriát mutat. Ha két balra vagy két jobbra forgató kvarckristály alkot kiegészítési ikret az ún. *dauphinéi ikertörvény* szerint *(124. ábra)*, akkor a *c* tengely az ikertengely, a keletkezett ikerkristály látszólagos szimmetriája hexagonális trapezoéderes lesz. A rombos hemimorf hemimorfitnak $Zn_4(OH)_2Si_2O_7 \cdot H_2O$ a (001) szerinti kiegészítési ikrei *(125. ábra)* a holoéderes osztály szimmetriáját mutatják.



123. ábra. Kvarc brazíliai törvény szerinti ikerkristálya



124. ábra. Kvarc dauphinéi törvény szerinti ikerkristálya



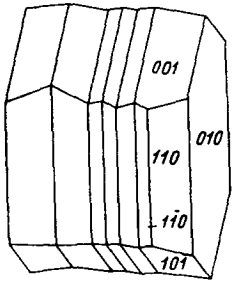
125. ábra. Hemimorfit kiegészítési ikre

Vannak ásványcsoportok, amelyek tagjai kémiai összetétel és belső szerkezet szempontjából is közel egyenlők egymással, mégis eltérő kristályrendszerben kristályosodnak. Pl.

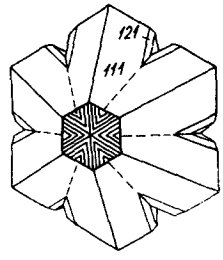
ortoklász	$KAlSi_3O_8$	egyhajlású rendszer
albit	$NaAlSi_3O_8$	háromhajlású rendszer
ensztatit	$Mg_2Si_2O_6$	rombos rendszer
diopszid	$CaMgSi_2O_6$	egyhajlású rendszer

Ilyen esetekben a kisebb szimmetriájú rendszerben kristályosodó anyagon egy olyan lap lép fel ikersíkként, amely a nagyobb szimmetriájú rendszerben mint szimmetriasík szerepel. Így az albiton a (010) ikersík, az ortoklásznál pedig szimmetriasík, a diopszidon az (100) ikersík, míg az ensztatitnál szimmetriasík.

Az ikerkristály nemcsak két, de három, négy, sőt igen nagyszámú kristályegyénből is felépülhet. Ha a többszörös ikrek összenövési síkjai egymással mind párhuzamosak, tehát ha az összenövés ugyanazon forma ugyanazon lapja szerint történik, úgy a többszörösen összetett ikerkristálynak minden páros és minden páratlan kristályegyéne párhuzamos egymással. Az ikresedett kristályegyének száma ez esetben igen nagy lehet, az egyes kristályegyének rendszerint csak vékony lemez alakjában fejlődtek ki. Ilyen *poliszintetikus* ikreket alkot a márványban a legtöbb kalcitszemecske a $(01\bar{1}2)$ szerint; ilyenek a plagioklászföldpátok igen gyakori többszörös ikrei *(126. ábra)*. Ha a többszörös (poliszintetikus) ikrek összenövési lapja ugyanazon kristályformának mindig más



126. ábra.
Albit
többes ikerkristálya

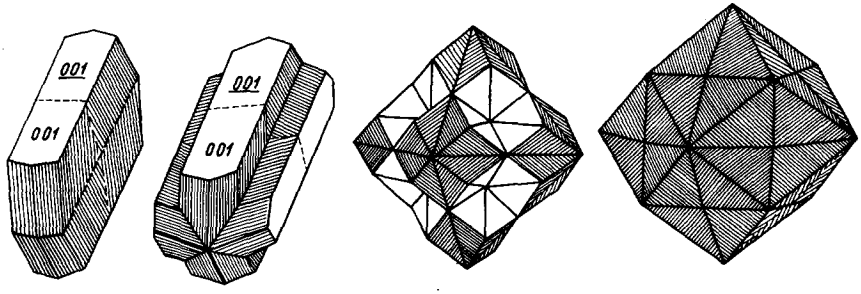


127. ábra. Krizoberill
hatszöges kristályokat utánzó
hármas ikerkristálya

indexű lapja, akkor az ikeregyének nem párhuzamosak egymással, hanem előbb-utóbb bezáruló gyűrűt, *csillagot* alkotnak. Ilyen többszörös ikrek az aragonitnak (110) szerinti, a krizoberillnek (021) szerinti *(127. ábra)*, hatszöges kristályokat utánzó, a rutilnak (101) szerinti gyűrűs, a kassziteritnek (101) szerinti sisak alakú ikrei.

Azokat az ikerkristályokat, amelyeken a kristályegyének többféle ikertörvény szerint nőttek össze, *összetett ikrek*nek nevezzük. A plagioklászföldpátok ikerkristályain gyakran egyszerre lép fel a karlsbadi és az albit-ikertörvény. A mikroklin kristályai az albit- és a periklintörvény szerinti poliszintetikus ikrek.

Az összetett ikrek legszebb példáit a phillipsit *(128. ábra)* és a harmotom nevű zeolitásványok szolgáltatják. Az egyhajlású rendszerben kristályosodó ásványoknak az (110), (010) és (001) formák alkotta, vékony lemezes kombinációi átnövési ikreket képeznek a (001) szerint. Ezek az ikerkristályok már

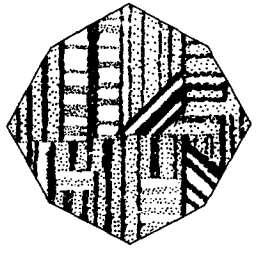


128. ábra. Phillipsit álszimmetriát mutató összetett ikerkristálya

egészen rombos jellegűek. Két ikerkristály egymáson a (011) szerint átnőve, négyes ikret alkot, s ezeknek a négyes ikreknek a külseje már négyzetes. Három négyes iker az (110) szerint átnövési ikret alkot. Az így létrejött tizenkettes ikrek — különösen ha beugró szögeik kitöltődnek — rombtizenkettős alakúak, tehát szabályos külsőt mutatnak. Ikervoltukat azonban elárulja a látszólagos rombtizenkettős lapok rostozottságában megmutatkozó inhomogenitás.

A szimmetriának ikerösszenövés folytán bekövetkezett növekedését *álszimmetriá*nak vagy miméziának nevezzük. Így pl. hemiéderes osztályba tartozó kristályok ikresedés folytán elérik a holoéderes osztály szimmetriáját, vagy alacsonyabb szimmetriájú rendszerbe tartozó ásványok többszörös (aragonit, krizoberill) vagy összetett (phillipsit, harmotom) ikrei magasabb szimmetriájú kristályrendszerek kristályalakjait mutatják.

Nagyobb hőmérsékleten magasabb szimmetriájú rendszerekben kristályosodó ásványok lehűlve — külső alakjuk megtartása mellett — alacsonyabb szimmetriájú kristályrendszerek poliszintetikus ikerkristályaivá alakulnak át. Így pl. a leucit ($KAlSi_2O_6$) 605 C° felett keletkezett szabályos kristályalakja, a leucitoédernek is nevezett deltoidhuszonnégyes, az említett hőfok alá hűlve négyzetes rendszerűvé alakul, és — bár a kristály szabályos alakját megtartja — a négyzetes rendszerbe tartozó kristálylemezkék poliszintetikus halmaza alkotja *(129. ábra)*.



129. ábra. Többes ikerlemezek leucitkristályban

A boracit $Mg_3B_7O_{13}Cl$ 265 C° felett szabályos hexakisztetraéderes, e hőfok alatt a szabályos rendszerű kristályok rombos kristálylemezkék poliszintetikus ikerkristályhalmazává alakulnak át.

A hatszöges trapezoéderes kvarc 573 C° alatt trigonális trapezoéderes kvarccá, a hatszöges holoéderes tridimit 163 C° alatt rombos pszeudohexagonális tridimitté lesz.

Ikresedés által magasabb álszimmetriát csak olyan kristályok érhetnek el, melyek ezt a szimmetriát már magukban is megközelítik. Annak, hogy az anyag kristályai magasabb szimmetria felé törekszenek, az az oka, hogy a magasabb szimmetriájú kristályoknak kisebb a szabadenergiája, tehát stabilisabbak.

Ikerkristályok három úton keletkezhetnek:

1. A leggyakoribb eset az, mikor a kristály már a kristálycsíra kialakulásától kezdve mint ikerkristály fejlődik, már a kristálykezdemény ikresedett. Egyes ásványokra különösen jellemző a gyakori ikerképződés, így pl. a szfalerit, bournonit, kassziterit, rutil, kalcit, aragonit, cerusszit, krizoberill, földpátok, stb. rendkívül gyakran jelennek meg mellé- vagy átnőtt ikerkristályok alakjában.

2. Nyomás hatására keletkezett ikrek. A kristály a nyomás elől ikerképződéssel tér ki, rendszerint finom lemezes poliszintetikus ikrek keletkeznek. Legszebb példái ennek a márvány kalcitkristályai.

3. Átalakulási ikrek. A nagyobb hőmérsékleten magasabb szimmetriájú módosulat a hőmérséklet csökkenésével ikerképződés útján megy át alacsonyabb szimmetriájú módosulatba. Példáit az előbb felsoroltuk.

Az egyes rendszerekben leggyakrabban előforduló ikertörvények:

Szabályos rendszer. Spinelliker. Ikersík az (111), ikertengely a reá merőleges trigír. E törvény szerint ikresedik a gyémánt, a szfalerit, a spinell, a magnetit. Az (111) szerinti ikreket alkotnak a termésfémek, arany, ezüst, réz is. Átnőtt ikreket képez (111) szerint a galenit, fluorit. Az úgynevezett „vaskereszt"-ikrek a piritnek az (110) szerint átnőtt ikrei.

A *hatszöges rendszer*ben az ikrek ritkák.

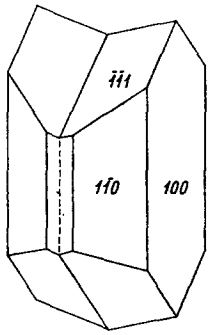
A *trigonális rendszer*ben a kalcitnál három ikertörvényt ismerünk: az elsőnél a $(01\bar{1}2)$ lap az ikersík, a másodiknál az $(10\bar{1}1)$ alapromboéder, a harmadiknál a *c* kristálytani tengely az ikertengely. E törvény szerint gyakoriak a poliszintetikus ikrek. A kvarc említett dauphinéi és brazíliai törvények szerinti ikrein kívül ismerjük a mellénőtt japáni ikreket, ahol az $(11\bar{2}2)$ deuteropiramis egyik lapja az ikersík.

A *négyzetes rendszer*ben leggyakrabban az (101) másodrendű dipiramis egyik lapja az ikersík, így a rutilnál, a kassziteritnél, a hausmannitnál.

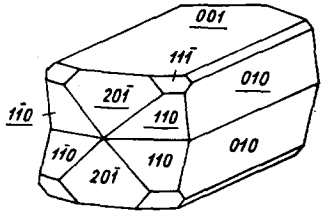
Igen gyakran képeznek ikreket a *rombos rendszer*be tartozó kristályok. Leggyakoribb ikertörvény az aragonittörvény: ikersík az (110). E törvény szerint képez mellé- vagy átnőtt ikreket az aragonit, cerusszit, markazit. Az arzenopirit e törvény mellett még az (101) szerint is képez átnőtt ikreket. A krizoberill álhatszöges ikerkristályai a (031) ikersík szerint nőttek össze. A staurolit egyenes kereszt alakú ikrei a (032), a ferde kereszt alakúak pedig a (232) ikersík szerint nőttek össze.

Egyhajlású rendszerben a leggyakoribb az augittörvény, amelynél az (100) az ikersík. Az augit *(130. ábra)*, amfibol, gipsz, monacit, wolframit e törvény szerint alkotnak ikreket.

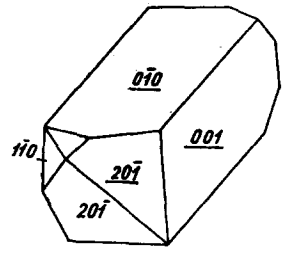
A káliföldpáton három ikertörvényt ismerünk: a karlsbadi, manebachi *(131. ábra)* és a bavenoi *(132. ábra)* törvényt. Az első esetben ikertengely a *c* kristálytani tengely, a másodikban ikersík a (001), a harmadikban a (021).



130. ábra. Augit mellénőtt ikerkristálya



131. ábra. Ortoklász manebachi törvény szerinti ikerkristálya



132. ábra. Ortoklász bavenoi törvény szerinti ikerkristálya

A *háromhajlású rendszer*ben a plagioklászok az albit- és a periklintörvény szerint képeznek ikreket. Az első esetben ikerlap és összenövési lap a (010), az ikrek csaknem mindig poliszintetikusak. Második esetben az ikertengely a *b* kristálytani tengely, és az ikersík az erre merőleges sík. A két törvény a plagioklászoknál igen gyakran együtt lép fel.

A triklin káliföldpátnak, a mikroklinnak, az ikrei úgyszólván mindig az előbbi, a két ikertörvény szerint poliszintetikusak, rendkívül vékony ikerlemezekkel.

Különböző ásványok kristályainak szabályos összenövése

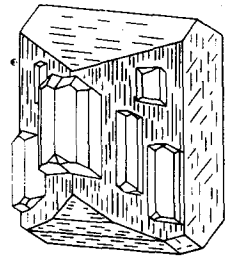
Két különböző ásvány kristályainak szabályos összenövése arra vezethető vissza, hogy kristályrácsuk — legalább bizonyos irányokban — hasonló felépítésű és méretű.

Leggyakoribb az az eset, mikor két ásvány, mely magas hőmérsékleten elegykristályt alkot, a hőmérséklet csökkenésével a két komponensre elegyedik szét, és a két ásvány kristályai orientáltan helyezkednek el. Ez az eset pl. az ortoklász és albit esetében. A magas hőmérsékleten kivált elegykristály lassan lehűlve a két ásvány orientáltan összenőtt kristályává alakul *(133. ábra)*.

Az ortoklászkristályon belül albitlemezkék helyezkednek el olyképpen, hogy ezek *c* kristálytani tengelye és (010) lapja az ortoklászkristályokéval közös. Pegmatitokból származó ortoklászkristályok felületén nem ritkák a hasonló orientációban fennőtt kisebb albitkristályok.

Magas hőmérsékleten keletkezett magnetitben gyakran találunk a magnetitkristályok (111) lapjaival párhuzamosan beágyazott vékony, (0001) szerint táblás ilmenitlemezeket mint a szételegyedés termékeit.

A szerkezetileg rokon szfalerit és kalkopirit magasabb hőmérsékleten elegykristályt alkotnak, mely lehűlve szételegyedik. A szfaleritben apró kalkopirit lemezek, orsók helyezkednek el mint a szételegyedés termékei. A szfaleritkristályokon nem egyszer észlelhetünk kalkopirit, a kalkopiritkristályokon szfaleritkristályokat irányítottan fennőve.

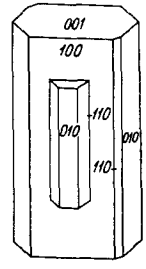


133. ábra. Ortoklász és albit orientált összenövése

A háromhajlású cianit kristályain a hozzá hasonló térrácsú rombos staurolit kristályai szoktak megjelenni irányítottan fennőve úgy, hogy a staurolit (010) lapja egybeesik a cianit (100) lapjával *(134. ábra)*.

Ezt a jelenséget, mikor két különböző összetételű ásvány kristályai nőnek orientáltan össze, *epitaxis*-nak nevezzük. Feltétele, hogy a két különböző ásvány kristályainak rácsfelépítésében közeli (kétdimenziós) analógia álljon fenn.

Epitaxis pl. a két izotíp vegyület, a kalcit $CaCO_3$ és a nátronsalétrom $NaNO_3$ kristályainak orientált összenövése. A két vegyület kristályrácsa azonos típusú ($\bar{3}m$). Ha kalcitromboéder lapjára vizes oldatból $NaNO_3$-ot kristályosítunk, a keletkező $NaNO_3$-romboéderek a $CaCO_3$-romboéderekkel párhuzamosan, azonos orientációban helyezkednek el.



134. ábra. Staurolit és cianit orientált összenövése

Ha csillám friss hasadási lapjára vizes oldatból kálium-jodid kristályosodik (KI $m3m$, csillám $2/m$), akkor a KI háromszögű (111) kristálylapjai párhuzamosak a csillám (001) lapjával, s kétféle állásban helyezkednek el ezen.

Újabban azt is megállapították, hogy az epitaxisban a kristályszerkezetek kétdimenziós analógiáján kívül egyéb kristálytani tényezőknek is szerepe van. Így, ha β-AgI, PbI_2, CdI_2 hatszöges rendszerű, rétegrácsos kristályainak bázislapjára jeget kristályosítunk, a jégkristálynak nemcsak a bázislapja lesz párhuzamos az említett vegyületek bázislapjával, hanem a két vegyület mellék-tengelyeinek orientációja is azonos lesz.

Az ásványvilágban már régebben felfigyeltek különböző összetételű ásványok kristályainak orientált összenövésére, epitaxisára. Így pl. a $\bar{3}m$ hematit (Fe_2O_3) bázislapjára a

4/*mmm* rutil (TiO_2) oszlopos kristályai (100) lapjaikkal párhuzamosan nőnek fenn. A cianit (disztén) Al_2SiO_5 (100) lapjával orientáltan nő rá a staurolit (010) lapjára.

cianit: $b = 7{,}72$; $c = 5{,}56$;
staurolit: $a = 7{,}81$; $c = 5{,}64$.

Gyakori az albit $NaAlSi_3O_8$ és ortoklász $KAlSi_3O_8$ kristályainak szabályos összenövése. A kristályok (010) lapja és [001] zónatengelyei párhuzamosak.

7. KRISTÁLYOS ÉS KRISTÁLYOSODOTT ANYAG

Az anyag olvadékának lehűlése, túltelített oldatokból való kiválása vagy gőzökből és gázokból való kicsapódás révén kerül szilárd, kristályos állapotba. Túlhűlt olvadékok (természetes és mesterséges üvegek), valamint víztartalmukat lassan elvesztő kolloidok (opál) lassan szintén szabályos belső szerkezetet vesznek fel, alaktalan állapotból kristályosba mennek át.

Ha az egyes kristályszemecskéknek sem helyük, sem idejük nem volt ahhoz, hogy lapokkal körülhatárolt kristályokká fejlődhessenek, pl. a hirtelen kristályosodó anyagban, akkor a szemcsék egymást akadályozzák növekedésükben. Az ilyen, egymás mellé szorult kristályszemecskékből álló anyagot, amelyben a kristálylapok nem tudtak kialakulni, *kristályos*nak mondjuk.

Amennyiben az ásványszemcsék nagyjából izometrikusak, az anyag kristályos-szemcsés (márvány). A jó hasadással rendelkező kristályos-szemcsés anyagot *pátos*nak nevezzük (mészpát, földpát, vaspát stb.). A szemcsék lehetnek kisebbek-nagyobbak, eszerint az anyag finoman vagy durván szemcsés. Ha annyira finomak a szemcsék, hogy szabad szemmel nem is vehetők észre, az anyag tömött. Amennyiben az egyes szemcsék apró lemezesek, úgy pikkelyes, ha oszloposak, akkor rudas, szálas vagy rostos szerkezetű a kristályos anyag (rostos gipsz, azbeszt). Az alaktalan állapotból átkristályosodott, rendszerint gömbös-vesés felszínű kristályos anyagok gyakran finom körkörösen sugaras-rostos szerkezetűek (kalcedon, vérkő).

Amennyiben az anyag kristályosodására elegendő hely és idő áll rendelkezésre, aránylag kevés kristálykezdemény keletkezik, és a növekedő kristályok nem akadályozzák egymást fejlődésükben, úgy jól fejlett, síklapokkal határolt kristályok keletkeznek: az anyag *kristályosodott*.

Azok a kristályok, amelyek valamely képlékeny anyagban (olvadék, oldat, agyag, homok) növekedtek, a tér minden irányában szabadon fejlődhettek, ezért minden oldalról síklapokkal határoltak.

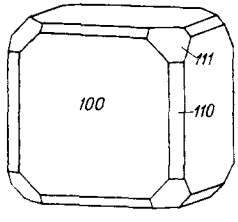
Az ilyen köröskörül kifejlődött kristályokat *bennőtt kristályok*nak nevezzük. Mindig bennőtt kristályok alakjában fordul elő az olvadékban növekedett gyémánt, leucit, gyakori bennőtt kristályok alakjában a kvarc, gránát, gipsz stb.

Azokat a kristályokat, amelyek valamely üreg falán fejlődtek ki, a ránövési helyen nem határolják síklapok; ha eredeti helyükről leválasztjuk, azon a részen kisebb-nagyobb törési felület szakítja meg a kristálylapok sorát. Ezeket a kristályokat *fennőtt kristályok*nak mondjuk. A hegyikristály, ametiszt, kalcit, barit, pirit stb. szép fennőtt kristályaival, kristálycsoportjaival minden gyűjteményben találkozunk.

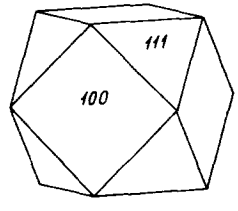
8. ALAKZAT ÉS TERMET

Az ásványfajok egy része igen gyakran jelenik meg kristályosodottan, jól fejlett, változatos kristályokban. Ezek a *nagy kristályosodási készséggel* rendelkező ásványok, amilyenek pl. a kalcit, barit, pirit, fluorit stb. Vannak ezekkel szemben ásványfajok, melyek csak rendkívül ritkán találhatók kristályosodottan, rendszerint csak kristályos tömegekben, mint pl. a bornit, kromit, lazúrkő stb. Ezeket *kis kristályosodási készségű* ásványoknak mondjuk.

A természetben megjelenő kristályok egy része egyszerű kristályalak, nagyobb részük azonban kombináció (az alacsonyabb szimmetriájú kristályrendszerekben csak kombináció eredményez zárt formát). A *formaegyüttesek* — a lelőhelyre gyakorta jellemző módon — jelentik a kristály *alakzatát*. A kombináció *uralkodó formái* pedig meghatározzák a kristály *termetét (135. ábra)*.



135. ábra. Hexaéderes termetű kombináció



136. ábra. Oktaéder—hexaéder középkristály

Ha pl. egy szabályos rendszerbe tartozó kombináción rajta van nagy lapokkal a kocka, csúcsait kis lapokkal az oktaéder, éleit vékony sávokkal a rombtizenkettes tompítja, akkor a kristály alakzata (100) + (111) + (110), míg termete hexaéderes. Amennyiben a kristály alakzata (111) + (100), és a két forma lapjai egyensúlyban fejlődtek ki, *középkristállyal* van dolgunk *(136. ábra)*.

A szabályos rendszerbe tartozó kristályok termete közeledik a legszabályosabb test, a gömb alakjához, mivel a szabályos rendszerű kristályok a tér három irányában egyező sebességgel nőnek. Ezek a kristályok *izometrikusak*. Egy-egy lapdúsabb szabályos rendszerbeli kristály már közel gömb alakú. A többi rendszerbe tartozó kristályok termete dipiramisos (ha növekedése két vagy három irányban különböző sebességgel történik), táblás-lemezes vagy planáris (két főirányban való növekedés), oszlopos-tűs vagy axiális (egy főirányban való növekedés).

Egyes, nagy kristályosodási készségű ásvány termete felvilágosítást adhat az illető ásvány keletkezési viszonyairól. Így pl. az apatitról tudjuk, hogy hajszáltűszerű, vékony oszlopos kristályai olvadékból vagy igen magas hőmérsékletű gázokból — gőzökből váltak ki. A zömök oszlopos kristályok keletkezési hőmérséklete már alacsonyabb volt, míg a (0001) lap szerint táblás kristályok még alacsonyabb hőmérsékleten keletkeztek melegvizes oldatokból. A hematit

dipiramisos kristályai magasabb hőmérsékleten képződtek gőzfázisból, illetve forróvizes oldatokból, míg a romboéderes kristályok, a (0001) szerint vékonytáblás, jól fejlett kristályok viszont vulkáni gázokból váltak ki.

Egyes nagy kristályosodási készségű ásványok kristályai mindig azonos alakúak. Így pl. a leucit deltoidhuszonnégyes, a spinell oktaéder alakban, a staurolit és a cianit a *c* kristálytani tengely szerinti oszlopos kristályok alakjában jelenik meg. Ezen ásványok kristályai mindig azonos típusúak, *monotípek*, szemben a rendkívül változatos alakzatú kristályokban megjelenő ásványok többféle típusú, *politíp* kristályaival. Így a pirit kristályainak alakzata lehet hexaéderes, oktaéderes, pentagondodekaéderes, diakiszdodekaéderes. A kalcit kristályai lehetnek vékony táblások a (0001) szerint (papírpát), tű alakúak, vékonyabb—vastagabb oszloposak (utóbbiakat ágyúpátnak nevezik), romboéderesek, szkalenoéderesek.

A monotíp ásványok kristályai általában lapszegények, a rajtuk megjelenő kristályformák száma csekély. Evvel szemben egyes politíp ásványok kristályain igen nagy számú kristályforma lapjai jelenhetnek meg.

A pirit kristályain pl. — TOKODY L. összeállítása szerint — eddig 238 különböző, jól meghatározott és 221 kevéssé biztos kristályformát észleltek, köztük 158 különböző ötszögtizenkettest és 213 különböző diakiszdodekaédert. A kalcit kristályairól 328 az eddig biztosan megállapított és 296 a kevéssé biztos különböző kristályformák száma.

A kristályformákban gazdag ásványfajok kristályain az egyes kristályformák gyakoriságát P. NIGGLI a *perszisztencia*-értékkel számszerűen fejezi ki. A gyakorisági perszisztencia meghatározza, hogy valamely ásvány kristályainak összes tanulmányozott kombinációján egy-egy kristályforma százalékban kifejezve hányszor szerepel. Az összes kristályok 100—70%-án szereplő kristályformákat az illető ásvány jellegzetes, *vezető* kristályformáinak, míg a tanulmányozott kristályoknak csak 10—1%-án szereplő kristályformákat *egyéni formák*nak nevezi. Ha valamely ásványnak csak egyetlen lelőhelyen előforduló kristályait vizsgáljuk, az ezeken megjelenő kristályformák alapján az ásványnak az illető lelőhelyre jellemző lelőhely-perszisztenciáját kapjuk.

Az ásványfajok nagyobb része a kisebb szimmetriájú rombos, egyhajlású és háromhajlású rendszer holoéderes osztályaiban kristályosodik. Aránylag sok ásványfaj tartozik még a szabályos és trigonális rendszer holoéderes osztályába. A legkevesebb ásványt a hatszöges és négyzetes kristályrendszerből ismerjük. BECKENKAMP egy régebbi statisztikai összeállítása szerint az ásványok 81,8%-a a háromhajlású, egyhajlású, rombos és szabályos rendszerben kristályosodik. A holoéderes osztályokban az ásványfajok 83,2%-a kristályosodik, míg a hemiéderes és tetartoéderes osztályokba 16,8% tartozik.

A kristályok nagysága, egyes ásványfajoké is, igen tág határok között változhat. A nagyságot a kristályképződés alatt rendelkezésre álló anyagmennyiségen kívül a kristálykezdemények száma, a képződéskor uralkodott fizikai-kémiai viszonyok (hőmérséklet, nyomás, az oldat vagy olvadék viszkozitása), valamint a rendelkezésre álló hely és idő szabják meg. Kvarcból mikroszkópi kicsiségű

kristályok mellett 13 tonnás, berillből, muszkovitcsillámból, gipszből stb. szintén több tonnás kristályokat is ismerünk. A legnagyobb kristályok pegmatitokból kerültek elő.

A kristályt határoló lapok — különösen nagyobb kristálypéldányok esetében — nem mindig teljesen simák, nem ragyogó fényűek. Gyakran kezdődő oldódás homályosítja el a lapok felületét, máskor finomabb-durvább rostozást észlelünk rajtuk. A rostozás oka lehet egy kristálylap ismételt alárendelt megjelenése, vagy rendkívül vékony kristályegyedek párhuzamos összenövése, de lehet ikersávozás is. Ez utóbbi rejtett poliszintetikus ikerlemezesség következménye.

Egy kristályformához tartozó lapok felülete mindig egyforma megjelenésű. Kombinációknál gyakran feltűnő a különböző kristályformákhoz tartozó lapok felülete közötti különbség.

Gyakoriak a görbült kristálylapok is. A görbülés oka a nem teljesen azonosan orientált kristályegyének párhuzamos összenövése (kvarc, kalcit, dolomit, ankerit stb.) vagy kezdődő oldódás (gyémánt, galenit stb).

9. ZÁRVÁNYOK

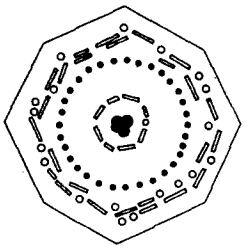
Azokat a gáz, cseppfolyós vagy szilárd halmazállapotú idegen anyagokat, melyeket a kristály növekedése közben zárt körül, *zárványok*nak nevezzük. A kristály elbomlásakor keletkező másodlagos termékek tehát már nem nevezhetők zárványoknak. Mivel a zárványokat növekedése közben zárta belsejébe a kristály, ezek sokszor értékes felvilágosítást adhatnak a kristály keletkezésére vonatkozóan.

A szilárd zárványok üveges vagy kristályos anyagból állnak. Üvegzárványokat főként vulkáni kőzetek kőzetalkotó ásványaiban találunk. Sima falú szabálytalan vagy csepp alakú, esetleg gömbölyded üreg zárja be a gazdaásványnál általában kisebb fénytörésű, izotrop, világosabb-sötétebb színű üveget, mely néha gázzárványt tartalmaz.

A szilárd zárványok jóval gyakoribb anyaga valamely, a gazdaásványnál idősebb ásvány kristálya. Ezek a kristályok pikkelykék (grafit, csillám, hematit stb.), finom tűk (rutil */137. ábra/*, antimonit stb.) vagy izometrikus kristálykák (magnetit, korund stb.). Nagyságuk a mikroszkópi méretűtől a szabad szemmel jól láthatóig, sőt több cm nagyságig változhat. Elhelyezkedésük lehet



137. ábra. Rutiltűk csillámban



138. ábra. Zárványsor leucitkristályban

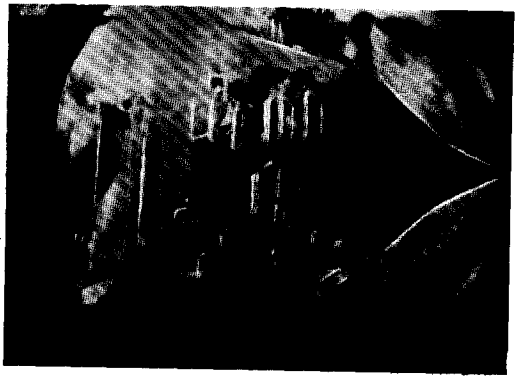
minden rendszer nélküli, néha azonban az őket bezáró kristály lapjaival párhuzamosan helyezkednek el. Utóbbi esetben a növekedésében megállott gazdakristály felületére az idegen ásványok kristálykái telepedtek, majd a gazdaásvány továbbnövekedése során ezeket a kristálykákat magába zárta *(138. ábra)*.

A szilárd zárványok, különösen ha igen aprók és nagy tömegben jelentkeznek, nemcsak, hogy átlátszatlanná teszik a gazdaásványt, de színezik is. Gyakran éppen a zárványok adta szín teszi tetszetőssé, ékkővé a zárványokat tartalmazó ásványt. Így pl. a szép zöld színű krizoprázt nikkel-szilikát, a vörös

karneolt vas-oxid, a tigrisszemet krizotil szálak, a hagymazöld prazemet finom aktinolit tűcskék, az aranyló színben csillogó avanturint csillámpikkelyek színezik. Néha a kristály belsejében különböző zárványokat tartalmazó, különbözőképpen színezett rétegek váltogatják egymást. Igen szépek a zárványoktól rétegesen festett felsőbányai (Baia Sprie) baritkristályok.

A mikroszkópi méretű szilárd zárványokat használják fel a természetes és mesterséges drágakövek (rubin, zafír, spinellek) megkülönböztetésére. Mesterséges drágakövek szilárd zárványokat nem szoktak tartalmazni, viszont a természetesek belsejében nem ritkák az ilyenek. Így az egyébként minden fizikai sajátságukban megegyező és ezen az alapon meg nem különböztethető drágakövek mesterséges vagy természetes volta a zárványok vizsgálata alapján kideríthető.

A folyadék- és gázzárványok alakja rendszerint sima falú, szabálytalan, csepp vagy gömb alakú üreg. Nem ritkák a kristály alakját mutató üregek, az úgynevezett negatív kristályok sem. Különösen a Gyöngyösoroszból származó apró, víztiszta kvarckristályokban gyakoriak a tömegesen megjelenő, pompás negatív kristályok *(139. ábra)*. A gáz- és folyadékzárványok általában mikroszkópi méretűek, s ha tömegesen lépnek fel, úgy a kristály elveszíti átlátszóságát, tejessé, zavarossá vagy alig áttetsző, tejfehér színűvé válik.



139. ábra. Negatív kristály kvarcban

A gázzárvány anyaga lehet vízgőz, CO_2, ritkábban metán.

A folyadékzárvány általában víz, illetve vizes oldat. Néha, nagyobb nyomás alatt keletkezett kristályokban folyékony CO_2. A folyadékzárványokban rendszerint apróbb-nagyobb gázlibella jelenik meg. A keletkezés pillanatában az üreget teljesen kitölti a folyadékzárvány, azonban a kristály keletkezését követő hőmérséklet-csökkenés során a folyadék térfogata csökken, nem tölti ki teljesen az üreget, a felszabadult térbe a folyadék telített gőze kerül. Néha a libella mellett, kősókristályok folyadékzárványaiban apró kősókristálykát is észlelhetünk. Olykor a folyadékzárványok és a bennük mozgó libella szabad szemmel is jól láthatók.

Ha a folyadékzárványt tartalmazó ásványt a zárvány keletkezésekor uralkodott hőmérsékletre hevítjük, úgy a libella eltűnik, a folyadék teljesen kitölti az üreget. A hevítést mikroszkóp alatt végezve, megállapíthatjuk az ásvány keletkezési hőmérsékletét.

II. KRISTÁLYKÉMIA

1. A RÖNTGENSUGARAK JELENTŐSÉGE A KRISTÁLYKÉMIÁBAN

A röntgensugarak felfedezése idején (1895) a kristályszerkezetre vonatkozó vizsgálatok már a térrácsszerkezet ismeretében fejlődtek. Már eddig is felismerték, hogy a kristályoknak térrácsszerkezete van, melynek rácspontjaiban helyezkednek el egymástól meghatározott távolságra a kristályt alkotó részecskék. Rámutattak arra, hogy a kristályrács legfőbb sajátossága homogenitása és anizotrópiája. Ismeretes volt BRAVAIS és mások nyomán az elemi cellákra vonatkozó elmélet, s levezették a 230 tércsoportot (FEDOROV, ill. SCHOENFLIES). Ismeretes volt MITSCHERLICH, ill. RINNE nyomán az izomorfia, polimorfia, izotípia jelensége is. Mindezen megállapításokhoz azonban elsősorban elméleti úton jutottak el, anélkül, hogy a kristályok finomabb szerkezetét közvetlen vizsgálati módszerekkel tanulmányozhatták volna.

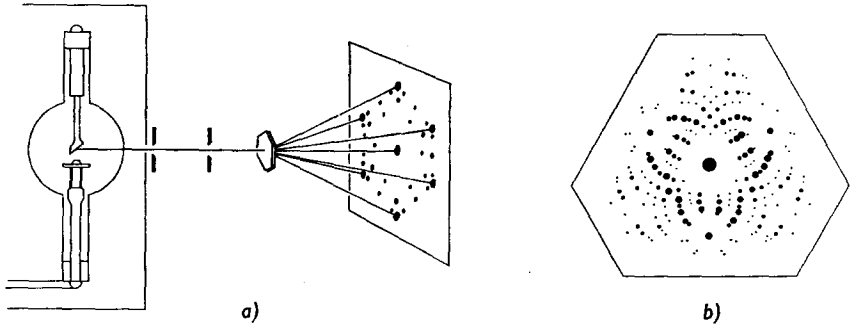
A kristálykémia e korai szakaszának elméleti eredményeit támasztotta alá a röntgensugárzás felfedezése és annak a kristályszerkezet kutatására történő alkalmazása, ami most már kísérletileg is igazolta az előző megállapítások helyességét. Természetesen, amint részletesebb, mélyebbre ható kép volt kialakítható a kristályok szerkezetéről, egyes részletkérdések új megvilágításba kerültek, és lehetségessé vált a régebbi megállapítások finomítása, illetve pontosabbá tétele.

A kristálykémia modern szakaszának kezdete M. v. LAUE (1912), illetve W. L. BRAGG (1920) alapvető kutatásaitól számítható. A röntgensugarakkal közönséges optikai rácsokon nem sikerült interferenciajelenséget előidézni, mert ezek rácsállandója nem volt a röntgensugár hullámhosszának megfelelő. Ugyanakkor a kristályok térrácsszerkezete sem volt még kísérletileg igazolva. Ebből a két nézőpontból kiindulva végezte el M. v. LAUE munkatársaival 1912-ben alapvető kísérletét: feltételezte, hogy amennyiben a röntgensugárzás valóban hullámtermészetű, a kristályok térrácsában pedig az alkotóelemek egymástól meghatározott távolságban helyezkednek el, úgy a kristályrács természetes optikai rácsként viselkedik, melynek rácsállandója (az egyes tömegpontok, illetve tömegpontokkal terhelt hálózati síkok egymástól való távolsága) megfelel a röntgensugár hullámhosszának. Ebben az esetben a röntgensugárnak a kristályrácson áthaladva elhajlást kell szenvednie.

LAUE, FRIEDRICH és KNIPPING vizsgálataikhoz folytonos röntgensugárzást alkalmaztak, és azt viszonylag jól fejlett kristályból készített lemezen bocsátot-

ták át. A kristálylemez mögött, a primer sugár irányára merőlegesen elhelyezett fényképezőlemezen az interferenciairányoknak megfelelően feketedés mutatkozott. A sugárzást valamely szimmetriatengely irányában bocsátva át a kristálylemezen, a lemezen kapott *Laue*-diagram tökéletesen tükrözte a szimmetriát, legalábbis a következő 11 kristályosztályban *(Laue*-féle csoportok): C_i, C_{2h}, D_{2h}, C_{4h}, D_{4h}, C_{3i}, D_{3h}, C_{6h}, D_{6h}, T_h, O_h, azaz a *Laue*-diagram alapján nem különböztethető meg egymástól mind a 32 kristályosztály.

Az interferencia bekövetkezésének *Laue*-féle értelmezése lényegében az alábbiakban foglalható össze *(140/a, b ábra).*



140. ábra a) Laue-diagram felvételének vázlatos rajza,
b) az (111) lapon átvilágított fluorit *Laue*-diagramja

Ha egy kristályra röntgensugárzást bocsátunk, a rács atomjai szóróközpontokként, egy-egy új gömbhullám kiindulászpontjaiként szerepelnek. A szórt, szekunder sugárzás azonban csak olyan irányokban észlelhető, amely irányokban az interferáló sugarak közötti útkülönbség a hullámhossz (λ) egész számú többszöröse, míg $\frac{\lambda}{2}$ páratlan számú többszörösének megfelelő útkülönbség esetén kioltás következik be.*

Valamely A, A_1, A_2, . . ., egymástól a távolságban levő identikus pontokból álló atompontsorra olyan röntgensugárzást bocsátunk, amely RP primer sugár irányának a pontsorral bezárt szöge α. A sugárzás egy része változatlanul áthalad a pontsoron, másik része pedig szóródik. A szekunder sugár iránya A_1S ill. A_2S, amely irány a pontsorral α' szöget zár be. A primer és szekunder sugár egymással alkotott szöge 2ϑ. A szóródás előtt a hullámfront A_1B, a szóródás után A_2B'; az útkülönbség A_1B'—A_2B. Minthogy azonban $A_1B' = a\cos\alpha'$, ill. $A_2B = a\cos\alpha$, így az útkülönbség:

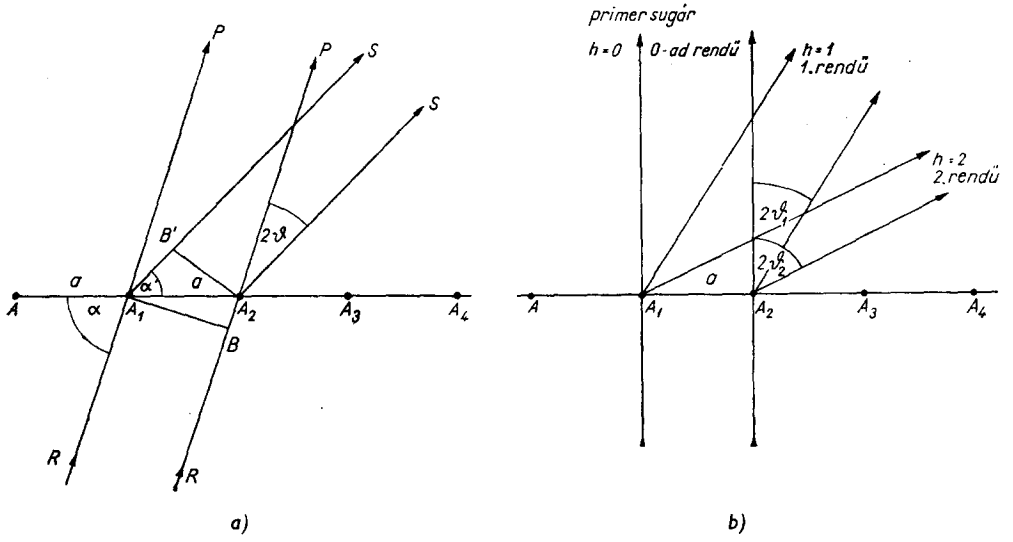
$$A_1B' - A_2B = a(\cos\alpha' - \cos\alpha). \qquad (1)$$

* A röntgeninterferenciára és röntgendiffrakcióra vonatkozóan lásd még:
ERDEY-GRÚZ T. és PROSZT J.: Fizikai-kémiai praktikum II. kötet VII. és VIII. fej. (Tankönyvkiadó Budapest, 1965).

Az interferencia folytán létrejött sugár intenzitása azonban csak akkor számottevő, ha az útkülönbség λ egész számú többszöröse, azaz ha

$$a(\cos\alpha' - \cos\alpha) = h\lambda, \text{ ahol } h = 0, 1, 2, 3, \ldots$$

Adott a rácsállandó, λ hullámhossz és α szög esetén lehetséges interferenciairányok $h = 0, 1, 2, 3 \ldots$ értékének az (1) egyenletbe történő behelyettesítésével adódnak: ezeket az irányokat az interferencia *rendűségével* adjuk meg. A primer sugárra $h = 0$ (0. rendű interferencia), ha az útkülönbség éppen λ, úgy $h = 1$ (1. rendű interferencia) stb. *(141/a, b ábra)*.

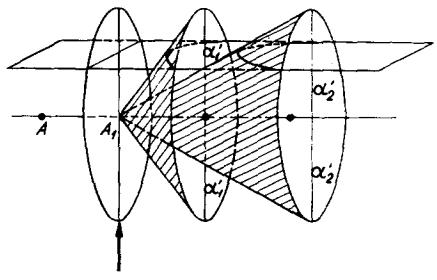


a) b)

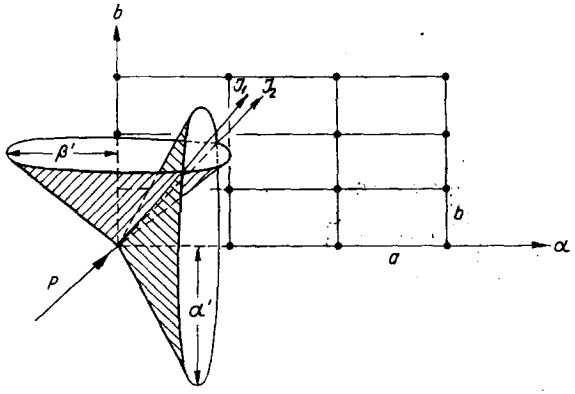
141. ábra a) Elhajlás lineáris pontrácson,
b) különböző rendű interferenciák lineáris pontrácson

A szóródás, elhajlás egy-egy atomon a tér minden irányában létrejön; a különböző rendű interferenciairányok egy-egy α_1', α_2' fél-nyílásszögű kúppalástón fekszenek *(142. ábra)*. Ha e mögé a koaxiális kúpsorozat mögé fényképezőlemezt helyezünk, annak a kúpsorozattal adott metszése a primer sugártól jobbra és balra szimmetrikusan elhelyezkedő görbe vonalak sorozatát adja.

Vizsgáljuk most a röntgensugarak interferenciáját egy síkrácson *(143. ábra)*. Legyen a keresztrács rácsállandója az egyik irányban a, a másik irányban b (egyszerűség kedvéért legyen ez a két irány egymásra merőleges). Mindkét irány mint tengely körül (a pontsorra vonatkozók értelmében) elhajlási kúpok



142. ábra.
Lineáris pontrács interferenciakúpja és a vetítősíkkal való metszése



143. ábra. Interferenciakúpok rombos síkrácson

adódnak, amelyeknek fél nyílásszöge (a szek. sugárnak az *a*, ill. *b* iránnyal bezárt szöge) α' ill. β', míg a primer sugár megfelelő szögei α és β. Az interferenciaegyenletek (1) szerint:

$$\begin{aligned} a\,(\cos\alpha' - \cos\alpha) &= h_1\lambda \\ b\,(\cos\beta' - \cos\beta) &= h_2\lambda \end{aligned} \qquad (2)$$

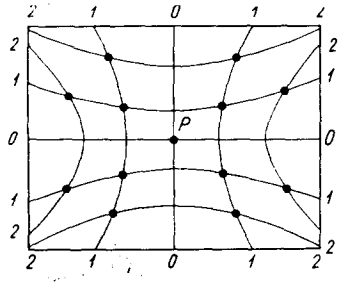
Interferencia csak azokban az irányokban lép fel, amelyek a (2) egyenletrendszert kielégítik. Ezeket az irányokat a két egymásra merőleges kúpsorozat metszésvonala határozza meg *(144. ábra)*.

Háromdimenziós rács (térrács) esetén három egyenletünk lesz; az interferenciairányokat e három egyenletből álló egyenletrendszer megoldása adja. Valamely *a*, *b*, *c* rácsállandójú rombos rácsra:

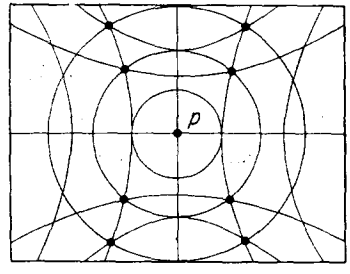
$$\begin{aligned} a\,(\cos\alpha' - \cos\alpha) &= h_1\lambda \\ b\,(\cos\beta' - \cos\beta) &= h_2\lambda \\ c\,(\cos\gamma' - \cos\gamma) &= h_3\lambda \end{aligned} \qquad (3)$$

Ezek a rombos rácsra vonatkozó *Laue-egyenletek*. A három tengely irányában létrejövő interferenciakúpok metszésvonalai a térrácsra bocsátott röntgensugarak lehetséges interferenciairányait határozzák meg *(145. ábra)*.

Álló kristály és karakterisztikus röntgensugárzás alkalmazása esetén csak kevés irányban és csekély intenzitással kapunk jól észlelhető interferenciamaximumot. Ezért vagy a beeső és ezáltal a szórt sugár irányát (α, β, γ ill. α', β', γ' szöget) kell változtatni adott λ hullámhossz mellett, vagy folytonos



144. ábra.
Keresztrács síkvetülete, metszéspontok az interferenciairányokkal



145. ábra. Rombos rács három kúpsorozatának síkvetülete; a hármas közös metszéspontok adják az interferenciamaximumok irányát

röntgensugárzást kell alkalmazni állandó α, β, γ irányban. A folytonos röntgensugárban lesz olyan hullámhossz, amely megfelel az interferenciafeltételnek. Legyenek

$$\cos\alpha,\ \cos\beta,\ \cos\gamma,\quad \text{ill.}\quad \cos\alpha',\ \cos\beta',\ \cos\gamma'$$

a primer sugár, illetve a szórt, szekunder sugár iránycosinusai az *abc* koordináta-rendszerre vonatkoztatva. Minthogy jelen esetben a koordináta-rendszer derékszögű, az iránycosinusokra fennáll:

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1. \tag{4}$$

A (3) egyenletrendszer egyenleteit négyzetre emelve és összeadva, a (4) egyenlet figyelembevételével kapjuk:

$$\cos^2\alpha' + \cos^2\alpha - 2\cos\alpha'\cdot\cos\alpha = \frac{h_1^2\lambda^2}{a^2}$$

$$\cos^2\beta' + \cos^2\beta - 2\cos\beta'\cdot\cos\beta = \frac{h_2^2\lambda^2}{b^2}$$

$$\cos^2\gamma' + \cos^2\gamma - 2\cos\gamma'\cdot\cos\gamma = \frac{h_3^2\lambda^2}{c^2}$$

$$1 + 1 - 2(\cos\alpha'\cdot\cos\alpha + \cos\beta'\cdot\cos\beta + \cos\gamma'\cdot\cos\gamma) = \lambda^2\left(\frac{h_1^2}{a^2}+\frac{h_2^2}{b^2}+\frac{h_3^2}{c^2}\right). \tag{5}$$

Derékszögű koordináta-rendszerben a primer sugár és a szekunder sugár által bezárt szög 2ϑ, tehát

$$\cos 2\vartheta = \cos\alpha'\cdot\cos\alpha + \cos\beta'\cdot\cos\beta + \cos\gamma'\cdot\cos\gamma, \tag{6}$$

továbbá

$$1 - \cos 2\vartheta = 2\sin^2\vartheta. \tag{7}$$

A (6) és (7) egyenletet az (5) egyenletbe helyettesítve az alábbi kifejezést kapjuk:

$$2 - 2\cos 2\vartheta = 4\sin^2\vartheta = \lambda^2\left(\frac{h_1^2}{a^2}+\frac{h_2^2}{b^2}+\frac{h_3^2}{c^2}\right),$$

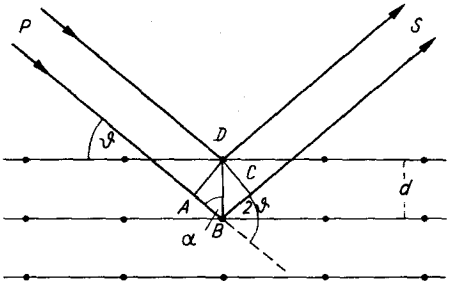
amiből $\sin^2\vartheta$-t kifejezve:

$$\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{h_1^2}{a^2}+\frac{h_2^2}{b^2}+\frac{h_3^2}{c^2}\right) \tag{8}$$

a (8) alapvető egyenlethez jutunk, amely kifejezi a röntgensugár elhajlását rombos rácson. Magasabb szimmetriájú kristályrácsra az egyenlet valamivel egyszerűbb, monoklin és triklin kristályra a tengelyszögek különbözősége folytán bonyolultabb lesz.

A *Miller*-indexek bevezetésével a (8) egyenlet a következő alakban írható:

$$\sin^2\vartheta = \frac{n^2\lambda^2}{4}\left(\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}\right). \tag{9}$$



146. ábra. Interferencia létrejöttének feltétele BRAGG szerint

A különböző kristályrendszerekre felállított kvadratikus egyenletek összefüggést állapítanak meg a rácsállandó, a hullámhossz, a reflexiós szög, valamint a reflektáló hálózati síkok indexei között.

BRAGG a röntgeninterferenciát a rács hálózati síkjain létrejött reflexióval értelmezte, amint azt a *146. ábra* szemlélteti.

Az egymástól d távolságban levő rácssíkokkal a beeső röntgensugár ϑ szöget zár be. A rácspontokról reflektálódó sugarak interferálva erősítik egymást, ha útkülönbségük a λ hullámhossz egész számú többszöröse. Az ábra szerint az útkülönbség: $AB + BC$, ahol $AB = BC$. Minthogy azonban

$$\cos \alpha = \sin \vartheta = \frac{AB}{d},$$

az útkülönbség:

$$2\,AB = 2\,d \sin \vartheta. \tag{10}$$

Az interferencia feltétele a *Bragg*-egyenlet szerint:

$$2\,d \sin \vartheta = n \cdot \lambda. \tag{11}$$

Ezt négyzetre emelve és belőle a $\sin^2 \vartheta$-t kifejezve:

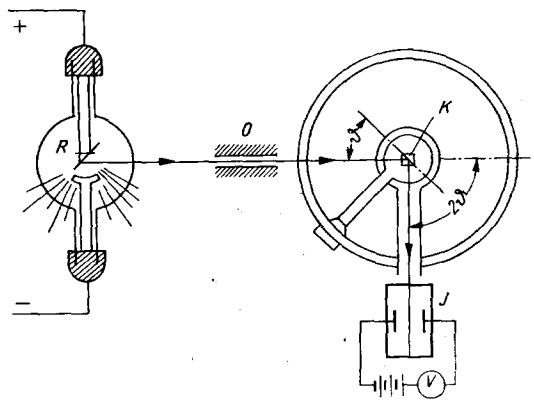
$$\sin^2 \vartheta = \frac{n^2 \lambda^2}{4\,d^2}. \tag{12}$$

A különböző kristályrendszerekben a rácssíkok d távolsága, a hálózati sík hkl indexei, valamint az a, b, c rácsállandók között kristálygeometriai összefüggés áll fenn. Ez az összefüggés a rombos rendszerre:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \tag{13}$$

amely egyenletet (12)-be helyettesítve ugyancsak a (9) összefüggéshez jutunk.

LAUE álló kristály alkalmazása mellett folytonos röntgensugarat használt, BRAGG viszont forgó kristály alkalmazásával változtatta a beeső sugár irányát. A *Bragg*-féle forgókristályos eljárást a *147. ábra* szemlélteti.



147. ábra. Forgókristályos eljárás vázlata

Az *R* karakterisztikus röntgensugárzás az *O* ólomblendén át a goniométerasztalon jusztált kristályra esik, amelyet a mérés alatt tengelye körül forgatunk. A kristályról visszaverődő röntgensugarak az *I* ionizációs kamrába jutnak, a keletkezett ionizációs áramot *V* galvanométerrel mérjük. Az ionizációs áram erőssége arányos a goniométeren leolvasható ϑ szöghöz tartozó reflexió intenzitásával. Ily módon egyrészt rögzíteni lehet, hogy milyen ϑ szög mellett lép fel interferenciamaximum, másrészt, hogy a különböző rendű interferenciák intenzitása hogyan alakul.

Ha a vizsgálat kezdetén a sugárzás párhuzamos a kiválasztott kristálylappal, természetesen nincsen interferencia. Ha most a ϑ szöget a kristály forgatásával változtatjuk, a galvanométer kitérése akkor jelez először interferenciát, mikor a ϑ szög kielégíti az interferenciaegyenletet. Mivel ebben az esetben az útkülönbség λ, ekkor mutatkozik az elsőrendű és legnagyobb intenzitású interferencia. Megfelelő ϑ szögeknél a galvanométer jelzi a másod-, harmad- stb. rendű interferenciát is.

BRAGG az interferencia rendűsége és intenzitása közti összefüggést vizsgálva azt találta, hogy amennyiben rácspontokkal azonosan betöltött rácssíkokról van szó, az interferencia intenzitása — az 1. rendű interferencia intenzitását 100-nak választva — a rendűség növekedésével a 100 : 20 : 7 : 3 : 1 arányban csökken.

Ezek a vizsgálatok is nagymértékben hozzájárultak az első kristályszerkezet-meghatározáshoz, és ennek révén a *Bragg*-egyenlet felállításakor lényegében még ismeretlen *d* illetve λ számszerű értékének megállapításához.

Vizsgálták továbbá, hogy a szabályos rendszerben lehetséges három elemi cella — egyszer primitív, kétszer primitív tércentrált és négyszer primitív minden lapon centrált — esetében hogyan alakul a hexaéder-, rombdodekaéder- és oktaédersíkok távolságának aránya, ha mindegyik cellatípusban egységül a hexaédersíkok távolságát választjuk.

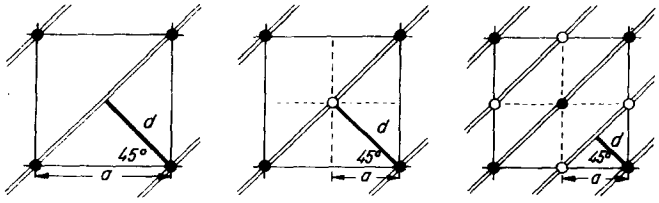
Mint a *148. ábrán* látható, ha a hexaédersíkok távolsága (*a*) az egység, akkor a rombdodekaéder-síkok távolsága (*d*) kiszámítható. Egyszerű elemi cellában:

$$\sin 45° = \frac{d}{a},$$

$$d = a \cdot \sin 45° =$$

$$= \frac{a}{2}\sqrt{2} =$$

$$= 0{,}707\, a.$$



148. ábra. Rombtizenkettős hálózati síkok távolsága a szabályos rendszer három elemi cellájában

Térben centrált elemi cellában:

$$\sin 45° = \frac{a}{d},$$

$$d = \frac{a}{\sin 45°} =$$

$$= \frac{2a}{\sqrt{2}} = a\sqrt{2} =$$

$$= 1.414\, a.$$

Minden lapon centrált elemi cellában:

$$\sin 45° = \frac{d}{a},$$

$$d = a \cdot \sin 45° =$$

$$= \frac{a}{2}\sqrt{2} =$$

$$= 0{,}707\, a.$$

A háromféle típusú szabályos elemi cellában a rácssíkok távolságának a hexaédersíkokhoz viszonyított értékei a következők:

Cellatípus	$d_{(100)}$	$d_{(110)}$	$d_{(111)}$
egyszerű	1	0,707	0,577
térben centrált	1	1,414	0,577
lapon centrált	1	0,707	1,155

A kősó esetében, egységnyinek véve a $d_{(100)}$ értéket, a következő arány adódott:

$$d_{(100)} : d_{(110)} : d_{(111)} = 1 : 0{,}718 : 1{,}160.$$

A kősó hálózati síkjai távolságának aránya tehát minden lapon centrált elemi cellára utal.

A kősó különböző kristálylapjain vizsgálva az interferencia intenzitásának változását, azt találták, hogy ez

az (100) síkon ~ 100 : 30 : 7 : 3,
az (110) síkon ~ 100 : 24 : 7,
az (111) síkon ~ 20 : 100 : 0 : 6.

Ebből arra következtetnek, hogy a hexaéder- és a rombdodekaéder-lappal párhuzamosan tömegpontokkal azonosan terhelt hálózati síkok sorakoznak. Az oktaéderlapon észlelt anomália annak feltételezésével volt értelmezhető, hogy az oktaéderlappal párhuzamosan fekvő hálózati síkok váltakozva csak Na^+-, illetve csak Cl^--ionokat tartalmaznak. Ez az elrendeződés pedig úgy képzelhető el, ha a kősó elemi celláját minden lapon centrált, Na^+- illetve Cl^--ionokból álló cella fél-testátlójú egymásbasiklatásával vezetjük le. Ezzel egyben azt is meg-

határozták, hogy a kősórácsban elemi cellánként 4 Na^+-ion és 4 Cl^--ion foglal helyet. Ha az elemi cella élhossza $2d$, ismerve a kősó sűrűségét (s), az ionok számát az elemi cellában, a nátrium, ill. a klór atomsúlyát, valamint a *Loschmidt*-féle számot, kiszámítható volt az elemi cella élhossza ($2d$), illetve a hexaéder két szomszédos hálózati síkjának egymástól való távolsága (d):

$$s \cdot (2d)^3 = \frac{4\,(\mathrm{Na_{atomsúly}} + \mathrm{Cl_{atomsúly}})}{6{,}024 \cdot 10^{23}}.$$

Ebből

$$d = 2{,}81 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{cm}.$$

Az első d-érték birtokában, a *Bragg*-egyenletbe való behelyettesítéssel meghatározható volt az első hullámhosszérték, és ezzel lényegében megnyílt az út a további kristályszerkezeti vizsgálatokhoz.

LAUE és BRAGG eljárása viszonylag nagyobb, jól fejlett kristályt igényel. Számos esetben azonban kristályos por áll rendelkezésre. A DEBYE—SCHERRER-módszer lényege, hogy a kristályos port vékony pálcikává sajtolják vagy speciális üvegből, újabban műanyagból készült kapillárisba töltik, illetve műanyag szálra ragasztják fel, és helyezik a *Debye—Scherrer*-kamra közepén levő forgatható mintatartóra.

A kristályos pormintában a szemcsék, kristálykák különböző orientációban helyezkednek el, és lesz köztük számos olyan helyzetű, amelyek hálózati síkjai a röntgensugár irányával megfelelő ϑ szöget zárnak be, s így a sugarakat reflektálják. A reflektált sugár a primer sugárral $2\,\vartheta$ szöget zár be, mely a már említett elhajlási sugárkúp fél nyílásszögét adja meg *(149. ábra)*. A sugárkúp teljes nyílása $4\,\vartheta$. Az ily módon létrejött sugárkúp (-ok) görbe vonalak, ívek alakjában metszik a kamra belső falán, a minta köré henger alakban elhelyezett filmet. Két összetartozó ív közötti S távolság megfelel $4\,\vartheta$-nak, és ha a kör alakban elhelyezett film rádiusza R, akkor

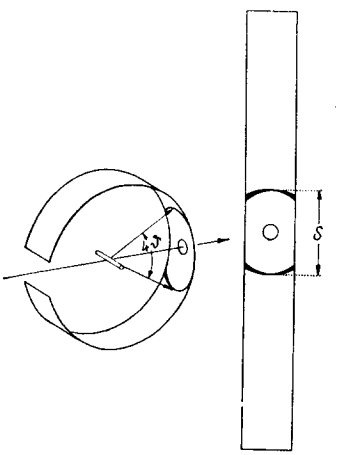
$$S = R \cdot 4\,\vartheta,$$

illetve ebből

$$\vartheta = \frac{S}{4R}$$

Ilyen módon egy-egy sugárkúpnak megfelelő két-két összetartozó vonalpár távolságának megmérésével sorra meghatározhatjuk az egyes sugárkúpokhoz tartozó ϑ értéket.

A megfelelő mérések, illetve korrekciók elvégzése után — amelyekre itt nem térünk ki — a kapott ϑ-értékeket a *Bragg*-egyenletbe helyettesítve meghatározzuk a d-értékeket, illetve az adott d-értékekhez tartozó vonalak relatív in-



149. ábra.
Debye-Scherrer-porfelvétel elve

tenzitását. Minthogy pedig a reflexiók elhelyezkedése a kristály elemi cellájának típusától és alakjától, a reflexiók relatív intenzitása pedig a cellán belül az atomok elrendeződésétől függ, a reflexiók helyzetének és intenzitásának meghatározásával a kristályszerkezetet jellemeztük. A porfelvétellel nyert diagrammal, illetve a meghatározott *d*-értékek és a hozzájuk tartozó vonalintenzitások segítségével a kristályt akkor is azonosítani tudjuk, ha a felvételt egyébként részletesen nem sikerül értelmezni.

A röntgensugár-analízissel a reflexiók geometriai helyzetének értékeléséből meghatározható az elemi cella mérete, illetve a kémiai összetétel és sűrűség ismeretében ezekből kiszámítható az elemi cellában helyet foglaló atomok, illetve a tapasztalati képletnek megfelelő atomcsoportok száma. A reflektáló hálózati síkok elrendeződésének megállapítása (indexelése) révén juthatunk el a cella szimmetriaviszonyainak, a tércsoportnak a meghatározásához. Mivel pedig az atomok röntgensugárszóró képessége függ a bennük levő elektronok számától — a reflexiók intenzitásából az elemi cellában, az egyes hálózati síkokban helyet foglaló atomok minőségére következtethetünk. Teljes szerkezetvizsgálathoz viszonylag jól fejlett, jól orientálható kristályokra van szükség, a porfelvétel magában rendszerint inkább ismeretlen anyagok azonosítására használható.

A kristályszerkezet röntgensugárral történő vizsgálatában lényeges szerepe van a diffraktométeres eljárásnak, továbbá orientálható egykristályokat alkalmazó forgatásos módszereknek pl. a *Polányi*-féle vagy a *Weissenberg*-féle módszernek. Ezek behatóbb tárgyalása azonban a megfelelő szakkönyvek körébe tartozik (l. 16. o. Irodalom).

2. AZ ATOMSZERKEZET ÉS AZ ELEMEK PERIÓDUSOS RENDSZERE

A kristályrácsokat felépítő atomok, ionok, molekulák méretei és a közöttük érvényesülő kötőerők elsőrendű fontosságúak a kristályrács tulajdonságai szempontjából. Az atom- és ionrádiuszok változása, az ionok képződése, ill. kovalens kötés esetén az elektronpárok kialakulása az atomok elektronhéj-szerkezetével van összefüggésben és azzal magyarázható. Ezért röviden foglalkoznunk kell az atomok szerkezetével és ezt a szerkezetet tükröző periódusos rendszerrel (4. táblázat).

Az atomokat első közelítésben gömb alakú részecskéknek tekintve, azok sugara 10^{-8} cm (1 Å) nagyságrendű, míg az atommag mérete 10^{-12} cm, tehát az előbbihez viszonyítva igen kicsi. Az atom tömege a pozitív töltésű atommagban összpontosul, amely pozitív töltésszám egyenlő az elem periódusos rendszerbeli rendszámával (Z).

Az atommag pozitív töltésű protonokból és semleges neutronokból (együtt nukleonok) épül fel, melyek egymássá átalakulhatnak. Az atommagra jellemző tömegszám (A) ezek szerint a protonok számának (a Z rendszámnak) és a neutronok számának (N) az összege:

$$A = N + Z.$$

Az atommag tömege (M, ami gyakorlatilag egyenlő az atomsúllyal) tehát a proton ($p = 1{,}007\ 58$ fizikai atomsúlyegységnyi) tömegének és a neutron ($n = 1{,}008\ 985$ fizikai atomsúlyegységnyi) tömegének, valamint a rendszámnak az ismeretében kiszámítható:

$$M = Z \cdot p + (A - Z)\, n.$$

Az atommagot a semleges atomban annyi elektron (egységnyi negatív töltésű elemi részecske) veszi körül, amennyi az atommag pozitív töltése, azaz az elem rendszáma. Az elektronok elektronburkot alkotnak, és állandóan nagy sebességgel keringenek az atommag körül meghatározott, az illető atomfajtára jellemző pályákon. Az elektron töltése, tömege és fajlagos töltése már a katódsugarakon végzett mérésekből közvetlenül ismeretes volt. Az elektron tömege a proton tömegének 1/1836 része: $9{,}105 \cdot 10^{-28}$ g. Az elektron töltése: $4{,}802 \cdot 10^{-10}$ elektrosztatikus egység.

Az atomban levő elektronok csak meghatározott számban és előírt, diszkrét pályákon keringhetnek, amely pályák energiaszinteket jelentenek. Két energiaszint különbsége egyenlő az atom által kisugárzott fény (színképvonal) energiájával:

$$E_n - E_m = h\nu, \tag{1}$$

ahol ν a színképvonal frekvenciája, h pedig a *Planck*-féle hatáskvantum (univerzális állandó).

Az atom elektronburka réteges felépítésű; az egyes elektronhéjak (energianívók) közötti átmenet csak az (1) ún. *Bohr*-féle frekvenciafeltételnek megfelelően történhet. Az elektronok pályáit a *kvantumszámok* határozzák meg, ame-

lyeknek a *Bohr*-féle atommodell közelítő, szemléletes jelentést próbált adni. Eszerint az *n főkvantumszám* az atomban körpályán mozgó elektronok pályájának a sugara. A továbbiakban (ellipszispályákat is feltételezve) ezeket még egy adattal, az *l mellékkvantumszám*mal jellemzik, ahol $l = 0, 1, 2, \ldots n - 1$ lehet. A mozgó elektronnak a mag körüli mozgása folytán és önmagában is impulzusmomentuma és mágneses momentuma van, amit még két adat: a *mágneses* (*m*) és a *spinkvantumszám* (*s*) jellemez. Előbbi —1-től 0-án át +1-ig változhat, utóbbi $\pm \frac{1}{2}$ értéket vehet fel.

A közös főkvantumszámú elektronok egy-egy *elektronhéj*at alkotnak. Az $n = 1$ főkvantumszámú *K* héj az atommaghoz legközelebbi elektronpályát jelenti, az $n = 2, 3, 4$ stb. főkvantumszámú héjak az atommagtól mind távolabb fekvő *L*, *M*, *N*, *O*, *P*, *Q* héjak.

Az $l = 0$ mellékkvantumszámú (kör) pálya az *s állapot*nak, az $l = 1, 2, 3$ stb. mellékkvantumszámú (ellipszis) pályák sorra a *p*, *d*, *f* stb. állapotoknak felelnek meg. Az azonos mellékkvantumszámú elektronok egy *alhéj*at alkotnak.

Az atom (kísérletileg is igazolt) mechanikai és mágneses momentuma a kvantumelmélet alapján kiszámítható. Ezeknek, valamint a spinmomentumnak az értéke vektoriálisan összeadódik, és az egyes elektronok megfelelő értékeiből meghatározható.*

Az atomok színképe (spektroszkópiai sajátságai) és kémiai tulajdonságai alapján megállapítható, hogy egy atomon belül nem lehet két vagy több olyan elektron, amelynek mind a négy kvantumszáma azonos. Ez a törvény a *Pauli-féle tilalmi elv*, amely megszabja az egyes héjakon, ill. alhéjakon elhelyezkedő elektronok számát, vagyis az elektronok elhelyezkedését az atomban. A *Pauli*-elvben megnyilvánuló törvényszerűség következménye az elektronburok réteges felépítése, ami az elemek sajátságainak periodikus ismétlődésére vezet. Mivel az anyag kémiai és egyes fizikai (pl. optikai) sajátságai, illetve átalakulásai aránylag kisebb energiaváltozásokkal járnak, ezek a magtól távolabbi, ún. külső elektronhéjban okoznak változást. Az atom ezen fizikai és kémiai sajátságait a külső elektronhéj szerkezete szabja meg: ezek tehát *periodikus sajátságok*. A nagyobb energiát igénylő változások, így pl. az elemre jellemző karakterisztikus röntgensugárzás az atomnak a maghoz közeleső részével kapcsolatos. Itt a mag vonzó hatása folytán már nem periodikus a változás, a karakterisztikus röntgenszínkép vonalainak hullámszáma (illetve annak négyzetgyöke) lineárisan változik a rendszámmal *(Moseley-törvény)*. Ugyanígy természetesen nem periodikus az atomsúlynak a rendszámmal való változása sem.

*

Az optikai és röntgenszínképek tanulmányozása, valamint az egyes elemek atomjai ionizációs energiáinak mérése, továbbá az ismertetett elméleti megfontolások (frekvenciaelv, *Pauli*-elv) alapján felépíthető a *Mendelejev-féle periódusos rendszer* (3. táblázat). Ehhez azonban még tekintetbe kell venni a következőket:

* Lásd bővebben:
ERDEY-GRÚZ T.: Az anyagszerkezet alapjai (Műszaki Kiadó, 1961)
ERDEY-GRÚZ T.—SCHAY G.: Elméleti fizikai kémia I. 19. §.

(Az elemek jele előtt a rendszám, alatta a természetes elemek kémiai atomsúlya van.
[ ] a mesterségesen előállított radioaktív elemek leghosszabb felezési idejű izotópjának tömegszáma.)

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	0
1.	1 H 1,0080								2 He 4,003
2.	3 Li 6,940	4 Be 9,013	5 B 10,82	6 C 12,011	7 N 14,008	8 O 16,000	9 F 19,00		10 Ne 20,183
3.	11 Na 22,991	12 Mg 24,32	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,975	16 S 32,066	17 Cl 35,457		18 Ar 39,944
4.	19 K 39,100 29 Cu 63,54	20 Ca 40,08 30 Zn 65,38	21 Sc 44,96 31 Ga 69,72	22 Ti 47,90 32 Ge 72,60	23 V 50,95 33 As 74,91	24 Cr 52,01 34 Se 78,96	25 Mn 54,94 35 Br 79,916	26 Fe 27 Co 28 Ni 55,85 58,94 58,71	36 Kr 83,80
5.	37 Rb 85,48 47 Ag 107,880	38 Sr 87,63 48 Cd 112,41	39 Y 88,92 49 In 114,82	40 Zr 91,22 50 Sn 118,70	41 Nb 92,91 51 Sb 121,76	42 Mo 95,95 52 Te 127,61	43 Tc [99] 53 I 126,91	44 Ru 45 Rh 46 Pd 101,1 102,91 106,7	54 Xe 131,30
6.	55 Cs 132,91 79 Au 197,0	56 Ba 137,36 80 Hg 200,61	Lantán- sorozat 81 Tl 204,39	72 Hf 178,50 82 Pb 207,21	73 Ta 180,95 83 Bi 209,00	74 W 183,86 84 Po [210]	75 Re 186,22 85 At [210]	76 Os 77 Ir 78 Pt 190,2 192,2 195,09	86 Rn 222
7.	87 Fr (AcK) [223]	88 Ra 226,05	Aktínium- sorozat						

Lantán-sorozat (l. ritkaföldfém-sorozat, lantanidák)

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tu	70 Yb	71Lu(Cp)
138,92	140,13	140,92	144,27	[145]	150,35	152,0	157,26	158,93	162,51	164,94	167,27	168,94	173,04	174,99

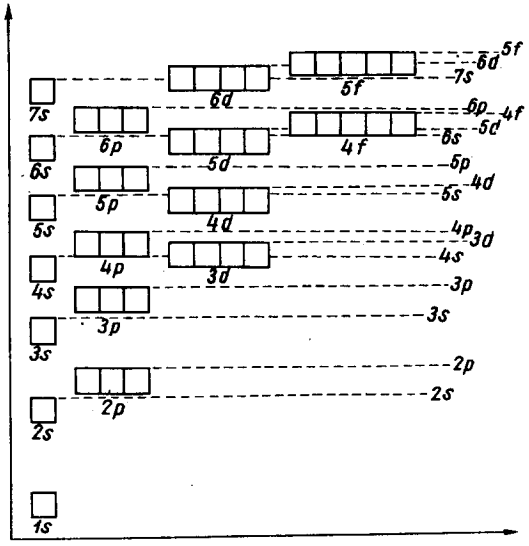
Aktínium-sorozat (2. ritkaföldfém-sorozat, aktinidák)

89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No(?)	103 Lw
227	232,05	231	238,07	[237]	[242]	[243]	[245]	[249]	[249]	[255]	[255]	[256]	[253]	[257]

Az elektronok elrendeződésében érvényesül az általános természeti törvény, az *energiaminimumra való törekvés*, melynek értelmében az elektronok olyan elrendeződésre törekszenek, hogy összes energiájuk minimális legyen. Másrészt az atomban a lehető legnagyobb számú párosítatlan elektron igyekszik elhelyezkedni *(a maximális multiplicitás elve)*.

Két elektront, amelyek fő-, mellék- és mágneses kvantumszáma megegyezik és csak a spinkvantumszámuk különbözik, *párosított elektronok*nak nevezzük. Ha egy pálya egy cellájában csak egy elektron van, ezt *párosítatlan elektron*nak mondjuk.

Az elektronhéjak feltöltődésénél az elektron a rendelkezésre álló legkisebb energiájú szabad pályát foglalja el. Az elektronpályák energiája a *K*-, *L*- és az *M*-héjon, vagyis a legmélyebb szinteken 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p* sorrendnek megfelelően nő, vagyis a magtöltés növekedésével az elektronok sorra az említett pályákat töltik fel. Magasabb szinteken azonban más a helyzet, mert pl. a 4*s* szint kisebb energiát jelent, mint a 3*d* pálya, vagy az 5*s* pálya is kisebb energiájú, mint akár a 4*d*, akár a 4*f*, a 6*s* szint is kisebb energiát jelent, mint a 4*f*, vagy az 5*d*, vagy az 5*f* pálya energiája. Vagyis az energiaminimumra való törekvés eredményeként új héjak kiépülése indul meg, mielőtt még az előző héj feltöltődött volna. Pl. a 3. periódus a 18. rendszámú argonnal végződik, feltöltött *K* és *L* héj után az *M* héjon van s^2 és p^6 elektronja. A következő, 19. rendszámú, a 4. periódust kezdő elem a kálium. A belépő elektron nem a 3*d* szintre lép be, hanem a kedvezőbb 4*s* pályára (*N*-héj), ugyanez lesz a helyzet a következő kalciumnál is: az elektron ugyancsak a 4*s* pályára lép, de ezzel a 4*s* pálya feltöltött lesz, és a sorra következő elemmel, a szkandiummal megkezdődik a 3*d* pálya feltöltése, mely a cinknél teljessé válik, és csak ekkor fogja a következő elektron a galliumnál megkezdeni a 4*p* pálya feltöltését.



150. ábra.
Az egyes pályákhoz tartozó relatív energiaszintek

Az egyes pályákhoz tartozó relatív energiaszinteket a *150. ábra* mutatja be.

Az elemek elektroneloszlását szemléltető 4. táblázatból lényegében leolvasható az egyes héjak, illetve pályák feltöltődésének sorrendje, az egyes periódusok kialakulása, az elemek száma az egyes periódusokban.

4. táblázat

A kémiai elemek atomjainak elektronrendszere vázlatosan

Elem	Alap-term	K	L		M			N				O				P			Q
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
1 H	$^2S_{1/2}$	1																	
2 He	$^1S_0$	2																	
3 Li	$^2S_{1/2}$	2	1																
4 Be	$^1S_0$	2	2																
5 B	$^2P_{1/2}$	2	2	1															
6 C	$^3P_0$	2	2	2															
7 N	$^4S_{3/2}$	2	2	3															
8 O	$^3P_2$	2	2	4															
9 F	$^2P_{3/2}$	2	2	5															
10 Ne	$^1S_0$	2	2	6															
11 Na	$^2S_{1/2}$	2	2	6	1														
12 Mg	$^1S_0$	2	2	6	2														
13 Al	$^2P_{1/2}$	2	2	6	2	1													
14 Si	$^3P_0$	2	2	6	2	2													
15 P	$^4S_{3/2}$	2	2	6	2	3													
16 S	$^3P_2$	2	2	6	2	4													
17 Cl	$^2P_{3/2}$	2	2	6	2	5													
18 Ar	$^1S_0$	2	2	6	2	6													
19 K	$^2S_{1/2}$	2	2	6	2	6		1											
20 Ca	$^1S_0$	2	2	6	2	6		2											
21 Sc	$^2D_{3/2}$	2	2	6	2	6	1	2											
22 Ti	$^3F_2$	2	2	6	2	6	2	2											
23 V	$^4F_{3/2}$	2	2	6	2	6	3	2											
24 Cr	$^7S_3$	2	2	6	2	6	5	1											
25 Mn	$^6S_{5/2}$	2	2	6	2	6	5	2											
26 Fe	$^5D_4$	2	2	6	2	6	6	2											
27 Co	$^4F_{9/2}$	2	2	6	2	6	7	2											
28 Ni	$^3F_4$	2	2	6	2	6	8	2											
29 Cu	$^2S_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	1											
30 Zn	$^1S_0$	2	2	6	2	6	10	2											
31 Ga	$^2P_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	2	1										
32 Ge	$^3P_0$	2	2	6	2	6	10	2	2										
33 As	$^4S_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	3										
34 Se	$^3P_2$	2	2	6	2	6	10	2	4										
35 Br	$^2P_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	5										
36 Kr	$^1S_0$	2	2	6	2	6	10	2	6										
37 Rb	$^2S_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6			1							
38 Sr	$^1S_0$	2	2	6	2	6	10	2	6			2							
39 Y	$^2D_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2							
40 Zr	$^3F_2$	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2							
41 Nb	$^6D_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1							
42 Mo	$^7S_3$	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1							
43 Tc	$^6D_{9/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1							
44 Ru	$^5F_5$	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1							
45 Rh	$^4F_{9/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1							
46 Pd	$^1S_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	10									

4. táblázat (folytatás)

Elem	Alap-term	K	L		M			N				O				P			Q
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
47 Ag	$^2S_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1							
48 Cd	$^1S_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2							
49 In	$^2P_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1						
50 Sn	$^3P_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2						
51 Sb	$^4S_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3						
52 Te	$^3P_2$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4						
53 I	$^2P_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5						
54 Xe	$^1S_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6						
55 Cs	$^2S_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1			
56 Ba	$^1S_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2			
57 La	$^2D_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2			
58 Ce	$^3H_4$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1		2			
59 Pr	$^4K_{11/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	1		2			
60 Nd	$^5L_6$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	1		2			
61 Pm	$^6L_{6/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	1		2			
62 Sm	$^7K_4$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	1		2			
63 Eu	$^8H_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6	1		2			
64 Gd	$^9D_2$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2			
65 Tb	$^8H_{17/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6	1		2			
66 Dy	$^7K_{10}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6	1		2			
67 Ho	$^6L_{10/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6	1		2			
68 Er	$^5L_{10}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	1		2			
69 Tu*	$^4K_{17/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6	1		2			
70 Yb	$^3H_4$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6	1		2			
71 Lu**	$^2D_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2			
72 Hf	$^3F_2$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2			
73 Ta	$^4F_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2			
74 W	$^5D_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2			
75 Re	$^6S_{5/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2			
76 Os	$^5D_4$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2			
77 Ir	$^4F_{9/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2			
78 Pt	$^3D_3$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1			
79 Au	$^2S_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1			
80 Hg	$^1S_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2			
81 Tl	$^2P_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1		
82 Pb	$^3P_9$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2		
83 Bi	$^4S_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3		
84 Po	$^3P_2$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4		
85 At	$^2P_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5		
86 Rn	$^1S_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		
87 Fr	$^2S_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1
88 Ra	$^1S_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2

* Jelölik *Tm*-mel is

** A lutéciumot (Lu) régebben kassziopeiumnak (Cp) nevezték.

4. táblázat (folytatás)

Elem	Alap-term.	K	L		M			N				O				P			Q
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
89 Ac	$^2D_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2
90 Th	$^3F_2$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1	2	6	1	2
91 Pa	$^4F_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
92 U	$^5D_0$	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
93 Np		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
94 Pu		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6	1	2
95 Am		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6	1	2
96 Cm		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
97 Bk		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1	2
98 Cf		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6	1	2
99 Es		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6	1	2
100 Fm		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6	1	2
101 Md		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6	1	2
102 No		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6	1	2
103 Lw		2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2

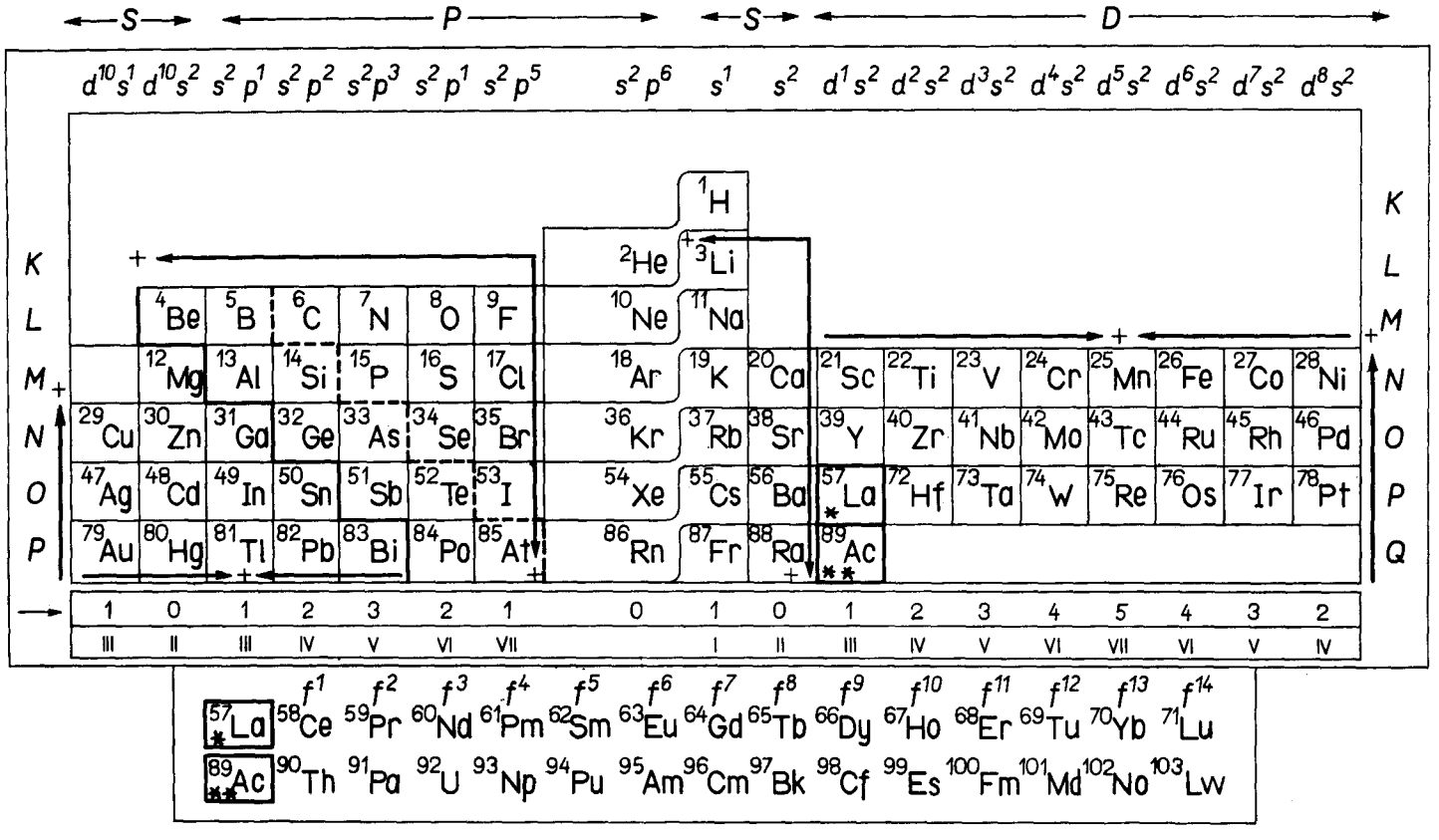
Az idők folyamán az eredeti *Mendelejev*-féle periódusos rendszernek igen sokféle változatát dolgozták ki. Ettől az ún. „rövid" periódusos rendszertől több szempontból eltérőek a *Werner*-féle ún. „hosszú" periódusos rendszer különböző változatai. Ezek közül a *Szabó—Lakatos-féle periódusos rendszert* ismertetjük.

A SZABÓ Z. és LAKATOS B. által felállított periódusos rendszert (5. táblázat) a következőkben foglaljuk össze:*

A táblázat felépítésének alapjául a tulajdonságokat elsősorban hordozó $l = 0, 1, 2, 3$ mellékkvantumszámoknak megfelelő *s*, *p*, *d*, *f* pályákat betöltő elektronok elrendeződésének pontos számbavétele szolgál. A nemesgázok a táblázat közepére kerülnek. Ettől jobbra előbb egy üres *d* pálya fölé épülő *s*, azután a *d* pálya feltöltődésével létrejövő elemek sorakoznak, míg a táblázat bal oldalára kerülnek egy betöltött *d* pálya felett épülő *s*, valamint a *p* pálya betöltésével kialakult elemek. Az *f* pálya feltöltődésével kialakult lantanida- és aktinidasor elkülönítve kerül besorolásra. A rendszer közepén végigvonuló vastag választóvonal a periódusok kezdő és lezáró elemei között húzódik. A választóvonaltól jobbra levő első oszlop *n*-dik eleme az *n*-dik periódust kezdi meg, míg a tőle balra levő oszlop *n*-dik eleme az *n*-dik periódust zárja le. A rendszerezés világosan szemlélteti az elektronburok kiépülésének sorrendjét: látható, hogy egy adott főkvantumszámú héj a megfelelő nemesgázzal még nincsen teljesen feltöltve, hanem ez a feltöltődés ugyanabban a sorban, a nemesgázok után, a rendszer jobb oldalán folytatódik, továbbá, hogy egy adott főkvantumszámú héj *d* típusú pályájának kiépülése után a következő sorban a következő főkvantumszámú héj *s* és *p* típusú pályájának betöltése folyik.

* SZABÓ Z.: Válogatott fejezetek a modern szervetlen kémiából, (Tankönyvkiadó, Bp. 1959).

Szabó—Lakatos-féle periódusos rendszer 5. táblázat



Az energiaminimumra való törekvés következtében több helyen megszakad a legkülső héj kiépülése, és helyette az üresen maradt belső héj kiépülésére kerül sor, mint azt a lantanidáknál is tapasztaljuk. A fizikai és a kémiai sajátságok alakulása szempontjából természetesen lényeges, hogy a még üres héjak közül melyiknek a feltöltődése folyik. Minél belsőbb héj épül ki az egyes elemcsoportoknál, az illető csoport elemei horizontális irányban fizikai és kémiai sajátságaikat illetően annál nagyobb hasonlóságot mutatnak. A rendszer a szemléltetésnél ezt a szempontot is figyelembe veszi. Érvényesül a táblázatban az elemek sajátságainak lépcsőzetes változása is, ami viszont lehetővé tette az elemek természetes felosztását 7 csoportra: 1. nemesgázok, 2. nemfémek, 3. félfémek, 4. másodfajú fémek, 5. alkáli- és alkáliföldfémek, 6. átmenetifémek, 7. ritkaföldfémek. A periódusos rendszer bal oldalán vastag vonallal meghúzott lépcső az egyes elemcsoportok elválasztására is szolgál, és egyben a kötéstípusokat is elválasztja egymástól. Felette túlnyomóan kovalens, alatta pedig inkább ionos kötés alakul ki. A szaggatott vonallal jelzett lépcső pedig a félfémek csoportját választja el a nemfémes elemektől. A periódusos rendszer ezen új alakjában az ionok képződésük, valamint a már kialakult ionok elektronkonfigurációja szempontjából egymástól élesen elválasztható csoportokra oszthatók. A nemesgázoktól balra a szaggatott vonallal kihúzott lépcsőig elhelyezkedő elemek elektronfelvétellel mindig nyolcas héjú ionokat képeznek. A fölépcső alatti elemek 18-as vagy 18 + 2-es héjú ionokat képeznek a Cu^{2+} kivételével. A két lépcső közötti félfémek mind a három említett konfigurációjú ionokat képezhetik elektronfelvétellel, illetve -leadással. A nemesgázoktól jobbra levő elemek a mangáncsoportig egyaránt képeznek nemesgázhéjú és le nem zárt héjú ionokat, a mangáncsoporttól jobbra levők pedig csak le nem zárt héjú ionokat alkotnak.

3. KRISTÁLYRÁCSOK ÉS A KÉMIAI KÖTÉS

Ha atomok egymással molekulákká kapcsolódnak, ezek kialakulásában a külső, le nem zárt héj elektronjai vesznek részt, míg a belső, lezárt héjak elektronjainak a kémiai kötésben szerepük nincs. A molekulaképződés az elektronkonfiguráció további stabilizálását jelenti. Ezt a stabilizálást az atomok elérhetik oly módon, hogy egy vagy több elektron az egyik atomról teljesen átmegy a másik atomra, pozitív és negatív töltésű ionok képződnek, s a molekulát az ellentétes töltésű ionok közötti elektrosztatikus vonzás tartja össze: a *kötés ionos*. A stabilizálódás létrejöhet *kovalens kötés* kialakulásával is, ebben az esetben a kötést mindkét atommagot körülvevő pályán mozgó, tehát mindkét atommaghoz tartozó elektronpárok (vegyértékelektronok) hozzák létre, amikor is az egyik atom párosítatlan elektronjai (amelyeknek nincsen az atomban ellentétesen egyenlő párjuk) a másik atom párosítatlan elektronjaival ellentétesen egyenlő spinű párrá kapcsolódnak. *Fémes kötés* alakul ki, ha a kötést létrehozó elektronok nemcsak két atomhoz (atomtörzshöz), hanem a pozitív atomtörzsek között szabadon mozgó elektrongázt alkotva elvileg valamennyi atomhoz tartoznak.

Fellépnek még a több molekulából összetett (komplex) vegyületekben sokkal lazább kötést létesítő ún. *van der Waals*-féle erők, melyeknek nagy szerepük van pl. kristályok molekuláinak összetartásában. Jelentősek továbbá a H-atomok közvetítésével létrejövő ún. *hidrogénkötések* vagy hidrogénhíd-kötések pl. a vízmolekulában vagy szerves vegyületekben.

Valamennyi kötésfaj lényegében az atommag és az elektronok, vagy az elektronok egymás közötti kölcsönhatásának eredménye, amikor is a kötésben résztvevő atomok felépítésétől, elektronjainak számától, energiaállapotától függően különböző hatások érvényesülnek. Ennek folytán igen ritka az olyan kristályrács, amelyben kizárólag csak az egyik vagy másik kötésfaj szerepel, annál gyakoribbak az olyan kristályrácsok, amelyekben változó mértékben különböző kötésfajok érvényesülnek.

Ionos kötés. A *Kossel—Lewis*-féle oktettelmélet szerint a szabad atomok kapcsolódásukkor annyi elektron leadásával, illetve felvételével stabilizálják külső elektronhéjukat, amennyivel elérik a hozzájuk legközelebb eső nemesgáz elektronkonfigurációját. Ezt a stabilizációt a nemesgázok előtt álló elemek elektronfelvétellel (anionképződés), az utánuk következők pedig elektronleadással (kationképződés) érik el. Azt, hogy egy atom az előtte vagy utána álló nemesgáz elektronkonfigurációját éri-e el, a legnegatívabb és a legpozitívabb elem kivételével általánosságban a partner elektrokémiai jellege határozza meg. Pl. a NaCl-ban a Na^+-ion a neon, a Cl^--ion pedig az argon elektronkonfigurációját éri el. Az ionok töltésszámát, az *ionvegyértéket* az szabja meg, hogy az elem a periódusos rendszerben hány oszloppal áll a legközelebbi nemesgáz előtt vagy után (lásd: *Szabó—Lakatos*-féle periódusos rendszer). Ionok képződésekor *nemesgáz-konfigurációjú ionok* képződnek az ionvegyértéknek megfelelő számú elektron leadásával vagy felvételével általában azon elemek atomjaiból,

amelyek a nemesgázok közelében vannak. Ilyen s^2p^6 külső elektronhéjú ionok pl. a Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, O^{2-}, F^-. A hosszabb periódusokban képződhetnek *nemnemesgáz-konfigurációjú ionok* is, éspedig vagy stabilis, lezárt $s^2p^6d^{10}$ elektroneloszlású külső héjjal, mint pl. a Cu^+, Ag^+, Zn^{2+}, Ca^{2+},Hg^{2+}, Ga^{3+}, Tl^{3+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}, Pb^{4+}, vagy még ugyancsak stabilis 18 + 2 elektroneloszlású ($s^2p^6d^{10}$) + + s^2 külső héjjal, mint pl. a Tl^+, As^{3+}, Sb^{3+}, Pb^{2+}, de képződhetnek nem teljesen feltöltött külső héjú ionok is 9—17 elektronnal a külső héjban ($s^2p^6d^{1-9}$), mint pl. a Mn^{2+}, Ti^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Pt^{4+}, vagy létrejöhetnek olyan ionok, amelyeknél megvan ugyan a stabilis, 8 elektront tartalmazó s^2p^6 eloszlású külső héj, de ez alatt nem teljes belső héj van, mint pl. a ritkaföldfémeknél.

A nemnemesgáz-konfigurációjú ionok általában változó vegyértékűek, a héj nem annyira stabilis, mint a nemesgáz-konfigurációjú héj, könnyebben bontható meg további elektronelvonással. A le nem zárt héjú ionok rendszerint színesek.

Az ionkristályok az ellentétes töltésű ionok sztöchiometriai halmazának tekinthetők, az egész kristály egyetlen óriásmolekula. A rácspontokban ellentétes töltésű egyszerű vagy összetett ionok foglalnak helyet. Az első közelítésben merev, gömbszimmetrikus elektronburkúnak tekintett ellentétes töltésű ionok között *Coulomb*-féle elektrosztatikus vonzóerő hat, amely arányos a töltések szorzatával és fordítva arányos a pontszerű töltések távolságának négyzetével:

$$K = \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{r^2}.$$

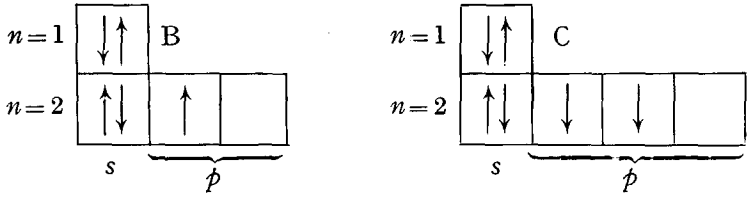
Számításba kell azonban venni a taszítóerőket is a $\frac{b}{r^m}$ kifejezéssel, ahol b a *Born*-féle állandó, m értéke az ionfajtól függően változó, pl. $m = 7$ a Ne-szerű ionokra, $m = 9$ az Ar-hoz hasonló ionokra, $m = 10$ a Kr-hoz hasonló ionokra stb. Az ionrácsokra, illetve az ionos kötésre jellemző, hogy irányítatlan. Az ionokat a rácsban annyi szomszédos ion veszi körül, amennyit egyrészt a geometriai viszonyok (rádiuszhányados) lehetővé tesznek, másrészt amennyi szükséges és elegendő ahhoz, hogy a rács kifelé elektromosan semleges legyen.

Az elektronsűrűség eloszlását vizsgálva ionkristályokban — amelyekben valóban az ionos jelleg dominál —, megállapították, hogy az elektronsűrűség az ionok között gyakorlatilag zérus, és hogy az elektronok gömbszimmetrikusan helyezkednek el az ionsúlypont körül.

Kovalens kötés. Az atomrácsok rácspontjaiban semleges atomok ülnek, amelyeket közös elektronpárok által létrehozott kovalens kötés tart össze. Az egy vegyértéknek megfelelő kovalens kémiai kötést két elektron hozza létre, amelyek egyikét többnyire az egyik atom, a másikat a másik atom szolgáltatja. Minthogy a kovalens kötést elektronpárok hozzák létre, az egyes atomok legfeljebb annyi kötéssel kapcsolódhatnak egymáshoz, annyi vegyértékűek lehetnek, ahány elektronpárnak helye van a legkülső elektronhéjban. A kovalens kötés létrehozásában általában olyan párosítatlan elektronok vesznek részt,

amelyeknek az atomban nincsen ellentétesen egyenlő spinű párjuk. A párosított elektronok, amelyeknek spinje ellentétes, de a többi kvantumszámuk megegyezik, a kémiai kötés szempontjából nem jönnek számításba. Ha viszont két atomban van egy-egy párosítatlan elektron, úgy ezek ellentétes spin esetében párt alkotnak egymással, és a két atom között kovalens kötést hoznak létre.

Számos esetben azonban a kötés kialakulása oly módon jön létre, hogy eredetileg párosított elektronok szétválnak, és újabb pályák létesülnek, illetve a most már párosítatlan elektron meglevő pályán még eddig be nem töltött helyet foglal el. Ez a jelenség a *hibridizáció*, az így kialakult, illetve betöltött pályák a *hibridpályák*. Pl. a B-atom külső elektronhéjának az elektronkonfigurációja $2s^2 2p^1$, azaz külső elektronhéjában csak egy párosítatlan p-elektronja van, mégis három vegyértékű, mert molekulaképzéskor a $2s^2$ elektronpár egyik elektronja be nem töltött p pályára megy át, s így kovalens kötés céljaira három párosítatlan elektron áll rendelkezésre, azaz a hibridizáció következtében elektroneloszlása $2s2p^2$ lesz. Hasonló a helyzet pl. a szénatomnál is, melynek elektronkonfigurációja alapállapotban $2s^2 2p^2$. Az egyik s-elektron még szabad p pályára megy át, s a $2s2p^3$ elektronelrendeződés már négy párosítatlan elektront jelent.



A kovalens kötés *irányított* (irányítottak a hibridpályák is), a kristályrácsban egy-egy atom körül kialakuló koordináció meghatározásánál elsősorban az adott atom *koordinációs száma* érvényesül. Egy-egy atom koordinációs számán azon elektronpárok számát értjük, amelyek valamely központi atomhoz kötést létesítenek. A kovalens kötés révén is kialakul az elektronoktett (s^2p^6), elsősorban a kisebb rendszámú elemeknél. Ezekre tehát a koordinációs szám 4, nagyobb rendszámú elemek esetén azonban (3. periódusban) lehetséges 6-os, illetve még nagyobb rendszámúaknál 8-as koordinációs szám is. A 4-es koordináció kialakulása nem jelenti, hogy a kötéshez a két atom egyenlően adja a vegyértékelektronokat. Pl. a szfalerit- (ZnS-) rácsban a kötéshez a Zn-atom 2, a S-atom 6 elektront ad. Ez a 8 vegyértékelektron úgy oszlik meg, hogy a tetraéder csúcsai felé irányuló négy kötés mindegyikét egy-egy elektronpár hozza létre.

Átmenet az ionos és kovalens kötés között. A polarizáció

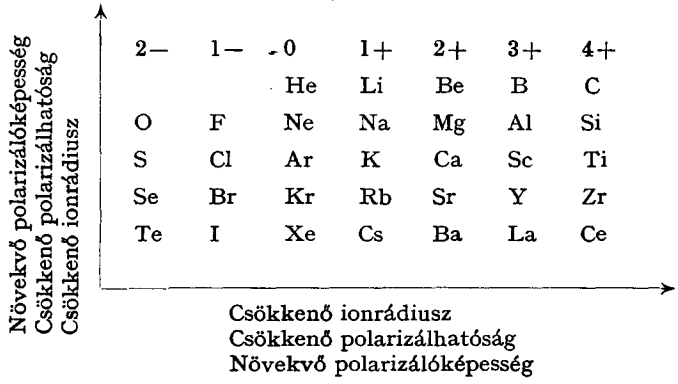
A tiszta ionkötés és a tiszta kovalens kötés szélső határesetek, a két kötéstípus nem választható el élesen egymástól, s a kötésben valójában változó arányban érvényesülhet az ionos és a kovalens jelleg. Ha tiszta ionos kötésből indulunk ki, a két ion elektronburka többé-kevésbé deformálólag hat egymásra, *polarizálja* egymást. A kation polarizálóképességének, illetve az anion polarizálhatóságának növekedésével a két elektronburok többé-kevésbé egybeolvadhat, azaz a két szélső kötéstípus, az ionos és a kovalens kötés között a polarizáció következtében folytonos átmenet alakulhat ki. A *polarizáció* jelensége abban áll, hogy külső erőtér hatására megváltozik az atomok, ionok, molekulák alapállapotbeli töltéseloszlása, a pozitív és negatív töltések súlypontja elválik egymástól.

Különösen kis méretű, nagy töltésű kationok tudnak erős polarizáló hatást kifejteni, és a nagyobb méretű anionok polarizálhatók jelentősen. A kicsiny, nagy töltésű kationok erős vonzó hatást gyakorolnak a szomszédos nagy anion elektronburkára, s azt deformálják; az anion polarizálódik, egyben a két ion közötti távolság is csökken. Növekvő polarizációval csökken a kötés ionos jellege is. A polarizálhatóságra, illetve a polarizálóképességre hatással van az ion mérete, töltése és az elektronkonfiguráció.

A polarizálhatóság azonos töltés esetén az ion méretével növekszik, így az anionok mindig erősebben deformálhatók, mint a kationok. Általánosságban: minél több elektronja van egy ionnak, annál erősebben polarizálható. Ugyanazon fém különböző vegyértékű kationjainak polarizálhatósága a vegyérték növekedésével csökken, míg az anionoknál a növekvő negatív töltéssel növekszik.

Az ionok polarizálóképessége függ az elektronkonfigurációtól is. Így azonos töltés és hasonló rádiusz esetén a nemesgázhoz nem hasonló héjú ionok polarizáló hatása erősebb, mint a nemesgázhéjú ionoké. A Zn^{2+}-ion pl. erősebben polarizál, mint a Mg^{2+}, a Cd^{2+} erősebben, mint a Ca^{2+} vagy a Cu^{+}, az Ag^{+} erősebben, mint a K^{+}.

Az ionok relatív polarizálóképességének, illetve polarizálhatóságának változása az alábbiakban követhető:



A polarizációnak lényeges befolyása van a rácstípus, a kötéstípus, az iontávolságok változására. Az erős polarizáció következtében az atommagok is elmozdulnak, ami a polarizáció nélküli helyzethez viszonyítva a rácsbeli iontávolságok jelentős megrövidülését eredményezi. Minthogy a kötés erősségére az iontávolságok is hatással vannak, az iontávolságok megrövidülése a polarizáció következtében a kötés erősségének növekedését is jelenti. A tisztán ionos jellegű kötés növekvő polarizációval egyre fokozottabban kovalens jelleget vesz fel. Pl. az ezüst-halogenidek sorában az AgF-tól az AgI felé haladva az anion méretének növekedésével erősödik a polarizáció, fokozottabban csökken az iontávolság, növekszik a kötésben a kovalens jelleg, és ennek megfelelően csökken az adott ezüst-halogenid oldékonysága (l. 6. tábl.)

6. táblázat

Vegyület	Kation és anion rádiusza		Iontávolság		Kovalens jelleg	Oldhatóság, mól/l
			számított	talált		
AgF		F^- : 1,33	2,46	2,46	10%	nagy
AgCl	Ag^+:	Cl^- : 1,81	2,94	2,77	24%	$0{,}9 \cdot 10^{-5}$
AgBr	1,13;	Br^- : 1,96	3,09	2,88	26%	$4{,}5 \cdot 10^{-5}$
AgI		I^- : 2,20	3,33	2,81	46%	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$

Az ionos és a kovalens kötést egyaránt jellemzi, hogy csak meghatározott számú atomot (iont) képes összekapcsolni, vagyis a kötési erők a vegyértékeknek megfelelő számú atom összekapcsolásával telítődnek.

Általánosságban azt mondhatjuk, hogy a rácsban a kötés annál inkább ionos típusú, minél nagyobb a vegyületet alkotó atomok kémiai jelleme közti különbség. Így tiszta ionkötést találunk pl. a NaCl, általában alkáli-halogenidek esetében. Hasonlóan hajlamosak az ionkötés képzésére az alkáliföldfémek és a VI. csoport kétértékű anionjai is. Azonos vegyértékű ionoknál a kötés kovalens jellege annál nagyobb, minél kisebb a kation és minél nagyobb az anion rádiusza, vagyis minél nagyobb mérvű a polarizáció. Hasonlóan a 18-as külső elektronhéjú ionoknál azonos rádiusz esetében is nagyobb a kovalens kötési jelleg, mint az azonos rádiuszú, de 8-as héjú ionoknál.

A kötésben megnyilvánuló ionos jelleg százalékos mennyiségére az *elektronegativitás*-értékekből lehet következtetni. Az elektronegativitás PAULING szerint az az erő, amellyel a kötésben egy atom az elektronokat magához vonzani képes. Kiderült, hogy egy A-B kötés energiája annyival inkább különbözik az A-A, illetve B-B kötések energiáinak számtani közepétől, minél nagyobb az A és a B atomok kémiai jelleme közötti különbség:

$$E_{A-B} - {}^1/_2 \, (E_{A-A} + E_{B-B}) = \Delta_{A-B}.$$

A Δ különbség négyzetgyöke szorozva egy 0,208 konstanssal, arányos az A—B kötésben levő atomok x_A és x_B elektronegativitás-értékének különbségével:

$$(x_A - x_B) = 0{,}208 \sqrt{\Delta_{A-B}}.$$

Az ionos jelleg százalékos mennyisége és az elektronegativitás-értékek különbsége közötti összefüggéseket HANNAY és SMITH a következőként adták meg:

$$\text{százalékos ionos jelleg} = 16\,\Delta x + 3{,}5\,\Delta x^2,$$

ahol Δx jelenti az elektronegativitás-különbségeket (a PAULING által 1932-ben számított értékeket). Az ionos kötés százaléka néhány fontosabb pár kötésében:

K—O	69%,	Si—O	37%,
Na—O	65%,	H—O	29%,
Ca—O	62%,	Zn—S	20%,
Mg—O	55%,	Cu—S	13%,
Al—O	46%,	As—S	9%.

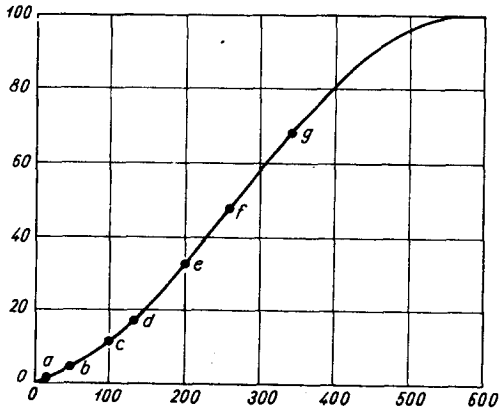
Így a különböző szilikátokban a Si—O-kötések jelentős részben kovalens kötések, míg az alkáli- és alkáliföldfémek kötése ezekben a szilikátokban inkább ionos jellegű.

POVARENNYIK az elektronegativitás-értékeket (N) kcal/g-atomban kifejezve az alábbi képletből számította:

$$N = \frac{I_m}{n} + F,$$

ahol I_m az n vegyértékre érvényes ionizációs potenciál és F az elektronaffinitás.

A *151. ábrán* a POVARENNYIK által megadott empirikus görbét tüntetjük fel, amelyen az ionos jelleg százalékos mennyiségét (ordináta) ábrázolta az általa számított elektronegativitás-értékek (N) különbségének függvényében.



151. ábra. Povarennyik-féle empirikus görbe

A görbéről leolvasható a különböző fém—oxigén vagy fém—szulfidkén párok kötésében érvényesülő ionos jelleg hozzávetőleges százalékos mennyisége.

A görbén feltüntetett pontok az ionos jelleg százalékos mennyisége és az elektronegativitás-értékek különbségének más módszerrel számított összefüggéseit adják meg a következő vegyületekre: *a)* AsH_3, *b)* HI, *c)* HBr, *d)* HCl, *e)* H_2O (PAULING, 1947), *f)* SiO_2, (BRAGG, 1929), *g)* NaCl (BRILL, 1940, 1953).

Néhány fém—oxigén, illetve fém—kén kötésre a fenti görbéből a *Povarennyik*-féle elektronegativitás-értékek *(N)* alapján meghatározott százalékos ionos jelleget a 7. táblázat tünteti fel (az adatok F. GORDON SMITH munkájából valók).

7. táblázat

Fémion	Elektronegativitás (N)	Oxid ΔN	Szulfid ΔN	Ionos-jelleg, % oxid	szulfid
K^+	100	430	285	86,6	54,3
Na^+	118	412	267	83,2	49,7
Ca^{2+}	137	393	248	79,4	45,0
Mg^{2+}	174	356	211	71,2	35,4
Fe^{2+}	185	345	200	68,7	32,7
Al^{3+}	220	310	165	60,3	24,5
Fe^{3+}	245	285	140	54,3	19,2
Si^{4+}	270	260	115	48,0	14,5
Zn^{2+}	208	322	177	63,2	27,2
Cu^{2+}	235	295	150	56,7	21,2
As^{5+}	310	220	75	37,7	8,2
H^+	328	202	57	33,2	5,8

Míg a NaCl-rácsban ható kötés a tiszta ionkötés típusának tekinthető, addig a gyémánt rácsában érvényesülő kötés a tiszta kovalens kötés típusaként fogható fel. Az elektronsűrűség vizsgálata is igazolta a kovalens kötésre vonatkozó megállapításokat, amennyiben a gyémánt rácsában a két szomszédos C-atom közötti elektronsűrűség 1,97-nek adódott, ami megfelel a kötést jelentő elektronpárnak.

Az ionos és kovalens kötés közötti átmenet különösen jól észlelhető a szilikátok $[SiO_4]$-tetraédereiben vagy az anizodezmikus ionrácsok komplex anionjaiban, amelyeken belül a kötésben erőteljes kovalens jelleg is megnyilvánul. Így az SiO_4-tetraéderekben a kötés mintegy félig ionos, félig kovalens jellegű. Ezt mindenekelőtt az bizonyítja, hogy BRAGG, W. L. vizsgálatai alapján pl. a kvarcban az elektronsűrűség a tisztán ionos jellegű NaCl és a tisztán kovalens jellegű gyémántban észlelt elektronsűrűség között kb. közepes értékű. Hasonlóan a berill és a diopszid SiO_4-tetraédereiben is egy-egy Si-atomra 12,47 elektron jut, szemben az Si^{4+} központi kation 10 elektronjával és a semleges Si-atom 14 elektronjával. Az O-atomra pedig 8,95 elektron jut, szemben az O^{2-}-anion 10 és a semleges O-atom 8 elektronjával.

Ugyanígy más komplex oxigénvegyületben, pl. a karbonátokban, szulfátokban, foszfátokban hasonló módon az oxigén nem tipikus kétértékű anionként szerepel, a kötésben ionos és kovalens jelleg egyaránt megnyilvánul. Azonban nemcsak a SiO_4-tetraédereken vagy a különböző komplex anionokon belül lehet észlelni az ionos és kovalens jelleg keveredését, hanem pl. a szfaleritben is, amely bizonyos sajátságait tekintve úgy viselkedik, mintha a rácspontokban ellentétes töltésű ionok foglalnának helyet és a kötés elsősorban ionkötés volna, míg más szempontokból inkább kovalens kötésű, atomrácsú vegyületnek bizonyul.

*

Fémes kötés. A fémek, az ötvözetek és az intermetallikus vegyületek rácsában fémes kötés érvényesül. A fémes rácsban a homöopoláros kötéshez hasonlóan kollektivizált elektronok vannak, ezek azonban nem két atommaghoz, hanem valamennyi, a rácsot felépítő atommaghoz közösen tartoznak. Az elektronoknak ez a sokasága (az ún. elektrongáz) szabadon mozoghat a fémionok közötti térben. A fémes kötés *nem irányított*, mint a kovalens kötés.

A fémmagnéziumban GRIMM és munkatársai vizsgálták az elektronsűrűség megoszlását, és megállapították, hogy egy-egy Mg-atomra kb. 1,7—2 elektron jut, ami annyit jelent, hogy a Mg a kötéshez vegyértékelektronjait csaknem teljesen leadta. Az így keletkezett pozitív atomtörzs azonban nem azonosítható az igazi Mg^{2+}-kationnal, amint azt a későbbiekben még tapasztalni fogjuk. Világossá válik ez a megállapítás, ha összehasonlítjuk a valódi ionrádiuszok értékét az ugyanazon elem fémes rácsában észlelt rádiuszával, illetve kovalens kötésű rácsában észlelt rádiuszának értékével.

PAULING rezonanciát tételez fel a rácspontokban helyet foglaló fématomok kovalens kötéseiben. Az alkálifémek szabályos tércentrált elemi cellája pl. két atomot tartalmaz. Mindkét atom lead egy-egy vegyértékelektront úgy, hogy a központi atom és 8 szomszédja közti kötés létesítésére 2 elektron áll rendelkezésre. PAULING szerint ez az elektronpár a központi atom és egy szomszédja között kötést létesít. Jóllehet egy adott időpillanatban a központi atom és egy szomszédja között csupán egy homöopoláros kötés létezik, a rezonancia eredményeként valamennyi szomszéd egyenletesen kötődik a központi atomhoz.

PAULING az ún. rezonáló vegyértékkötés elméletével kapcsolatban bevezette a *kötésrend* fogalmát. A kötésrend a vegyértékelektronok számának és a koordinációs számnak a hányadosa. A kötésrend egyben a kötés erősségének kvalitatív mutatója is.

PAULING előbbiekben vázolt elméletével értelmezhető, hogy pl. a fémkristályokban mért atomrádiuszok csaknem azonosak az adott atomok homöopoláris kötésű kristályaiban mért rádiuszokkal, míg az ionkristályokban mért ionsugarak lényegesen kisebbek (l. 8. táblázat).

8. táblázat

Atomfajta	Atomrádiusz, Å		Ionrádiusz, Å
	Fémkristályban, koordinációs szám 8	Homöopoláros kristályban, koordinációs szám 6	Ionkristályban, koordinációs szám 6
Ni(III)	1,22	1,21	—
Co(III)	1,22	1,22	0,64
Fe(II)	1,23	1,23	0,75
Pt(IV)	1,35	1,31	—
Ti(IV)	1,42	1,36	0,68
Zr(IV)	1,54	1,48	0,80
Sn(IV)	1,53	1,49	0,71
Pb(IV)	1,70	1,54	0,84

A kötési folyamatnak a fémes és homöopoláros kötésekben észlelt fizikai hasonlósága ellenére a két kötésfajtát továbbra is meg kell különböztetnünk egymástól. Egyik leglényegesebb különbség, amely a kovalens vagy a fémes kötésű rácsok szerkezetére kihatással van, abban áll, hogy a kovalens kötés irányított, és ezért alacsony koordinációs számú, meghatározott sztöchiometrikus atomállományú, határozott szerkezetet épít fel, míg a fémes kötés minden irányban egyenletesen hat, és általában nagy koordinációs számú, igen változó atomviszonyú szerkezetet hoz létre. Ugyancsak a kötési jelleggel, pontosabban az egyenletes eloszlású elektrongázzal van összefüggésben a fémes rácsok számos tulajdonsága; a nagy elektromos és hővezetőképesség, átlátszatlanság, reflexióképesség.

A van der Waals-féle kötés. A molekularácsokban, amelyeknek a természetben ismert kristályok között nincs nagy jelentőségük (különösen, ha gyakoriságukat az ionkristályokéhoz viszonyítjuk), a rácspontokban helyet foglaló molekulákon belül, intramolekulárisan, ionos—kovalens kötések tartják össze az atomokat, intermolekulárisan azonban már csak a lényegesen gyengébb *van der Waals*-féle erők hatnak. A lezárt atomok, illetve molekulák között működő összetartó erők, az intermolekuláris vagy *van der Waals*-erők elektronok közössé válása, illetve átmenete nélkül alakulnak ki. Ezen kötések energiája csupán néhány kcal nagyságrendű. A kötések nem irányítottak és nem határozott számúak.

A *van der Waals*-erők több tagból tevődnek össze, éspedig részben a permanens dipólusú molekulák ellentétes pólusai között fellépő *orientációs hatás*ból, másrészt a permanens dipólus és az általa a szomszédos molekulában indukált dipólus kölcsönhatásából, az ún. *indukciós hatás*ból, valamint a *diszperziós hatás*ból, melynek eredményeként az elektronoknak az atommaghoz viszonyított mozgása még gömbszimmetrikus töltéseloszlású atom esetében is dipólust hozhat létre, mely ismét indukálni képes a szomszédos atomokat.

Megállapították, hogy különösen erős összetartó erő lép fel olyan molekulák között, amelyekben a hidrogén fluorhoz, oxigénhez, nitrogénhez vagy klórhoz kapcsolódik. A két anion között a proton *hidrogénhidkötést* létesít pl. a hidrogén-fluoridban, a vízben vagy a jégben. Hidrogénhídkötés létrejöhet intermolekulárisan is, tehát két molekula között, de intramolekulárisan, tehát egy molekulán belül is. A hidrogén-fluoridban a proton két fluoraniont köt össze. A vízben vagy jégben a molekulák O—H—O kötésekkel, tetraéderszerű elrendeződésben kapcsolódnak egymáshoz. A két távolság nem egyenlő, az egyik O—H távolság kb. 1,0 Å, a másik O—H távolság (ez a hidrogénhídkötés) 1,7 Å. A hidrogénhídkötések energiája 2—8 kcal/mól, lényegesen kisebb, mint a kovalens kötéseké.

*

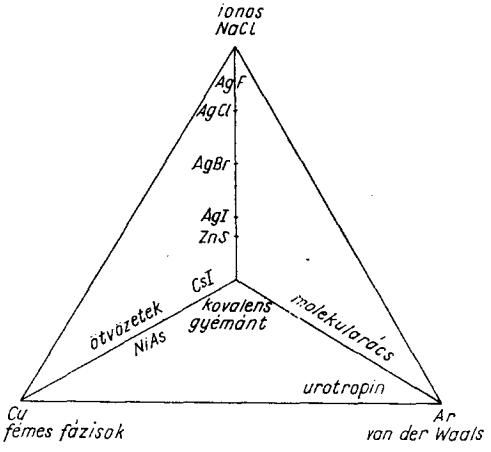
A különböző kötésfajták között nincs éles különbség, közöttük átmenetek lehetségesek. Kevés az olyan kristály, amelyben tisztán csak egyik vagy másik kötésfaj érvényesül.

A kristályokat a kötésfajták alapján osztályozva, EVANS szerint a kristály *homodezmikus*, ha a rácsban csak egyféle kötésfaj érvényesül. Ilyenek pl. a gyémánt, a réz vagy a nemesgázok rácsa. A *heterodezmikus* rácsokban viszont

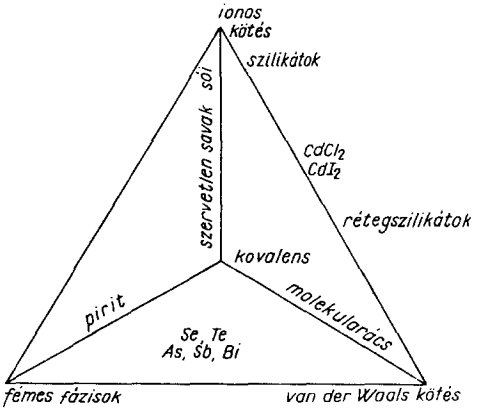
két különböző nem poláris kötésfaj mutatható ki. Ilyenek pl. a grafit, pirit, a molekularácsok, mint a CO_2, a I_2 vagy a legtöbb szerves vegyület. Ezen szemlélet alapján a tiszta ionkristályokat, amilyen pl. a NaCl, *izodezmikus* kristályoknak nevezhetjük, míg azokat az ionkristályokat, amelyekben ugyan általánosságban ionkötés hat, azonban egyes rácsbeli csoportokon belül a kötésben jelentős kovalens jelleg is mutatkozik, mint a szilikátokban, borátokban vagy a germanátokban, *mezodezmikus* rácsoknak mondjuk. Végül *anizodezmikus* a legtöbb szervetlen sav sóinak rácsa, amikor a rácsban kémiai értelemben vett gyökök különböztethetők meg, és ezeken a komplex anionokon belül a kötés jelentős mértékben kovalens jellegű.

A különböző kötés- és rácstípusok közötti átmenetekről áttekinthető képet nyújt a *152.* és *153. ábra.*

A *152. ábrán* olyan anyagok szerepelnek, amelyek rácsában azonos jellegű a kötés, bár adott esetekben átmenetet is jelent ez a két tiszta kötéstípus között,



152. ábra.
Kötéstípusok közötti átmenetek
néhány homöodezmikus anyagnál



153. ábra.
Kötéstípusok közötti átmenetek
néhány heterodezmikus anyagnál

míg a *153. ábrán* szereplő vegyületek rácsában különböző helyeken különböző kötéstípusok érvényesülnek (9. táblázat).

A kémiai kötésfajták között lehetséges átmeneteknek megfelelően a rácstípusok között is átmenetek lehetségesek. Ilyen átmeneti típust képviselnek pl. a *rétegrácsok.* A tiszta ionrácsok (pl. NaCl) ill. atomrácsok (pl. gyémánt) esetében a rácson belül nem lehet elhatárolt molekulákat megkülönböztetni, hanem az egész rács, az egész kristály egyetlen „makromolekulának" tekintendő. Ezzel szemben azok a rácsok, amelyekben nemcsak elemi ionok szerepelnek, hanem elhatárolt gyökök is megkülönböztethetők, már bizonyos értelemben átmenetet képeznek a molekularácsok felé, nemkülönben a rétegrácsok is, amelyekben

A kristályrácsban ható kötésfajták sajátságai (HILLER után) 9. táblázat

Kötésfaj	A részecskék fizikai jellege	A részecskék kémiai jellege	A kötés irányított volta	Szerkezet	Koord. szám	Sztöchiometriai viszonyok	Elektronsűrűség	Példa
Ionos	ellentétes töltésű ionok	a periódusos rendszer I—III. csoportjának elemei a nemfémekkel	nem lokalizált, nem irányított	koordinációs rács, golyós illeszkedés	≦ 6	telített	0	NaCl
Kovalens	atomok antiparalel spinű párosítatlan elektronokkal	azonos vagy különböző elemek: nemfémek IV. csoport: C, Si, Ge, Sn	lokalizált, irányított	gyémánt-, szfalerit-, wurtzitrács	≦ 4	telített	elektronhidak	gyémánt
Fémes	atomok	fémek	nem lokalizált	legtömöttebb golyós illeszkedés	> 6 gyakran 12	nem telített	elektrongáz	Cu
van der Waals-féle erők	atomok, molekulák	azonos vagy különböző elemek: nemesgázok nemfémek kovalens kötésű molekulái	nem lokalizált	intermolekulárisan legtömöttebb golyós illeszkedés, ha nincsen szterikus gátlás	12	nem telített	0	Ar CO_2

egy-egy lezárt réteget tekinthetünk egyetlen óriásmolekulának. Említettük azt is, hogy ugyanazon rács különböző részein különböző kötésfajok lehetnek. Ez az eset főleg különböző atomfajokból álló, összetett típusoknál fordul elő. Így a molekularácsokban intramolekulárisan kovalens, míg intermolekulárisan *van der Waals*-féle erők hatnak. A szilikátokban az SiO_4-tetraédereken belül a kötés részben ionos, részben kovalens. Hasonlóan kevert jellegű a kötés az SiO_4-tetraédereknek csoportokká: lánccá, síkhálóvá vagy térráccsá való összekapcsolódása esetén is. Az egyes tetraéderek vagy láncok fémkationok közvetítésével ionkötéssel kapcsolódnak össze. A pirit rácsában KLEBER szerint az S_2-csoportokon belül a kötés kovalens, ezen csoportok és a vas között inkább ionos, míg végül a vasatomok közötti kötés fémes jellegű.

4. ATOM- ÉS IONMÉRETEK A KRISTÁLYRÁCSBAN

α) ATOM- ÉS IONRÁDIUSZOK MEGHATÁROZÁSA

M. LAUE, majd W. H. és W. L. BRAGG úttörő vizsgálatai és eredményei bepillantást engedtek a kristályok finomabb szerkezetébe, és lehetővé tették az atomok illetve ionok méreteinek megállapítását. Az atomokat és az ionokat első közelítésben szilárd gömböknek fogjuk fel, amelyek a rácsban felületükkel érintkeznek. Így a röntgenográfiailag megállapított ion- illetve atomtávolságok lényegében két szomszédos ion illetve atom sugarából tevődnek össze. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy ez az additivitási szabály nem szigorúan érvényes, továbbá, hogy valójában az atomoknak és az ionoknak kifelé nincsen élesen határolt felülete. Az ionok, ill. atomok sugara tehát azt a távolságot adja meg, amennyire egy másik ion ill. atom megközelítheti.

A röntgenográfiailag megállapított ion-, illetve atomtávolságokból számított rádiuszokat az ionok, atomok látszólagos rádiuszának tekinthetjük, amelyeknél a „valódi" rádiuszértékek mindig kisebbek, pl. a NaCl rácsában minden egyes Na^+-iont 6 Cl^--ion vesz körül azonos távolságban. Mind a hat Na — Cl távolságon belül a Na^+-ion súlypontjából kiindulva bizonyos távolságban az elektronsűrűség zérus lesz, majd tovább haladva a Cl^--ion súlypontja felé, az elektronsűrűség ismét növekszik. Az említett hat minimum tehát egy olyan felületen fekszik, amely a Na^+-ion határfelületének tekinthető. Ha tehát az ionokat gömbszimmetrikusnak fogjuk fel, úgy a súlyponttól a minimumig terjedő távolság a Na^+-ion látszólagos sugara, míg a Na^+— Cl^--ion-távolság és a Na^+ fenti értelemben vett sugarának különbsége a Cl^- látszólagos rádiuszát adja meg.

Az ion- és atomméretekre lényeges befolyással van a koordináció, valamint a kötéstípus is, sőt ugyanazon kötéstípusban a kovalens kötésen belül az is befolyásolja az atomtávolságokat, így az atomrádiuszok nagyságát, hogy az atomok között egyszerű, kettős vagy esetleg többszörös kötés jön-e létre.

PAULING kovalens vegyületekben — attól függően, hogy a kötés egyszerű, kettős vagy hármas, — különböző rádiuszértékeket határozott meg. Ezek közül néhányat a 10. táblázat tüntet fel.

10. táblázat

Kötés	Atom				
	B	C	N	O	F
Egyszerű	0,88	0,771	0,70	0,66	0,64
Kettős	0,76	0,665	0,60	0,55	0,54
Hármas	0,68	0,602	0,55	0,50	

Kötés		Si	P	S	Cl
Egyszerű		1,17	1,10	1,04	0,99
Kettős		1,07	1,00	0,94	0,89
Hármas		1,00	0,93	0,87	

Az atomrádiuszok értékét egyszerű módon az egyes elemek szerkezetéből, az atomtávolságok felezése révén lehet levezetni. Ha a szerkezetben különböző atomtávolságok vannak, úgy a rádiusz a legrövidebb távolság felezése útján számítható. Megjegyzendő azonban, hogy a kovalens kötéstávolságok nem számíthatók egyszerű additivitással a szomszédos atomsugarakból, hanem egy, az elektronegativitások különbségével arányos korrekciót is figyelembe kell venni:

$$r_{AB} = r_A + r_B - 0{,}09\ (x_A - x_B),$$

ahol r_{AB} a kötéstávolságot, r_A, ill. r_B az atomrádiuszokat, x_A, ill. x_B az A ill. B atom elektronegativitását jelenti.

A kovalens atomrádiusz meghatározására ugyancsak alkalmasak a gyémánt, szfalerit, illetve wurtzit típusú rácsban kristályosodó vegyületek rácsában mért atomtávolságok is. Ezekben a rácsokban a koordináció 4-es, két atom között egy-egy elektronpár hoz létre kötést. A piritrácsbeli S—S távolság felezése, valamint a C, Si, Ge és Sn-ra vonatkozó értékekből PAULING és HUGGINS ún. *tetraéderes kovalens atomrádiusz*-értékeket vezetett le. Az addig ismert szerkezetekből GOLDSCHMIDT 1926-ban meghatározta különböző atomok rádiuszát, az értékeket 6-os koordinációs számra vonatkoztatva. Ezt követőleg PAULING meghatározta a *fémes atomrádiuszokat*. A fémrácsokban leggyakoribb lévén a 8-as, illetve a 12-es koordináció, a PAULING által meghatározott rádiuszok az említett két koordinációs szám mellett érvényesek. A 11. táblázat a különböző koordinációs számokra meghatározott kovalens ill. fémes atomrádiuszok értékeit foglalja össze.

Amint a táblázatból is kitűnik, a fémes atomrádiusz-értékek igen közel állnak a kovalens atomrádiusz (6-os koordinációra vonatkoztatott) értékeihez. Ez a tény szintén egyik alapja volt PAULING azon felfogásának, hogy a fémes kötés lényegében a kovalens kötés egy változata, mint erre már a kötéstípusok tárgyalásánál rámutattunk.

A felhozott példák is mutatják, hogy a rádiusz a kötéstípustól, valamint a közvetlen szomszédok számától is függ. Ha az ionok, illetve az atomok sugara azt a távolságot adja meg, amennyire azok egymást megközelíthetik, úgy erre a távolságra a közöttük ható erők feltétlenül befolyással vannak (11. táblázat).

Az atom-, illetve az ionméretek meghatározására irányuló vizsgálatok során W. J. SOLLAS több mint egy évtizeddel LAUE és BRAGG vizsgálatai előtt a molekulatérfogat alapján a NaCl-ban a Na^+ sugarát 1,14 Å-nek, a Cl^- sugarát 1,25 Å-nek határozta meg. Az előbbi érték különösen közel áll a mai értékhez (1,0 Å).

Amikor LAUE és BRAGG eredményei utat nyitottak a kristályok belső szerkezet-vizsgálatának, egyik első törekvés az atom-, illetve ionméretek egzakt meghatározása volt. BRAGG 1920-ban igazolta, hogy a rácsban két szomszédos tömegpont közti távolság tulajdonképpen a két tömegpont sugarából tevődik össze, ha a tömegpontokat első megközelítésben, nagyjából állandó sugarú gömböknek fogjuk fel. BRAGG a piritrácsban két szomszédos kénatom meghatározott távolságából indult ki, ezt a távolságot megfelezte, és így megkapta a kén atomsugarát: 1,05 Å.

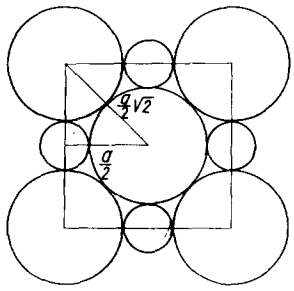
BRAGG kísérleteivel körülbelül egyidőben LANDÉ más úton jutott el az ionméretek meghatározására. Feltételezte, hogy a LiI (lítium-jodid) rácsában a Li-ionnál jóval na-

Atomrádiuszok 4-es (PAULING és HUGGINS), 6-os (GOLDSCHMIDT) koordináció, valamint fémes atomrádiuszok 8-as és 12-es koordináció esetében (PAULING)

11. táblázat

4-es: tetraéderes 6-os: *Goldschmidt*-féle 8-as: fémes 12-es: fémes																H 0,30 — — —	He
Li — 1,56 1,52 1,58	Be 1,06 1,05 1,07 1,12	B 0,88 —	C 0,77 0,77											N 0,70 0,71	O 0,66 0,60	F 0,64 —	Ne —
Na — 1,86 1,86 1,92	Mg 1,40 1,62 1,55 1,60	Al 1,26 1,43 1,39 1,43	Si 1,17 1,13											P 1,10 —	S 1,04 1,04	Cl 0,99 1,07	Ar —
K — 2,23 2,31 2,38	Ca — 2,21 1,91 1,97	Sc — 1,51 1,60 1,66	Ti — 1,49 1,42 1,47	V — 1,32 1,31 1,36	Cr — 1,25 1,26 1,30	Mn — 1,29 1,24 1,27	Fe — 1,26 1,23 1,26	Co — 1,26 1,22 1,25	Ni — 1,24 1,22 1,25	Cu 1,35 1,27 1,24 1,28	Zn 1,31 1,33 1,32 1,37	Ga 1,26 1,33 1,48 1,53	Ge 1,22 1,22	As 1,18 1,16	Se 1,14 1,13	Br 1,11 1,19	Kr — —
Rb — — 2,43 2,53	Sr — — 2,07 2,15	Y — — 1,76 1,82	Zr — 1,62 1,54 1,60	Nb — 1,43 1,43 1,47	Mo — 1,36 1,36 1,39	Tc — — 1,32 1,35	Ru — 1,30 1,31 1,34	Rh — 1,34 1,31 1,34	Pd — 1,37 1,34 1,37	Ag 1,53 1,44 1,40 1,44	Cd 1,48 1,49 1,49 1,54	In 1,44 1,45 1,62 1,67	Sn 1,40 1,40	Sb 1,36 1,34	Te 1,32 1,33	I 1,28 1,36	Xe —
Cs — — 2,62 2,72	Ba — — 2,17 2,24	La — — 1,80 1,86	Hf — 1,66 1,57 1,62	Ta — 1,42 1,44 1,49	W — 1,37 1,37 1,41	Re — — 1,33 1,37	Os — 1,31 1,31 1,35	Ir — 1,35 1,32 1,36	Pt — 1,38 1,35 1,39	Au 1,50 1,44 1,42 1,46	Hg 1,48 1,49 1,52 1,57	Tl 1,47 1,99 1,66 1,71	Pb 1,46 1,74	Bi 1,46 1,46	Po —	At —	Rn —

gyobb I-ionok érintkeznek egymással, és közeikben foglalnak helyet a Li-ionok. Minthogy a LiI-rács NaCl-típusú, az elemi cella lapátlója két I-ion átmérőjével egyenlő. Ezen feltevés alapján, valamint a röntgenográfiailag meghatározott Li—I iontávolságból (az $r_{anion} = \frac{a}{2}\sqrt{2}$ összefüggés alapján, ahol a a röntgenográfiailag meghatározott kation—anion távolság), meghatározta a jodidion sugarát: 2,05 Å.



154. ábra. Ionrádiusz meghatározásának módja LANDÉ szerint

A ma is használatos ionsugarak meghatározásához elsősorban WASASTJERNA (1923) és GOLDSCHMIDT (1926) vizsgálatai vezettek el.

WASASTJERNA az ionsugarak meghatározásánál a *mólrefrakciók*ból indult ki. A mólrefrakció

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{s},$$

ahol n a törésmutató, M a molekulasúly és s a sűrűség. A mólrefrakció egy mólnyi anyagban a molekulák által ténylegesen elfoglalt térfogatot jelenti, független a nyomástól, a hőmérséklettől és a halmazállapot változásaitól. Míg gázokra és a legtöbb oldatra a mólrefrakció az egyes alkotórészek refrakcióinak összegéből additíve kiszámítható, addig kristályokban a szomszédos részecskék befolyása révén a pontos additivitástól eltérések adódnak. Így nem lehet olyan ionrefrakciókat megadni, amelyek összegéből a mólrefrakció egészen pontosan kiszámítható. WASASTJERNA meghatározta különböző ionok, köztük az O^{2-} és a F^- ion sugarát.

Néhány, WASASTJERNA által a mólrefrakcióból meghatározott ionsugárérték:

O^{2-}	1,32 Å	F^-	1,33 Å	Na^+	1,01 Å
S^{2-}	1,69	Cl^-	1,72	K^+	1,30
Se^{2-}	1,77	Br^-	1,92	Rb^+	1,50
Te^{2-}	1,91	I^-	2,19	Cs^+	1,75

A röntgenográfiai vizsgálatok során számos vegyületben meghatározták az iontávolságokat, amelyek az első megközelítésben gömb alakúnak felfogott ionok sugarainak összegét adják meg. Kiindulási alapként azt is feltételezzük, hogy az ionok egyáltalában nem vagy csak igen kis mértékben polarizálják egymást. Ez a két feltételezés különösen a NaCl-típusú rácsban kristályosodó alkáli-halogenideknél érvényesül. Vagyis ezekben a vegyületekben az iontávolság igen nagy valószínűséggel valóban az ionsugarak összegét adja meg.

Miután ezekben a vegyületekben az iontávolságok additivitása érvényesül, az egyes ionrádiuszok kiszámíthatók, ha legalább egy anionrádiuszt ismerünk. Miután WASASTJERNA a mólrefrakciókból, illetve az ionrefrakciókból többek között a F^-, valamint az O^{2-} sugarát is meghatározta, GOLDSCHMIDT ezen értékek segítségével, a különböző vegyületekben mért iontávolságok alapján sorra meghatározta a különböző ionok sugarát.

GOLDSCHMIDT utalt arra, hogy az iontávolságokra és így az ionrádiuszokra is befolyással van a környezet, a koordináció. A táblázatban megadott ionrádiusz-értékek 6-os koordinációra érvényesek. Ha a koordináció 4-es, a 6-os koordinációra megadott, normális rádiuszértékeket 5—8%-kal csökkenteni, míg ha a koordináció 8-as, 3%-kal, illetve 12-es koordináció esetén 10%-kal növelni kell.

Így pl. a NaF-ban a röntgenográfiailag meghatározott Na^+—F^- távolság, ami nem más, mint $r_{Na^+} + r_{F^-} = 2{,}31$ Å. Minthogy r_{F^-} értéke (WASASTJERNA) adott (1,33 Å), így $r_{Na} = 0{,}98$ Å. Hasonló módon határozta meg most már a Na^+-ion sugarának ismeretében a NaCl-ban a Cl^--ion sugarát az Na—Cl távolságból, majd ezek segítségével további ionrádiuszokat is.

PAULING a következő meggondolás alapján számította ki az ionsugarakat:

A főkvantumszám héjról-héjra 1 egységgel nagyobb lesz, így végeredményben az ion térszükséglete szempontjából a legkülső elektronhéjnak a magtól való távolsága lesz a döntő. Ezt a távolságot viszont a héjak száma és a mag vonzóereje határozza meg. A vonzóerő egyenlő a magtöltés ($Z \cdot e$) és a belső elektronhéjak által előidézett árnyékolási effektus ($S \cdot e$) különbségével. Hasonló elektroneloszlású ionoknál, mint pl. az S^{2-}, Cl^-, K^+, Ca^{2+}, a rádiusz az effektív magtöltéssel fordítva arányos:

$$R = \frac{C_n}{(Z - S) \cdot e},$$

ahol C_n a külső elektronok kvantumszáma által meghatározott állandó. Az árnyékolási effektust (S) hullámmechanikai számítások útján adta meg az ionrefrakciókból és a röntgenspektrumokból nyert értékek felhasználásával. A C_n állandó meghatározására figyelembe vette ezenkívül az alkáli-halogenidekben meghatározott iontávolságokat is. $Na^+ - F^- = 2{,}31$ Å; $K^+ - Cl^- = 3{,}14$ Å; $Rb^+ - Br^- = 3{,}43$ Å; $Cs^+ - I^- = 3{,}85$ Å. Mindezekből meghatározta a halogenid- és alkálifémionok, valamint a nemesgázhéjú, nem egy vegyértékű ionok rádiuszát. Ez utóbbi rádiuszértékek azonban csak az illető ionok relatív nagyságát adják meg az alkálifém, illetve a halogenidionokhoz viszonyítva. Ez lenne az ionok rádiusza akkor, ha egy vegyértékűek lennének: ez az *univalens rádiusz*. Két univalens rádiusz összege tehát nem adja meg két ion kristályrácsbeli, egyensúlyi távolságát.

A valódi iontávolságok és ezzel az ionrádiuszok meghatározására az univalens rádiuszértékek korrekciója útján a töltésszámmal növekvő *Coulomb*-féle vonzást is figyelembe kell venni. Végeredményben PAULING egy z vegyértékű ion tényleges rádiuszának kiszámítására a következő képletet adja meg:

$$r = \frac{R_u}{\sqrt[n-1]{z^2}},$$

ahol R_u az univalens rádiusz, z az ion vegyértéke és n a *Born*-féle taszítási exponens. A PAULING által számított ionrádiusz-értékek mellett a *Goldschmidt*-féle tapasztalati ionrádiuszokat a 12. táblázat tartalmazza.

Ionrádiuszok Pauling és Goldschmidt szerint 12. táblázat

−4	−3	−2	−1	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	
			H 1,27 2,08 1,54	Li 0,78 0,60	Be 0,34 0,31	B — 0,20	C 0,2 0,15	N 0,1 0,11	O — 0,09	F — 0,07	
C — 2,60	N — 1,71	O 1,32 1,40	F 1,33 1,36	Na 0,98 0,95	Mg 0,78 0,65	Al 0,57 0,50	Si 0,39 0,41	P 0,3–0,4 0,34	S 0,34 0,29	Cl — 0,26	
Si 1,98 2,71	P — 2,12	S 1,74 1,84	Cl 1,81 1,81	K 1,33 1,33	Ca 1,06 0,99	Sc 0,83 0,81	Ti 0,64 0,68 0,69 Ti^{3+} 0,69	V 0,4 0,59 0,61 V^{4+} 0,59 0,65 V^{3+} 0,66 0,72 V^{2+}	Cr 0,3–0,4 0,52 0,64 Cr^{3+} 0,64 0,83 Cr^{2+}	Mn — 0,46 0,91 Mn^{2+} 0,80 0,70 Mn^{3+} 0,62 0,52 Mn^{4+} 0,50	Fe Co^{3+} 0,83 Fe^{2+} 0,75 0,82 0,72 0,67 Fe^{3+} 0,60 Ni^{2+} 0,78 0,70
				Cu — 0,96	Zn 0,83 0,74	Ga 0,62 0,62	Ge 0,44 0,53	As — 0,47 0,69 As^{3+}	Se 0,3–0,4 0,42	Br — 0,39	
Ge — 2,72	As — 2,22	Se 1,91 1,98	Br 1,96 1,95	Rb 1,49 1,48 NH_4 1,43 1,48	Sr 1,27 1,13	Y 1,06 0,93	Zr 0,87 0,80	Nb 0,69 0,70 0,69 Nb^{4+} 0,67	Mo — 0,62 0,68 Mo^{4+} 0,66	Tc — —	Ru^{4+} Rh^{3+} Pd 0,65 0,63 0,68 0,50
				Ag 1,13 1,26	Cd 1,03 0,97	In 0,92 0,81	Sn 0,74 0,71	Sb — 0,62 0,90 Sb^{3+}	Te — 0,56 0,89 Te^{4+} 0,81	I — 0,50 0,94 I^{5+}	
Sn 2,15 2,94	Sb — 2,45	Te 2,11 2,21	I 2,20 2,16	Cs 1,65 1,69	Ba 1,43 1,35	La 1,22 1,15 1,04	Hf ~0,76	Ta — —	W 0,68 W^{4+} 0,66	Re — —	Os^{4+} Ir^{4+} Pt^{4+} 0,67 0,65 0,66 0,64 0,52
				Au — 1,37	Hg 1,12 1,10	Tl 1,05 0,95 1,49 Tl^{+} 1,44	Pb 0,84 0,84 1,32 Pb^{2+} 1,21	Bi — 0,74	Po — —	At — —	
Pb 2,15 —	Bi	Po	At	Fr	Ra 1,52	Ac 1,11	Th 1,10 1,02 0,95	Pa^{4+} 0,91	U 1,05 U^{4+} 0,89 1,04 U^{3+}	Np^{3+} 1,02	Pu Am 0,86 Pu^{4+} 0,83 Am^{4+} 1,01 Pu^{2+} 1,00 Am^{3+}

	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
3+	1,18 1,02	1,16 1,00	1,15 0,99		1,13 0,97	1,13 0,97	1,11	1,09	10,7	1,05	1,04	1,04	1,00	0,99
4+	1,02 10,1	1,00 0,92 0,89						0,89						

A jobb oldali számok a *Pauling*-féle rádiuszokat, a bal oldaliak a *Goldschmidt*-féle rádiuszokat jelentik, a koordinációs szám: 6.

β) ATOM- ÉS IONRÁDIUSZOK VÁLTOZÁSA A PERIÓDUSOS RENDSZERBEN

Ha az atomrádiuszok változását vizsgáljuk a periódusos rendszerben, minden egyes periódusban az alkálifémeknél az atomrádiuszok ugrásszerű növekedése állapítható meg. Ennek oka az, hogy minden egyes periódusban az alkálifémeknél egy új elektronhéj kiépülése indul meg.

Egy-egy perióduson belül, az alkálifémnél megkezdett új elektronhéj folytatólagos kiépülése, feltöltődése során a magtöltés növekszik a rendszámmal. A magtöltés növekedése kontraháló hatást gyakorol valamennyi pályára, ami a rádiusz csökkenését eredményezi. A rádiusz csökkenése a periódusban előrehaladva fokozatosan kisebb mérvű lesz, majd a mellékcsoportok elemeinél ismét enyhén növekszik, minthogy a külső héjak összehúzódását a héjak fokozatos kiegészülése során az azonos töltésű elektronok taszító hatása ellensúlyozza.

Az ionrádiuszokra vonatkozóan elvileg ugyanazokat a törvényszerűségeket észleljük, mint az atomrádiuszokra. Az ionrádiuszok nagyságára is befolyással van a koordináció és általánosságban az elektronszám. Minthogy azonban a rádiusz nagysága azonos elektronszámú ionok esetében is különböző lehet, az ionrádiusz értékére hatással van még az iontöltés jellege és nagysága is.

Az atomrádiuszokhoz hasonlóan az alkálifémek ionrádiusza ugrásszerűen növekszik, amint ez a 13. táblázatban feltüntetett ionrádiuszok összehasonlításából is jól kitűnik.

13. táblázat

Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	
0,78	0,98	1,33	1,49	1,65	
Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Ra^{2+}
0,34	0,78	1,06	1,27	1,43	1,52
O^{2-}	S^{2-}	Se^{2-}	Te^{2-}		
1,32	1,74	1,91	2,03		
F^-	Cl^-	Br^-	I^-		
1,33	1,81	1,96	2,20		

Legnagyobb ez a növekedés a Ne-típusból az Ar-típusba való átmenetnél, aminek az a következménye, hogy az egymáshoz kémiailag oly közelálló K^+- és Na^+-, vagy F^-- és Cl^--ion kristályrácsokban, normális körülmények között, egymást nem helyettesítheti. Jóval kisebb az ugrás a Kr-típusból a Xe-típusba való átmenetnél, és ennek megfelelően például a Rb^+- és a Cs^+- vagy a Sr^{2+} és a Ba^{2+}-ion már gyakran helyettesíthetik egymást.

Egy-egy perióduson belül, a növekvő magtöltés vonzó hatása következtében az atomrádiuszokhoz hasonlóan az ionrádiuszok csökkenése észlelhető.

Azonos elektronszámú ionok sugara a magtöltés növekedésével csökken, ami a pozitív magtöltés és a negatív elektronburok közötti nagyobb vonzással magyarázható. Így pl. a 10-elektronos ionok sorában a töltés növekedésével a rádiusz a következő csökkenést mutatja:

Ion:	O^{2-}	F^-	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	P^{5+}	S^{6+}
Rádiusz:	1,32	1,33	0,98	0,78	0,57	0,39	0,35	0,34

A felhozott példa egyben arra is rámutat, hogy a pozitív ionok sugara kisebb, mint az ugyanolyan elektronszámú, sőt konfigurációjú negatív ionoké. Így pl. azonos számú elektronja van a K^+- és a Cl^--ionnak, ugyanakkor azonban a K^+-ion sugara 1,33 Å, a Cl^--ion sugara pedig 1,81 Å. A pozitív ionban ugyanis kevesebb, a negatív ionban pedig több elektron van, mint amennyi megfelelne az atommag pozitív töltésének. Így az anion esetében a fölös számú elektronok taszító hatása mintegy fellazítja, megduzzasztja az elektronburkot, míg a kation esetében a mag pozitív töltésfeleslegének vonzó hatása összébb húzza azt.

Az is kézenfekvő, hogy azonos magtöltés mellett az elektronok száma továbbra is befolyással van a rádiusz nagyságára. Így tehát, ha egy elem pozitív és negatív ionokat is képezhet, a negatív ion rádiusza nagyobb, a pozitív ioné kisebb lesz a semleges elem atomrádiuszánál. Az is érthető, hogy változó vegyértékű kationok rádiusza a vegyérték növekedésével csökken (l. 14. tábl.)

14. táblázat

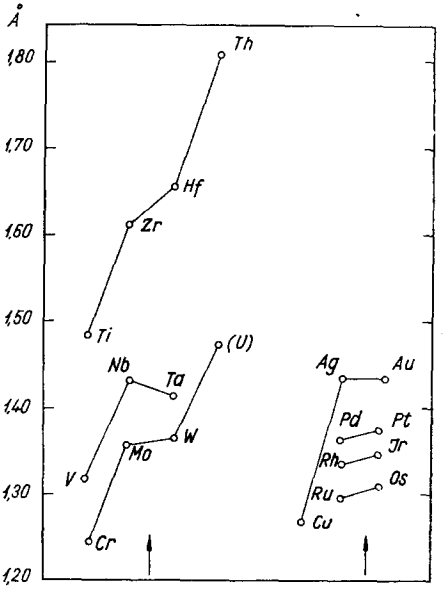
Néhány változó vegyértékű ion és atom rádiusza

Pb^{4-}	2,15 Å	S^{2-}	1,74 Å	Fe	1,26 Å	I^-	2,20 Å
Pb	1,74	S	1,04	Fe^{2+}	0,83	I	1,36
Pb^{2+}	1,32	S^{6+}	0,34	Fe^{3+}	0,67	I^{5+}	0,94
Pb^{4+}	0,84						

Az ionrádiuszok változását vizsgálva, GOLDSCHMIDT felismerte a *lantanidakontrakció* jelenségét, a La után következő ritkaföldfémek ionsugarának csökkenését. Ez a csökkenés különbözik attól a normális ionsugár-csökkenéstől, amelyet a rendszám növekedésével egy perióduson belül pl. a Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Si^{4+} sorozatban észlelünk. A lantanidák ugyanis az egész sorozatban 3 vegyértékűek. A növekvő magtöltéssel itt is belép egy-egy további elektron az elektronburokba, de az 58. rendszámú Ce-tól a 71. rendszámú Lu-ig változatlan 6 s^2 külső vegyértékhéj mellett egy belsőbb héj, az N héj 4 f pályája töltődik fel és éri el 14 elektronnal a Lu-nál a teljes feltöltöttséget, azaz a 4 $s^2p^6d^{10}f^{14}$ elektronkonfigurációt. Minthogy a feltöltődés során a külső héj változatlan marad, viszont a kémiai tulajdonságok elsősorban a külső héjtól függnek, a lantanidák kémiailag csak kevéssé különböznek egymástól:

Az Al^{3+}(0,57 Å) — Sc^{3+}(0,83 Å) — Y^{3+}(1,06 Å) — La^{3+}(1,22 Å) sorozatban az ionsugár növekszik (minden periódusban a külső elektronok egy héjjal távolabb kerülnek a magtól).

A lantanidák ionrádiusza a Dy és a Ho esetében már eléri kb. az Y ionsugarának értékét, a Lu ionsugara (0,99 Å) pedig már az Y és a Sc ionsugárértéke közé esik. A lantanidakontrakció hatására az előttük, illetve utánuk álló elemek atom-, illetve ionrádiuszai egymáshoz meglehetősen közel álló értékűek: pl. a Zr—Hf, Nb—Ta, Mo—W, Ag—Au párok rádiuszai. Az ilyen egyezésnek különösen az elemhelyettesítéseknél van jelentősége.



155. ábra. Néhány atomrádiusz változása a lantanidakontrakció hatására

Hasonló kontrakciót észlelt 1948-ban ZACHARIASEN az *aktinidák sorozatában* is, az Ac-tól az Am-ig. Ezekben a *P*- és a *Q*-héj változatlan marad, és a rendszám növekedésével párhuzamosan az *O*-héj *f* alhéjára lép be egy-egy elektron.

A LAKATOS által újabban kimutatott ún. *átmenetifém-kontrakció*val viszont értelmezhető részben a Ti, V, Cr, és Fe hasonló mérete és kapcsolódása a magmás előkristályosodás folyamán, valamint a Fe és Mn hasonló kapcsolódása a pegmatitos fázisban. Az átmenetifém-kontrakciót az érintett elemeknél a *d* alhéj feltöltődése okozza változatlan külső elektronhéj mellett.

A különböző kontrakciók, köztük elsősorban a leglényegesebb lantanidakontrakció hatásaként kémiailag különböző elemek rádiuszértékei igen jól megközelítik egymást, ennek folytán közöttük sokszor fontos kristálykémiai és geokémiai összefüggések alakulnak ki.

5. A RÁDIUSZHÁNYADOSOK ÉS A KOORDINÁCIÓ

GOLDSCHMIDT még 1926-ban megállapította, hogy a különböző kristályszerkezetek kialakulásában a rács felépítésében résztvevő atomok számának, méreteinek és polarizációs sajátságainak van elsőrendű szerepe.

A különböző kristályrácsokban az atomok, ionok a legstabilisabb szerkezet felépítésére törekszenek. A rácsban minden atom, ill. ion a nagyobb stabilitás elérése céljából igyekszik annyi közvetlen szomszéddal körülvenni magát, amennyivel csak lehetséges úgy, hogy a közvetlen szomszédok egymást is és a központi iont is érintsék. Ha első megközelítésben az atomokat, ionokat merev gömböknek tekintjük, és egyelőre csak a geometriai szempontokat vesszük figyelembe (eltekintünk a kötés jellegéből fakadó hatásoktól), úgy a koordinációs számot (a közvetlen szomszédok számát) a központi ion és szomszédai rádiuszainak hányadosa határozza meg. Egy-egy központi helyzetűnek tekintett atom, ill. ion közvetlen szomszédainak számát a *koordinációs szám* adja meg, az atomok, ill. ionok elrendeződésmódja a centrális tömegpont körül pedig maga a koordináció (*Magnus*-szabály).

A különböző koordinációs számoknak különböző geometriai elrendeződés felel meg, s ha adott koordinációs számmal többféle geometriai elrendeződés is lehetséges, közülük a nagyobb stabilitást jelentőnek a megvalósulása valószínűbb. A különböző koordinációs számoknak megfelelő geometriai elrendeződés a rádiuszhányadosok meghatározott értékei között lehetséges, mint azt a 15. táblázat mutatja.

15. táblázat

Rádiuszhányados	Koordinációs szám	Geometriai elrendeződés
0,155	2	lineáris
0,155—0,225	3	háromszöges
0,225—0,414	4	tetraéderes
0,414—0,732	6	oktaéderes
0,732—1	8	hexaéderes
1	12	szoros illeszkedés

A feltüntetett értékek azt jelentik, hogy egy $r = 0{,}414\ R$ sugarú kationt hat R-sugarú anion vehet körül, tehát oktaéderes koordináció alakulhat ki, míg egy $0{,}225\ R$ sugarú kation esetén ezt négy R-sugarú anion koordinálja, vagyis a koordináció ebben az esetben tetraéderes.

Ha R az anion sugara, r a kationé, és az anionok egymással és az általuk meghatározott térben elhelyezkedő centrális kationnal is érintkeznek, akkor háromszöges, illetve oktaéderes elrendeződés esetében a sugarak aránya az alábbi módon határozható meg *(156/a és b ábra)*.

a) Háromszöges koordináció esetén a *156/a* ábra szerint:

$$BE = R \qquad \cos 30° = \frac{BE}{BO} = \frac{R}{R + r} = \frac{\sqrt{3}}{2},$$

$$BO = R + r \qquad r = \frac{(2 - \sqrt{3})\,R}{\sqrt{3}} = 0{,}155\,R.$$

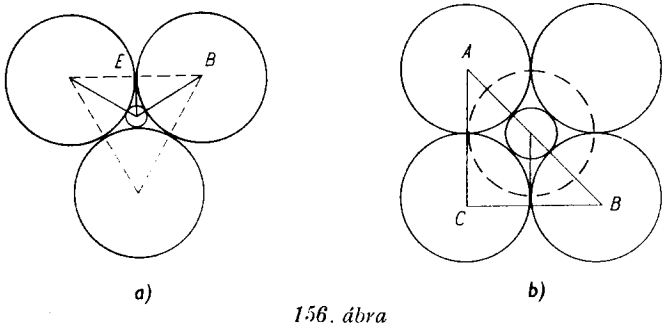
b) Oktaéderes koordináció esetén a *156/b* ábra szerint:

$$BC = 2R \qquad \cos \text{ABC} \sphericalangle = \cos 45° = \frac{AC}{AB} =$$

$$AB = 2R + 2r \qquad = \frac{2R}{2R + 2r} = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

$$2\sqrt{2}R = 2R + 2r,$$

$$r = (\sqrt{2} - 1)\,R = 0{,}414\,R.$$

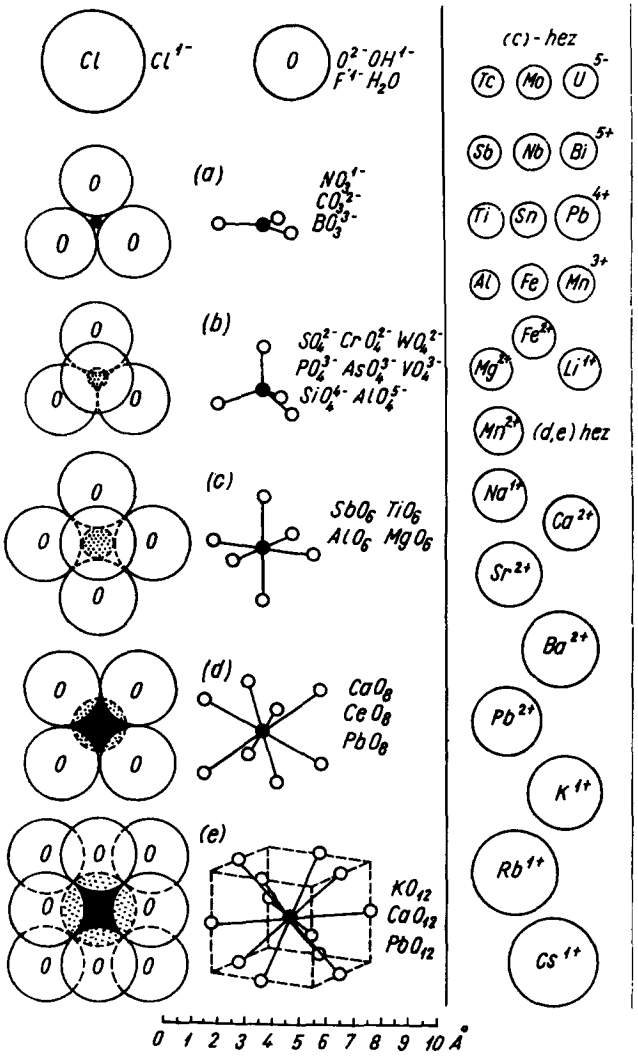


156. ábra
Sugárarány meghatározása *a)* háromszöges, *b)* oktaéderes elrendeződés esetén

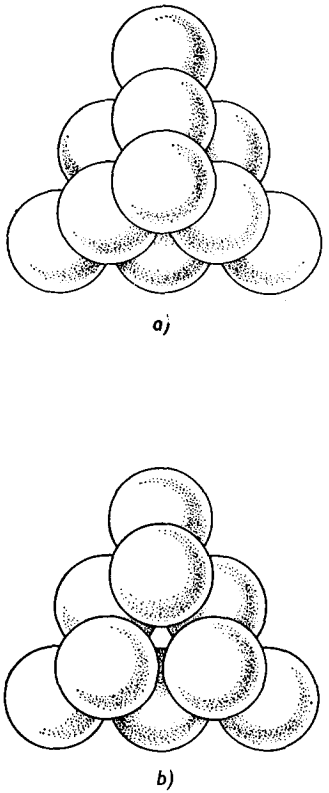
Hasonló módon határozható meg a többi rádiuszhányados határértéke is. A leggyakoribb koordinációs számoknak megfelelő geometriai elrendeződéseket a *157. ábra* szemlélteti.

Tizenkettes koordináció, szoros illeszkedés esetében a tizenkét közvetlen szomszéd elrendeződése vagy a legszorosabb szabályos, vagy a legszorosabb hatszöges illeszkedésnek felelhet meg, mint azt a *158/a* és *b ábra* mutatja.

Ha azonos méretű atomokról van szó, egy-egy síkban minden egyes tömegpontot hat másik vehet körül úgy, hogy egymást is és a központi tömegpontot is érintik. Ha most az ilyen síkok úgy helyezkednek el egymás fölött, hogy minden negyedik sík tömegpontjai esnek egymás fölé, ez az elrendeződés felel meg a legszorosabb szabályos illeszkedésnek, míg ha minden harmadik sík tömegpontjai kerülnek egymás fölé, a legszorosabb hatszöges illeszkedés alakul ki.



157. ábra. Koordinációs típusok



158. ábra
a) Szabályos szoros illeszkedés.
b) Hatszöges szoros illeszkedés

A két rajzon mindkét típusból az ismétlődő egységek vannak feltüntetve, a következő réteg (mely a szabályosnál a negyedik, a hatszögesnél a harmadik réteget jelenti) a rajzon szereplő alsó rétegnek felel meg. A szoros szabályos illeszkedés lapon centrált szabályos cellának, a rajzon feltüntetett rétegek az oktaédersíknak felelnek meg, míg a hatszöges szoros illeszkedés hexagonális cellának felel meg, és a rétegek a bázislappal párhuzamosak.

Különböző koordinációs szám esetén a térkitöltés a következőképpen alakul: 12-es koordinációnál 74,1%, 8-as koordinációnál 68,1%, míg 4-es koordinációnál csak 33,8%.

A koordinációt azonban valójában nemcsak a tömegpontok sugarának aránya határozza meg, tehát nemcsak geometriai szempontok érvényesülnek, hanem ezek mellett figyelembe kell venni a kötésjelleget, továbbá a polarizációt is.

Ideális ionkötés esetében, amikor a polarizáció elhanyagolható, s így a kation megfelelő geometriai koordinációval is elérheti a kellő árnyékoltságot, amikor tehát az anionok geometriai elrendeződése a kation körül biztosítja a kation töltésének kiegyenlítését, a koordinációs számot elsősorban a kation: anion sugárarány szabja meg. Ezek a feltételek egyúttal biztosítják a rács elektromos semlegességét is.

A polarizáció is befolyással lehet a koordináció kialakulására, amennyiben jelentősebb mértékű polarizáció esetén — a bekövetkezett deformálódás miatt — az ionok nem képesek az ionsugarak arányának megfelelő szerkezetet felépíteni. A rutil (TiO_2) típusú rácsban a koordinációs szám 6:3, a rácsban TiO_6 és OTi_3 csoportok szerepelnek. A CdI_2 viszont — mely a rádiuszaránynak megfelelően ugyancsak rutil típusú rácsot alkotna — az erős polarizáció miatt rétegrácsot alkot, amelyben megvan ugyan a 6:3 koordinációs szám, de egészen más az ionok elrendeződésmódja; erről az izodezmikus szerkezetek ismertetése során még szó lesz. Ionkristályokban, pl. alkáli-halogenideknél (NaCl, CsCl) a szerkezet szempontjából semmi jelentősége nincs annak, hogy a Cl^--aniont egy negatív töltése van; ezt mutatja, hogy a NaCl-ban a koordináció hatos, a rácsban $NaCl_6$- és $ClNa_6$-csoportok vannak, a CsCl-rácsban pedig a koordináció nyolcas, $CsCl_8$-, illetve $ClCs_8$- csoportokkal. Lényeges csupán az, hogy a centrális ion és közvetlen szomszédai közötti elektrosztatikus vegyértékek összege kiegyenlítse a centrális ion töltését, ami a NaCl-rácsban ($6 \times 1/6 = 1$) is, és a CsCl-rácsban is ($8 \times 1/8 = 1$) teljesül.

Ezzel szemben a C^{4+} négyvegyértékűsége a kovalens kötésű gyémántrácsban a kovalens kötés jellegéből fakadóan már határozott jelentőségű. Kovalens kötésben a koordinációs szám, tehát a közvetlen szomszédok számának, valamint azok elrendeződésmódjának meghatározásában maga a kötés lényeges szerepet játszik. Minthogy a kötést vegyértékelektronok hozzák létre, és ezek száma korlátozott, korlátozott lesz a közvetlen szomszédok száma is, és mivel a kovalens kötés irányított, a szomszédok geometriai elrendeződése is meghatározott. Így a gyémántrácsban a koordináció tetraéderes, annak ellenére, hogy azonos méretű atomok szerepelnek a rácspontokban.

Fémes kötésű kristályokban már nem állanak fenn olyan számbeli és iránybeli korlátozások, mint amilyenek akár az ionos kötés esetén, akár a kovalens kötés esetén fennállottak, így fémkristályokban messzemenően érvényesülhetnek a geometriai szempontok. A koordinációs szám a fémkristályokban leggyakrabban 12 vagy 8.

6. IONRÁCSOK

Általános jellemzés

Az ionrácsok rácspontjaiban ellentétes töltésű egyszerű vagy összetett ionok foglalnak helyet. Az ellentétes töltésű ionok az elektrosztatikus vonzó- és taszítóerők egyensúlyának megfelelő távolságra közelítik meg egymást. A kötés irányítatlan, minden iont annyi ellentétes töltésű ion vesz körül, amennyi csak geometriai szempontból lehetséges oly módon, hogy ugyanakkor biztosítva legyen az ellentétes töltések helyben történő kiegyenlítése is, azaz az ionrács kifelé elektromosan semleges legyen. Polarizációmentes állapotban a koordinációs számot elsősorban az ionsugarak aránya határozza meg. Első közelítésben az ionokat gömbszimmetrikusnak tekinthetjük, két szomszédos ion súlypontjának távolsága a két ion sugarából tevődik össze. A polarizáció fellépésével deformáció következik be, az ionok már nem tekinthetők gömbszimmetrikusnak, a sugáraránynak megfelelő szerkezeti típus helyett más szerkezet jön létre. A koordinációs szám rendszerint $\geqq 6$. Az ionokat a rácspontokban jelentős erők rögzítik, elmozdulásukhoz — a hőmozgástól eltekintve — ugyancsak jelentős energia szükséges. Az ionok a rácspontokban rezgésben vannak. A rezgés amplitúdója a NaCl-rácsban 290° abs. hőmérsékleten a Na^+-ionra 0,22 Å, a Cl^--ionra 0,24 Å. A rezgés amplitúdója a hőmérséklet növelésével nő, és bizonyos határon túl a rács összeomlik, megolvad. (NaCl-ra ez a hőmérséklet 1074 K° $\sim$ 801 C°). Az ionrácsú kristályok szilárd állapotban az elektromosságot nem vezetik, oldatukban vagy olvadékukban azonban az ionok már nincsenek helyhez kötve, és ezért már vezetik az elektromos áramot.

Az ionrácsú vegyületek általában közepes fénytörésűek, optikai sajátságaikat főleg alkotó ionjaik sajátságai határozzák meg. A nemesgázhéjú ionok általában színtelenek (kivéve a Cr^{6+}- és Mn^{7+}-ionokat) ilyenek a 18-as vagy 18+2-es héjú ionok is. Csak a le nem zárt alhéjú ionok, tehát a periódusos rendszer mellékcsoportjainak ionjai lehetnek színesek, ha nem az oszlopuk számának megfelelő vegyértékkel szerepelnek. Ide tartoznak az átmeneti fémek a 21-es rendszámú Sc-tól a 29-es rendszámú Cu-ig, a 39-es rendszámú Y-tól a 47 rendszámú Ag-ig stb. Itt már a látható fény kvantuma is elégséges ahhoz, hogy az ionokat magasabb energiaállapotba vigye, mert az átmeneti elemeknek a kívülről számított második elektronhéjában le nem zárt celláik vannak, és ezeknek a héjaknak az elektronjai könnyen emelhetők magasabb állapotba.

Az ionkristályok oldódásakor a hidratáció jelentékeny energiafelszabadulással jár, amely nagyrészt fedezi a kristályrács felbontásához szükséges rácsenergiát. Ha a két ion hidratációhőjének összege nagyobb a kristály rácsenergiájánál, a különbség felszabadul („negatív" oldáshő), ellenkező esetben az ionkristály a hőkülönbséget felveszi („pozitív" oldáshő).

Az ionkristályok olyan fizikai állandói, mint az olvadáspont, forráspont, keménység, kompresszibilitás, termikus kitágulás jelentősen függnek a rácselemek közötti kötés erősségének mértékéül szolgáló rácsenergiától.

Ionkristályok rácsenergiája

A heteropoláris ionkristályok rácsenergiája egyenlő azzal az energiával, amely a rács egy móljának, egymástól végtelen távolságban levő, gázállapotú ionokból való keletkezésekor felszabadul:

$$[NaCl] \rightleftarrows Na^+ + Cl^-.$$

A rácsenergia nem egyenlő a képződéshővel (Q), mert ez a szilárd kristálynak semleges atomokból való képződésére vonatkozik, de nem azonosítható a szublimációs hővel sem, mert párolgáskor az ionok párosával távoznak.

A mai modern rácselmélet elemei BORN és LANDÉ-tól származnak. A rácsenergia kiszámítására abból indultak ki, hogy az ionok pozitív, illetve negatív töltésű szilárd gömbök, amelyeket a COULOMB-féle vonzóerő tart össze. Ezzel a vonzóerővel az ionok egyensúlyi távolságában azonos nagyságú taszítóerő tart egyensúlyt.

Két izolált, ellentétes töltésű, egymástól r távolságban levő ion (ionpár) potenciális energiája

$$u = \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{r},$$

ahol z_1 és z_2 a vegyértéket, e a töltésegységet és r az ionok távolságát jelenti. Ez az a munka, mely ahhoz szükséges, hogy két, r távolságban levő ion egyikét a végtelenbe vigyük.

Ez a kifejezés természetesen nem adhatja meg a kristály rácsenergiáját, mert egyrészt nem veszi figyelembe a taszítóerőket, amelyeknek nagy közelítésnél egyre nagyobb hatásuk van, és amelyek változása a távolsággal nagyobb mérvű, mint a vonzóerő változása; továbbá nem veszi figyelembe az adott ionpár környezetét, valamint az ionok mólonkénti számát.

A rácsenergia-értékek meghatározására tehát az előbbi, egy izolált ionpár potenciális energiájára vonatkozó kifejezésből kiindulva figyelembe kell venni a következőket: *a)* a környezethatást (*Madelung*-állandó), *b)* az ionok mólonkénti számát (*Avogadro*-szám) és *c)* a taszítóerőket (*Born*-féle taszítási exponens).

Mindezek figyelembevételével eljutunk a rácsenergia *Born*-féle egyenletéhez:

$$U = -\frac{A \cdot N_L \cdot z_k \cdot z_a \cdot e_0^2}{r_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{m}\right), \qquad (1)$$

ahol A a környezethatást figyelembevevő *Madelung*-féle állandó, N_L az *Avogadro*-szám, e_0 az elemi töltés egysége, z_k és z_a a kation, illetve az anion vegyértéke, r_0 a magok azon legrövidebb, egyensúlyi távolsága, amely mellett a potenciális energia a legkisebb (vagyis a vonzó- és taszítóerők eredőjének minimuma van), m a *Born*-féle taszítási exponens.

A *Madelung*-állandó — mint mondottuk — a környezethatást veszi figyelembe. Ha ugyanis a rácsban egy ionpárt szemlélünk, úgy mindazon töltések potenciális energiáinak hatását számításba kell vennünk, amelyek a szóban

forgó ionpárt körülveszik. A *Madelung*-állandó természetesen rácstípusonként változó érték. Néhány egyszerű rácstípus *Madelung*-állandóját a 16. táblázat foglalja össze.

16. táblázat

Rácstípus	Anyag	*Madelung*-állandó
NaCl	kősó	1,747
CsCl	cézium-klorid	1,76
ZnS	szfalerit	1,64
CaF_2	fluorit	2,52
Cu_2O	kuprit	2,06
TiO_2	rutil	2,40
β-SiO_2	kvarc	2,22
Al_2O_3	korund	4,17

A taszítási exponens numerikus értékét BORN eredetileg az egyes anyagok kompresszibilitásából határozta meg. Na-, illetve K-halogenidekre a következő értékeket kapta:

NaCl	7,9	NaBr	8,0	NaI	8,2
KCl	9,8	KBr	9,6	KI	9,2

KORDES kimutatta, hogy a taszítási exponens egyszerű összefüggésben van az illető kation főkvantumszámával. A taszítási exponens m értékére KORDES, valamint PAULING az iontípustól függően a 17. táblázatban összefoglalt értékeket adták meg:

17. táblázat

Taszítási exponensek értéke

Iontípus	m értéke PAULING—KORDES szerint	
He	5	5,06
Ne	7	7,25
Ar, Cu^+	9	9,14
Kr, Ag^+	10	10,63
Xe, Au^+	12	11,82
Rn	—	12,78

A Born-egyenlet az m változására nem érzékeny. Ha pl. m értéke 30%-kal változik, U értékében mindössze 3% változás észlelhető.

Ionkristályok rácsenergiájának meghatározása a Haber–Born-körfolyamattal

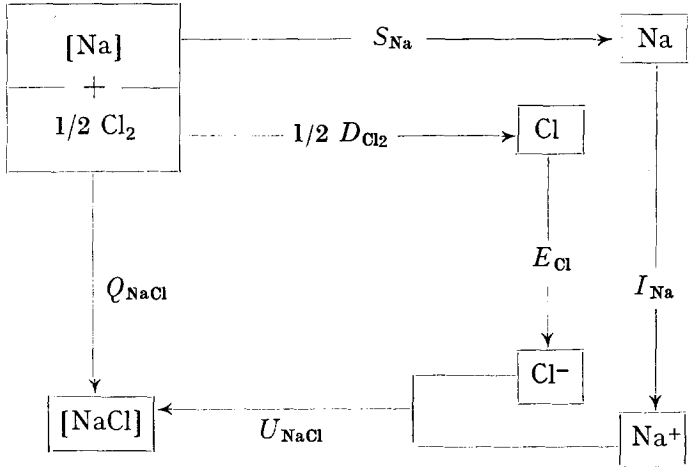
Az ionkristályok rácsenergiájának kísérleti meghatározására példaként a NaCl rácsenergiájának megállapítását tárgyaljuk.

Ha szilárd nátriumból és klórgázból indulunk ki, úgy ezek a Q_{NaCl} képződéshő felszabadulása mellett szilárd NaCl-dá egyesülnek:

$$Na\ (sz) + {}^1/_2\,Cl_2\ (g) \xrightarrow{Q_{NaCl}} NaCl\ (sz).$$

Az előbbiekben már említettük, hogy ionkristályok képződéshője nem azonos a rácsenergiával, mert a rácsenergia 1 mól kristályos anyagnak gázállapotú szabad ionokból való keletkezésére vonatkozik.

Szilárd nátriumból és klórgázból kiindulva tehát a szublimációs hő *(S_{Na})* szükséges ahhoz, hogy a szilárd nátriumot gőzállapotba vigyük át, és a disszociációhő *($1/2\,D_{Cl_2}$)*, hogy 1/2 mól klórgázt 1 mól klóratommá disszociáltassunk. Az ionizálási energiával *(I_{Na})* a Na-gőz atomjait ionizáljuk, s végül a klór elektronaffinitása *(E_{Cl_2})* szabadul fel, mikor a klóratom az elektron felvételével klórionná alakul. Az így nyert szabad nátrium- és klórionok a rácsenergia (U_{NaCl}) felszabadulása mellett szilárd NaCl-kristályrácsot felépítve egyesülnek.



Hess tétele alapján, ha valamely folyamat nem egy, hanem több lépésben megy végbe, úgy az egyes részfolyamatok hőenergiáinak algebrai összege egyenlő az egyetlen lépésben végbemenő közvetlen folyamat hőenergiájával. Azaz

$$Q_{NaCl} = S_{Na} + I_{Na} + {}^1/_2\,D_{Cl_2} + E_{Cl} + U_{NaCl}.$$

Ebből a rácsenergiát kifejezve

$$U_{NaCl} = Q_{NaCl} - S_{Na} - {}^1/_2\,D_{Cl_2} - I_{Na} - E_{Cl}.$$

Figyelembevéve az egyes lépések exoterm vagy endoterm voltát, és mindig a rendszer által *felvett* hőt jelölve pozitívnak, a következő értékeket kell behelyettesítenünk:

$$\begin{aligned} Q_{NaCl} &= -98{,}3 \text{ kcal/mól}, \\ S_{Na} &= +25{,}9 \text{ kcal/mól}, \\ {}^1/_2 D_{Cl_2} &= +28{,}5 \text{ kcal/mól}, \\ I_{Na} &= +117{,}5 \text{ kcal/mól}, \\ E_{Cl} &= -86{,}5 \text{ kcal/mól}. \end{aligned}$$

$$U_{NaCl} = -98{,}3 - 25{,}9 - 28{,}5 - 117{,}5 + 86{,}5 = -183{,}7 \text{ kcal/mól}.$$

A *Haber—Born*-körfolyamat egyik jelentősége, hogy pontosan számított rácsenergia-értékek birtokában alkalmas az elektronaffinitás, illetve az elektronaffinitások ismeretében a rácsenergia kísérleti meghatározására.

A körfolyamatból kísérletileg meghatározott és a *Born*-féle egyenletből elméletileg számított rácsenergia-értékek legjobban a nemesgázhéjú ionokból álló egyszerű vegyületekre egyeznek. Lényeges különbségek lépnek fel viszont olyan vegyületeknél, amelyekben erősen polarizáló hatású kation szerepel. Ilyenkor azonban — főleg erős polarizáció, az anion erős deformáltsága esetén — már nem lehet a vegyületben csak tisztán ionos kötési jelleget feltételeznünk, hiszen a deformáció következtében kovalens jelleg is érvényesül. A *Born*-féle egyenlet viszont csak tisztán ionos kötésű vegyületek rácsenergiájának kiszámítására alkalmas, amelyekben polarizációval nem kell számolnunk.

A körfolyamatokból meghatározott rácsenergia-értékek a legpontosabbak, mivel itt a kísérletileg pontosan meghatározott értékek révén minden egyes esetben a legmesszebbmenően figyelembe vettük a különböző hatásokat. A kísérletileg meghatározott és az elméletileg számított rácsenergia-értékek jó egyezése a rácsbeli kötések uralkodóan ionos jellegére utal.

Az elmondottakat jól szemlélteti a réz(I)-halogenidek elméletileg számított rácsenergia-értékeinek összehasonlítása a körfolyamatból kísérletileg meghatározott értékekkel (18. táblázat).

18. táblázat

Rácsenergia (kcal/mól)	CuCl	CuBr	CuI
számított	−216	−208	−199
kísérleti	−222	−216	−213
különbség	6	8	14

Mint a különbség növekedéséből látszik, növekvő polarizációval (az anion méretének növekedésével) egyre nagyobb lesz az eltérés az ionos modell alapján elméletileg számított rácsenergia és a kísérletileg meghatározott érték között.

A kötéserősség és egyes fizikai sajátságok összefüggése

Ha a kristály egyensúlyi állapotát meg akarjuk bontani, annál nagyobb munka befektetése szükséges, minél nagyobb a kristály rácsenergiája.

Ha a rácstípus és a kötésfaj azonos, és az ionok azonos töltésűek, úgy a növekvő ionsugárral (növekvő iontávolsággal) a kötőerő csökken, s ennek következtében csökken a keménység, az olvadáspont és a forráspont, viszont növekszik a kompresszibilitás és a termikus kitágulás, mint azt pl. az alkáli-halogenidek sorában a 19. táblázat mutatja.

19. táblázat

Kristály	Rácsenergia, kcal/mól	Forráspont, C°	Olvadáspont, C°	Brinell-keménység	Iontávolság, Å
NaF	−213	1695	992	—	2,31
NaCl	−183	1441	800	12,4	2,82
NaBr	−175	1393	747	9,2	2,98
NaI	−164	1300	662	8,4	3,23

Amennyiben viszont azonos rácstípus, kötésfaj és iontávolságok esetén az iontöltés növekszik, ezzel párhuzamosan növekszik a kötőerő is, vagyis növekszik a kristály keménysége, nő az olvadás- és forráspont, és csökken a termikus kitágulás és kompresszibilitás, mint azt a 20. táblázatban feltüntetett néhány NaCl-típusú vegyület példája is mutatja:

20. táblázat

Vegyület	Iontávolság	Vegyérték	Keménység
LiF	2,01 Å	1	4,0
MgO	2,10	2	6,5
ScN	2,2	3	7,5
TiC	2,16	4	8,5

Ionrácsok osztályozása

A legkülönbözőbb ionrácsú szerkezeteket vizsgálva megállapították, hogy három csoportot lehet elkülöníteni aszerint, hogy a rács különböző pontjaiban érvényesülő kötések jellege és erőssége azonos-e vagy különböző.

A kötés erősségének kvalitatív jellemzésére a PAULING által bevezetett elektrosztatikus vegyérték *(n)* szolgál. Az elektrosztatikus vegyérték = = a centrális ion töltése osztva a koordinációs számmal.

Izodezmikus szerkezetek. Ha a szerkezetben a kationok és az anionok elrendeződése olyan, hogy nincsen egyetlen kötés sem, melynek erőssége az

elektrosztatikus vegyértékkel kifejezve elérné az anion töltésének a felét, azaz $n < \frac{1}{2} z^-$, akkor az anion egyetlen kationhoz sincs olyan erősen kötve, mint valamennyi szomszédjához, a rácsban tehát nem lépnek fel zárt csoportok. Az ilyen szerkezeteket nevezzük izodezmikus szerkezeteknek. Ilyen pl. a NaCl-rács, amelyben minden Na^+-iont 6 Cl^--ion vesz körül és fordítva, az elektrosztatikus vegyérték: $^1/_6 < ^1/_2$, az anion töltésének a fele. Ha csak egy kationfajta és anionfajta szerepel a rácsban, *egyszerű izodezmikus szerkezet*ről van szó, míg ha a rácsban több kationfajta szerepel, *összetett izodezmikus szerkezet*ről beszélünk, amilyen pl. a perovszkitszerkezet.

Mezodezmikus szerkezetek. Ha egy adott szerkezetben találunk olyan kation—anion-kötést, melynek elektrosztatikus vegyértéke éppen az anion töltésének a felével egyenlő, azaz $n = \frac{1}{2} z^-$, akkor a rácsban elhatárolható csoportokat különböztethetünk meg, s az anion, melynek töltésének felét a központi kationnal való kapcsolódása kiegyenlítette, hasonló erős kötéssel kapcsolódik a többi szomszédos kationhoz. A mezodezmikus szerkezet példái a szilikátok, amelyekben a jellemző összetett (komplex) ion az $[SiO_4]^{4-}$-tetraéder. Az Si—O-kötés elektrosztatikus vegyértéke $\frac{4}{4} = 1$, azaz éppen az anion töltésének felével egyenlő, az anion töltésének másik felét a további szomszédos kationok *együttesen* egyenlítik ki. A mezodezmikus szerkezetekben az összetett (komplex) ionon belüli kötés a centrális kation jelentősebb polarizáló ereje következtében átmenet az ionos és a kovalens kötés között.

Anizodezmikus szerkezetek. Ha valamely szerkezetben az A, B, ... kationok és az anion koordinációja olyan, hogy a B kation és az anion közötti kötés elektrosztatikus vegyértéke nagyobb az anion töltésének felénél, azaz $n > \frac{1}{2} z^-$, úgy az anion a többi szomszédos kationhoz együttesen már csak ennél kisebb erősségű kötéssel kapcsolódhat; a rácsban jól elhatárolható csoportokat, komplex anionokat különböztethetünk meg, amelyeken belül a kötés erősebb, mint a gyöknek a rács többi részéhez való kapcsolódása. Az összetett ionon belül a kötés jelentős részben kovalens. Az ilyen szerkezetek az anizodezmikus szerkezetek, mint pl. a szulfátok, karbonátok, nitrátok. A nitrátokban pl. a N^{5+}-iont 3 oxigén koordinálja, tehát $n = ^5/_3 > 1$.

A) IZODEZMIKUS SZERKEZETEK

α) EGYSZERŰ IZODEZMIKUS AX-TÍPUSÚ SZERKEZETEK

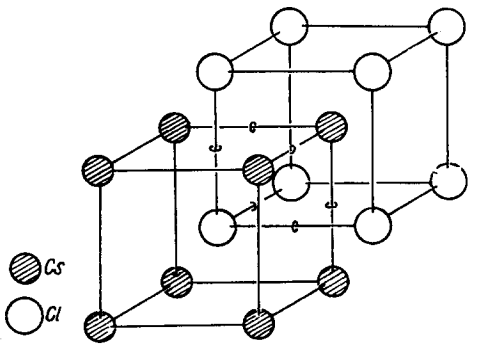
Az AX-típusúak közül a három legegyszerűbb szerkezet: a cézium-klorid (CsCl)-, a kősó (NaCl)- és a wurtzit (ZnS)-típus. Az említett típusú szerkezetekben a rádiuszhányados, a koordinációs szám és a geometriai elrendeződés összefüggését a 21. táblázat szemlélteti, feltüntetve egyúttal néhány, az adott szerkezettípusban kristályosodó vegyületet is.

21. táblázat

Típus	CsCl		NaCl		ZnS	
$\frac{r_k}{r_a}$	1 — 0,732		0,732 — 0,414		0,414 — 0,225	
Koord. sz.	8		6		4	
Geometriai elrendeződés	hexaéderes		oktaéderes		tetraéderes	
		r_k/r_a		r_k/r_a		r_k/r_a
	CsCl	0,91	KF	1,0	BeO	0,26
	CsBr	0,84	SrO	0,73	BeS	0,20
	CsI	0,75	CaO	0,80	BeSe	0,18
			NaF	0,74		
			KCl	0,73		
			KBr	0,68		
			KI	0,60		
			MgO	0,59		
			NaCl	0,54		
			NaBr	0,50		
			NaI	0,44		
			LiBr	0,40		
			LiI	0,35		

Amint látható, az egyes szerkezeti típusokban olyan vegyületek is kristályosodnak, amelyekben a rádiuszhányados értéke az adott szerkezeti típusnak megfelelő sugárarány-határok fölött vagy alatt van. Ilyen esetekben az ionok deformáltságával kell számolnunk, másrészt a CsCl-, valamint a NaCl-típus között viszonylag kevés az energiakülönbség is, és így nem minden esetben érvényesül maradéktalanul a rádiuszhányados koordinációt meghatározó szerepe.

Az előbbiekben felsorolt egyszerű AX típusú szerkezetek közül a wurtzit-típust a kovalens kötésű atomrácsok tárgyalásánál ismertetjük, tekintettel arra, hogy a rácsban már a kovalens kötés az uralkodó jellegű.



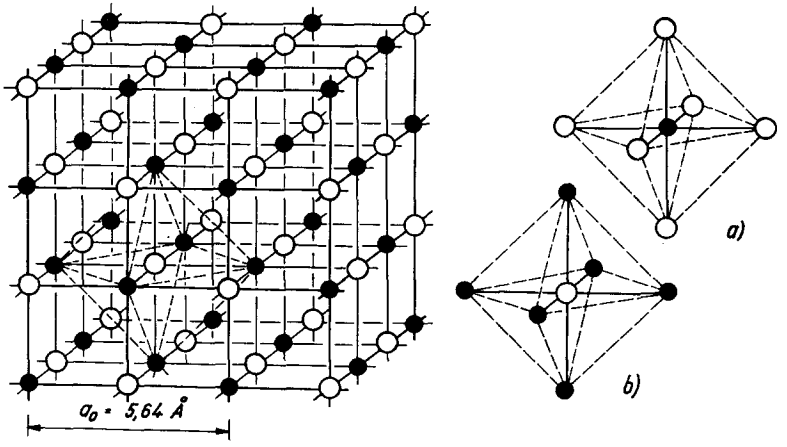
159. ábra. A CsCl elemi cellája

CsCl-típus. Tércsoport: O_h^1 — —$Pm3m$. A szabályos tércentrált elemi cella középpontjában helyet foglaló Cs^+-iont hexaéderesen 8 Cl^--ion koordinálja. A szerkezet elemi cellánként 1 Cs^+ és 1 Cl^--iont tartalmaz. Az ásványok között a CsCl-típusú rács alig ismeretes; CsCl-típusúak a Cs^+, NH_4^+, Tl^+ kloridjai, bromidjai és jodidjai *(159. ábra)*.

NaCl-típus. Tércsoport: O_h^5 — —$Fm3m$. A NaCl-rács elemi cellája egy-egy minden lapon centrált, Na^+

illetve Cl^--ionokat tartalmazó elemi cella 1/2 rácsállandóval történő egymásbasiklatásával vezethető le. Az elemi cella minden lapon centrált szabályos rács, melyben minden Na^+-iont 6 Cl^--ion, és fordítva, minden Cl^--iont 6 Na^+-ion vesz körül oktaéderesen. A szerkezet elemi cellánként 4 Na^+- és 4 Cl^--iont tartalmaz *(160. ábra)*.

Az előző táblázatban már szerepelt néhány NaCl-típusú szerkezet. Ezek mellett megemlíthető még az AgCl, AgBr, illetve a galenit (PbS), az alaban-



160. ábra. Kősórács és a Na+-, ill. Cl^--ion körüli koordináció

din (MnS), a clausthalit (PbSe), az altait (PbTe), a periklász (MgO), a bunsenit (NiO), a manganosit (MnO).

Ezek közül azonban a szulfidoknak, illetve a szelenideknek csak a szerkezeti típusa egyezik a NaCl-dal, de a rácsukban uralkodó kötés jellege miatt nem sorolhatók az izodezmikus ionkristályok közé.

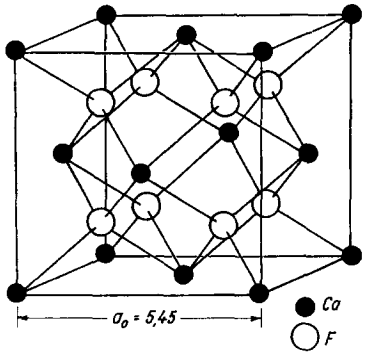
β) EGYSZERŰ IZODEZMIKUS AX_2-TÍPUSÚ SZERKEZETEK

Az AX_2-típusú szerkezetek közül a három legfontosabb: a fluorit (CaF_2)-, a rutil (TiO_2)- és a krisztobalit (SiO_2)-típus, amelyekben a rádiuszhányados és a koordinációs szám összefüggését a 22. táblázat mutatja.

22. táblázat

Típus	r_k/r_a	Koordinációs szám
Fluorit	1—0,732	8 : 4
Rutil	0,732—0,424	6 : 3
Krisztobalit	0,414—0,225	4 : 2

Fluorit- (CaF_2-) **típus.** Tércsoport: O_h^5—$Fm3m$. A fluorit szabályos elemi cellájában a Ca^{2+}-ionok minden lapon centrált cellán belül helyezkedik el a F^--ionok egyszerű elemi cellája oly módon, hogy a Ca-cella minden oktánsának középpontjában foglal helyet 1 F^--ion. Minden F^--ionnak 4 Ca^{2+}-ion, illetve minden Ca^{2+}-ionnak 8 F^--ion közvetlen szomszédja van, tehát a F^--ionok koordinációja tetraéderes, a Ca^{2+}-ionoké hexaéderes.



161. ábra. A fluorit elemi cellája

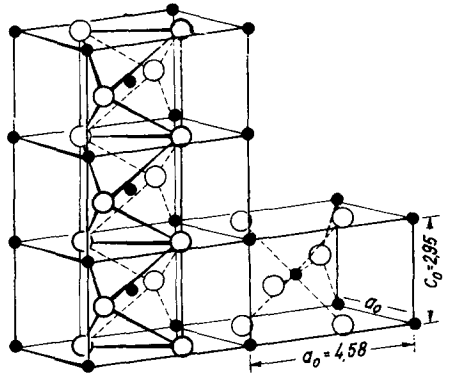
Fluorit típusú rácsa *(161. ábra)* van pl. a következő vegyületeknek: CaF_2, SrF_2, BaF_2, PbF_2, CuF_2, $SrCl_2$, illetve a thorianitnak $(Th,U)O_2$, a bröggeritnek $(U,Th)O_2$, az uránszurokércnek UO_2.

Geometriailag identikus a fluoritrácscsal az *antifluoritrács*, csupán a kationok és az anionok helyzete felcserélt. Antifluoritrácsa van pl. a kalkozinnak (Cu_2S), a berzelianitnak (Cu_2Se) (lásd szulfidszerkezetek).

Rutil- (TiO_2-) **típus.** Tércsoport: D_{4h}^{14}—$P4_2/mnm$.

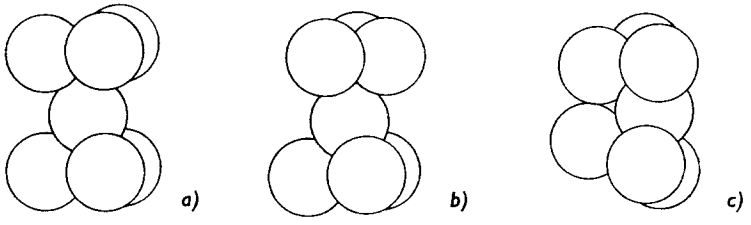
A tetragonális rutilrácsban minden Ti^{4+}-iont egy enyhén torzult oktaéder csúcsain elhelyezkedő 6 O^{2-}-ion vesz körül, illetve minden O^{2-}-ion 3 Ti^{4+}-ionnal szomszédos, amint az a rutil elemi cellájának ábráján is jól látható. A TiO_6-oktaéderek közös éllel kapcsolódnak össze a c kristálytani tengely irányában húzódó láncokká, illetve ezek az elemi láncok oldalirányban közös oktaédercsúcsokkal kapcsolódnak egymással. Az adott szerkezeti sajátságokkal áll összefüggésben egyrészt a rutilkristályok c tengely szerint megnyúlt, prizmás alakja, másrészt az (110) és az (100) szerint bekövetkező hasadása. Az elektrosztatikus vegyértékszabály tökéletesen érvényesül, amennyiben a Ti—O kötéseknél az elektrosztatikus vegyérték $^4/_6$, viszont minden oxigénnel egy síkban három szomszédos titán lévén, az elektrosztatikus vegyértékek összege kiegyenlíti az oxigén töltését, azaz $^4/_6 + {}^4/_6 + {}^4/_6 = 2$.

Rutil-típusú rácsa *(162. ábra)* van számos fluoridnak, oxidnak, pl. a MgF_2 ZnF_2, MnF_2, FeF_2, CoF_2, NiF_2, PdF_2, GeO_2-nak, az ásványok közül rutil-rácsúak pl. a rutil (TiO_2), a kassziterit (SnO_2), a plattnerit (PbO_2), a pirolúzit (polianit) (MnO_2).



162. ábra. A rutil szerkezete; a jobb oldali elemi cellában kiemelve az ionok koordinációja

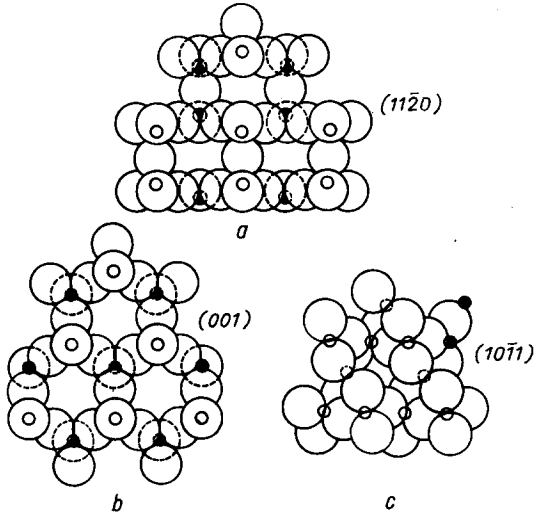
A SiO_2-módosulatok (kvarc, tridimit, krisztobalit) egyaránt 4 : 2 koordinációs számmal jellemezhető szerkezetében közös, hogy minden Si^{4+}-iont 4 O^{2-}-ion koordinál, s hogy minden O^{2-} két szomszédos tetraéderhez tartozik; a tetraéderek csúcsaikon, közös oxigénekkel kapcsolódnak. A különböző módosulatok szerkezetében azonban eltérések vannak az SiO_4-tetraéderek egymáshoz viszonyított helyzetében, amint azt a *163. ábra* mutatja.



163. ábra. [SiO_4]-tetraéderek helyzete
a) a tridimitben, *b*) a krisztobalitban és *c*) a kvarcban

A SiO_2-módosulatok rácsában a Si és az O elektronegativitás-értékeinek különbsége alapján a kötés kb. csak 50%-ban ionos jellegű, amire egyébként utal az is, hogy az Si—O—Si vegyértékszög több SiO_2-módosulatban 180°-nál kisebb, de nagyobb 109°-nál, amilyen vegyértékszöggel kovalens kötés esetén, tetraéderes elrendeződésnél számolni kellene. Így a vegyértékszög a hexagonális β-kvarc szerkezetében 143—150°, az α-kvarc vagy az α-krisztobalit rácsában 150°, míg a β-krisztobalitban, a WYCKOFF által megadott szerkezetben 180°, más vizsgálatok szerint ez utóbbi esetben is kisebb, mint 180°.

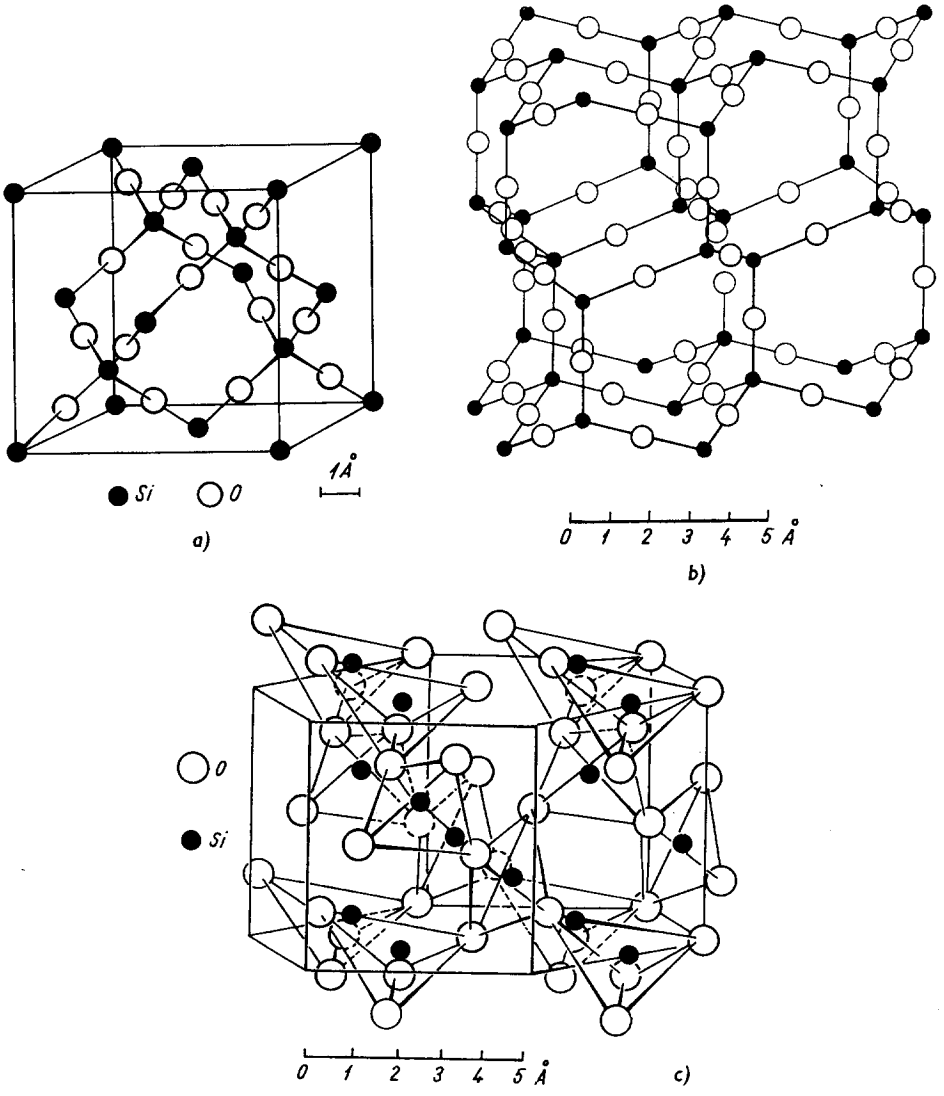
A SiO_2-módosulatok szimmetriája az SiO_4-tetraéderek elrendeződésének különbözősége következtében eltérő, de ugyanezen okból a különböző módosulatok szerkezetének tömöttsége is eltérő. A krisztobalit is, a tridimit is nyitottabb, lazább szerkezetet képvisel a kvarcnál, mint azt a *164. ábra* is mutatja.



164. ábra.
A SiO_2-módosulatok idealizált szerkezete:
(*a*) tridimit, (*b*) krisztobalit, (*c*) kvarc

A magasabb hőmérsékleten stabilisabb módosulatok, a β-krisztobalit, β-tridimit, valamint a β-kvarc szerkezetét a *165. ábra* mutatja be.

A SiO_2-módosulatok között a legnagyobb szimmetriája az 1470°C felett stabilis, szabályos β-krisztobalit-szerkezetnek van, amelyben a Si-ionok a gyémántrács C-atomjai helyzetének megfelelő elrendeződésben foglalnak helyet úgy, hogy minden két Si-ion közötti távolság közepén 1—1 O-ion helyezkedik el. A



165. ábra. a) A β-krisztobalit szerkezete, *b)* a β-tridimit szerkezete, *c)* a β-kvarc szerkezete

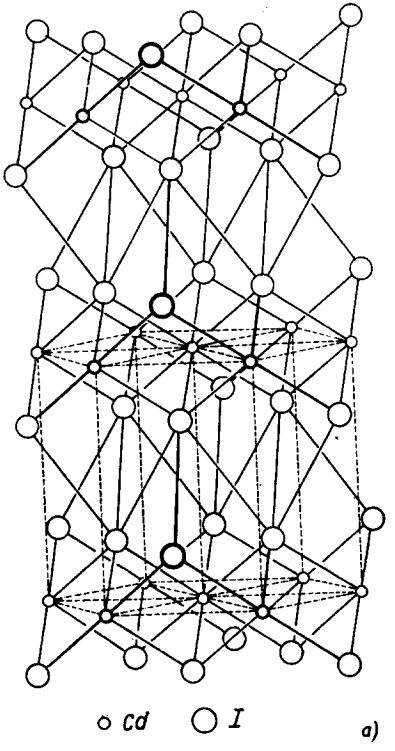
krisztobalit tércsoportja: O_h^7—*Fd3m*. A krisztobalit-rácsban a trigír irányában minden negyedik ionréteg van az első réteggel azonos helyzetben, míg a hexagonális szimmetriájú *β*-tridimit szerkezetében az első ionsorral a harmadik ionsor van fedésben. A krisztobalit szerkezete elemi cellánként 8 SiO_2-t tartalmaz.

A polarizáció befolyása az AX_2-típusú szerkezetekre, rétegrácsok

Már láttuk, hogy a növekvő polarizációval fokozódó deformáltság következtében az ionok nem azt a szerkezetet építik fel, amely egyébként a rádiuszhányadosnak megfelelően várható volna. Így pl. számos AX_2-típusú vegyületnél a 0,414—0,732 határok közé eső sugáraránynak megfelelően rutiltípusú szerkezetet várnánk, viszont e helyett $CdCl_2$-*típusú*, illetve jelentősebb polarizáció esetén CdI_2-*típusú rétegrács* jön létre.

A rétegrácsok kialakulásában elsőrendű szerepe van a polarizációs hatásnak; a kation—anion-ionsugár aránya a rétegrácsok kialakulásában nem olyan meghatározó jellegű, mint ionos kötésű szerkezetekben elhanyagolható mértékű polarizáció esetében.

Gyakori rétegrács a CdI_2-*típus*. Tércsoportja: D_{3d}^3—*P3m*. Az ionsugár-hányados: 0,47. A kisméretű kation polarizáló hatására megszűnik az a szimmetrikus elrendeződés, amelyet egyébként a rádiuszhányadosnak megfelelő rutilrácsban észleltünk, s a nagymértékben polarizálható I^--anionok a Cd^{2+}-kationok két oldalán egy-egy síkban helyezkednek el, mint azt a *166/a* és *b ábra* is mutatja.

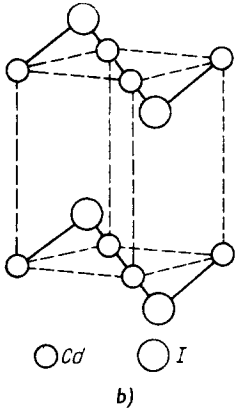


166. ábra. a) CdI_2 rétegrácsa

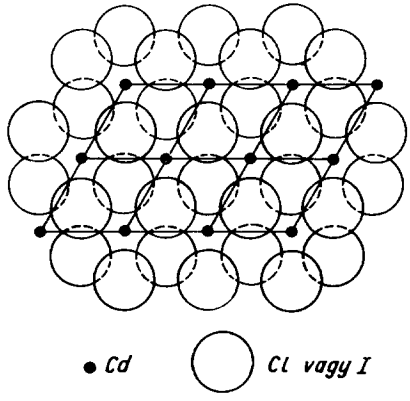
A Cd^{2+}-ionokat ebben a szerkezetben is oktaéderesen hat I^--ion koordinálja, és minden I^--iont három Cd^{2+}-ion, csakhogy a kationok nem egy síkban helyezkednek el az anion körül, mint a rutilszerkezetben, hanem azt egy oldalról veszik körül, ahogy az a *166/b ábrán* feltüntetett elemi cellarészleten jól látható. A CdI_2 hexagonális szimmetriájú szerkezetét a *167. ábrán* feltüntetett rétegek egymás után következő sorozata alkotja.

Az eddig tárgyalt ionrácsoktól eltérően egy-egy lezárt, kiegyenlített réteget tekinthetünk egy-egy molekulának, amelyen belül a kötésben az *ionos kötés* mellett már jelentős kovalens jelleg is érvényesül, míg az egymás után következő rétegek között összetartó erők *van der Waals*-szerű kötőerők. A réteg-

rácsok — a többféle kötésfajta fellépése miatt — tehát az *Evans*-féle beosztásban heterodezmikus szerkezetek. A rétegrácsok kétdimenziós óriásmolekulaként foghatók fel.



166. ábra. b) CdI_2 $^1/_3$ hexagonális elemi cellája



167. *ábra.* A $CdCl_2$ és CdI_2 szerkezetében ismétlődő rétegek

A vázolt elrendeződésmódból, a lezárt rétegek kialakulásából és a rétegek között ható erők jellegéből adódik az ilyen típusú rétegrácsoknak a rétegekkel párhuzamos (0001) szerinti kitűnő hasadása.

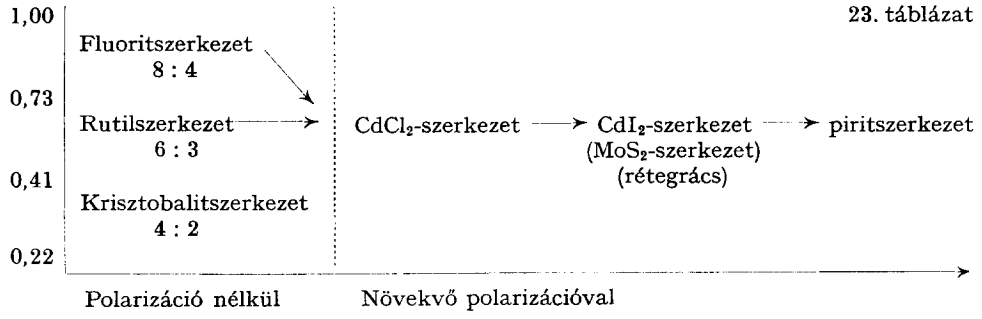
A CdI_2-típusú rétegrácsban a I^--ionok illeszkedése deformált szoros hexagonális illeszkedésnek, míg a D_{3d}^6—$R\bar{3}m$ tércsoportú $CdCl_2$-típusú rétegrácsban a Cl^--ionok illeszkedése deformált szoros szabályos illeszkedésnek felel meg.

Általában rétegrács alakulhat ki, ha nagyméretű polarizálható anionok (Cl^-, Br^-, I^-, OH^-, S^{2-}) kisméretű polarizáló kationokkal kapcsolódnak. Így rendszerint rétegrácsúak a kétértékű fémek jodidjai, valamint a Ca^{2+}-ionnál kisebb méretű fémek bromidjai és kloridjai. A fluoridok többnyire tisztán ionos vegyületek, ugyanis a F^- kisebb mérete folytán kevésbé polarizálható, mint a többi, nagyobb méretű halogén. Ugyancsak rétegrácsúak, a rétegek között hidroxidhídkötéssel, az $M(OH)_2$ illetve $M(OH)_3$ típusú hidroxidok is.

Így pl. $CdCl_2$-*rétegrács típusúak:* $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CdBr_2$, $NiBr_2$, NiI_2.

CdI_2-*rétegrácsban* kristályosodnak: $MgBr_2$, $MnBr_2$, $FeBr_2$, $CoBr_2$, MgI_2, CdI_2, MnI_2, FeI_2, PbI_2, $Mg(OH)_2$ (brucit), $Ca(OH)_2$ (portlandit), $Cd(OH)_2$, $Mn(OH)_2$ (pirokroit), $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, továbbá pl. a Ti-, Zr-, Sn-, Ta-, Pt-szulfidok (MS_2); Ti-, Zr-, V-, Pt-szelenidek (MSe_2) és a Ti-, Co-, Ni-, Pd-, Pt-telluridok (MTe_2).

A szimmetrikus AX_2-szerkezetből növekvő polarizáció hatására a rétegrácsokba, ill. a molekulaszerkezetekbe való átmenetet GOLDSCHMIDT után vázlatosan a 23. táblázat szemlélteti.



23. táblázat

γ) ÖSSZETETT IZODEZMIKUS SZERKEZETEK

$A_mB_nO_x$-típusú szerkezetek

Az összetett izodezmikus szerkezetek közé tartoznak általában azok a szerkezetek, amelyekben az anion két vagy több kationnal kapcsolódik, és mindkét kationfajta körül olyan oxigénkoordináció alakul ki, hogy míg minden oxigén mindkét kationfajtához kapcsolódik, a fémionok közvetlenül csak az oxigénhez kapcsolódnak, így bármely kation körül kialakult koordinációs szám nagyobb, mint a kation töltése, s egyetlen kation—oxigén-kötés elektrosztatikus vegyértéke sem érheti el az anion töltésének a felét. Így ezekben a szerkezetekben egyik kation sem tudja a központi atom szerepét betölteni, s maga körül az oxigénionokból komplex övet alkotni. Ennélfogva az összetett izodezmikus szerkezetű vegyületek nem tekinthetők egy (a képletben formálisan felírt) savmaradék és egy fémkation vegyületeinek. Az összetett izodezmikus szerkezetek kialakulásában is lényeges szerepe van az ionok méretének.

Perovszkit- ($CaTiO_3$-) **szerkezet.** A monokl in rendszerű (pszeudoszabályos perovszkit tércsoportja: C_{2h}^2—$P2_1/m$. Az elemi cella 8 $CaTiO_3$-ot tartalmaz. Az ABO_3 perovszkit-típusú szerkezetekben minden A ionnak (Ca^{2+}) kubooktaéderesen 12 O^{2-} szomszédja, minden B ionnak (Ti^{4+}) oktaéderesen 6 O^{2-} szomszédja van, s végül minden O^{2-}-iont 4 A és 2 B ion koordinál. Az elektrosztatikus vegyértékszabály tökéletesen érvényesül, amennyiben az anion körüli kationkoordináció olyan, hogy az elektrosztatikus vegyértékek összege kiegyenlíti az anion töltését:

$$\mathrm{Ca}-\mathrm{O}:\frac{1}{6};\qquad \mathrm{Ti}-\mathrm{O}:\frac{2}{3}$$

$$4.\frac{1}{6}+2.\frac{2}{3}=2.$$

Az A ionok helyét általában a nagyobb koordinációs számú, nagyobb méretű kationok foglalják el. Felépülhet a perovszkitszerkezet, ha a rádiuszok értékét tekintve teljesül az alábbi feltétel:

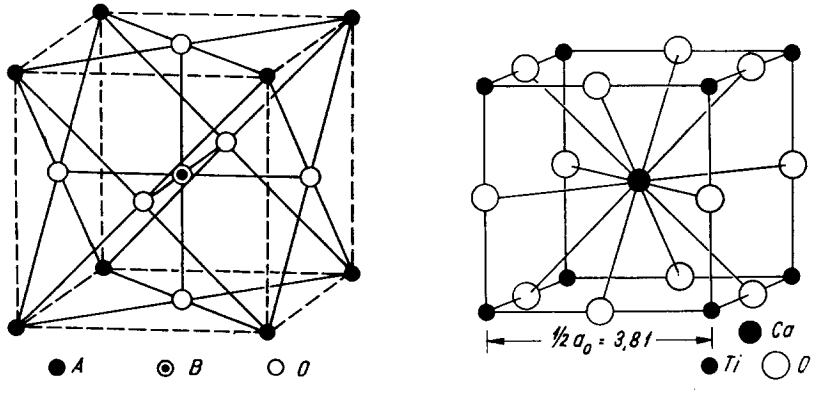
$$R_A+R_B=\sqrt{2}\,(R_B+R_A).$$

GOLDSCHMIDT szerint bizonyos eltérés lehetséges, azaz szerinte perovszkit-szerkezet jöhet létre, ha

$$R_A + R_O = t\sqrt{2}\,(R_B + R_O),$$

ahol a t értéke 0,8—1,0 között van. Ha az eltérés már a t ezen értékhatárain túl van, más szerkezet alakul ki. Az ionok töltésének a perovszkitszerkezet létrejötte szempontjából csak annyi jelentősége van, hogy az A és B kationok töltése összegének egyenlőnek kell lennie 6-tal (ha oxidokról van szó), ha viszont perovszkit-típusú (ABF_3-típusú) fluoridról van szó, úgy érthető, hogy az A és B kationok töltésének összege 3, mint pl. a $KZnF_3$ vagy a $KMgF_3$ esetében.

A szerkezetben az A illetve a B kationok koordinációját a *168/a, b ábra* szemlélteti. Mindkettő csak a teljes elemi cella 1/8 részét mutatja, de az egyikben



168. ábra.
a) A perovszkit szerkezete (1/8 elemi cellája, kiemelve a Ti koordinációját),
b) A perovszkit szerkezete (1/8 elemi cellája, kiemelve a Ca koordinációját)

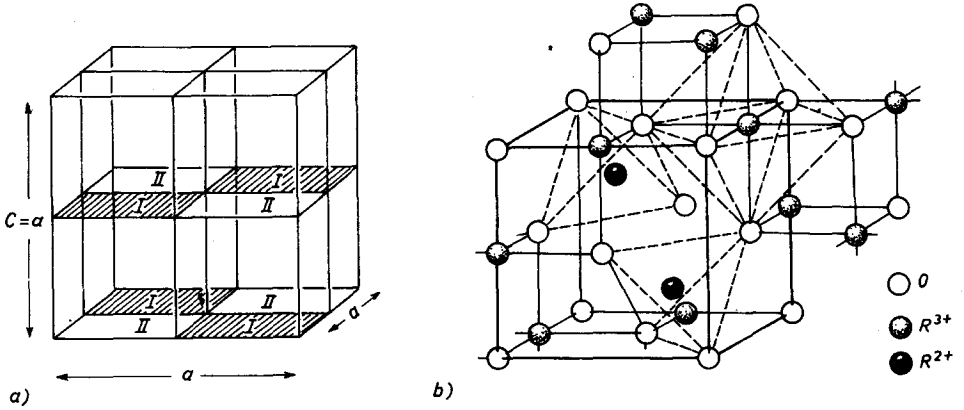
(a) az 1/8 cellát úgy emeltük ki, hogy középpontjába a B (Ti-) ion essék, míg a másik ábrán *(b)* kiemelt cellarészletben a cella középpontjában az A (Ca-) ion foglal helyet.

Perovszkit-szerkezetű oxidok: $NaNbO_3$, $KNbO_3$, KIO_3, $RbIO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $CaZrO_3$, $CuSnO_3$, $YAlO_3$, $LaAlO_3$, $LaGaO_3$, továbbá néhány már fentebb említett fluorid.

Spinell- ($MgAl_2O_4$-) **szerkezet.** A szabályos holoéderes spinellrács tércsoportja: O_h^7—$Fd3m$. Az AB_2O_4 általános képletű spinellekben az A kation Fe^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, a B kation pedig Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} lehet. A szabályos elemi cella 32 oxigéniont tartalmaz, az oxigének illeszkedése a szabályos szoros illeszkedésnek felel meg. Minden A kationt tetraéderesen 4 O^{2-}, illetve minden B kationt oktaéderesen 6 O^{2-}-ion koordinál. A spinell elemi cellája 8 molekulát tartalmaz. Az elemi cella 64 tetraéderes pozíciójából csak 8-at tölt be Mg- (A) ion és a

32 oktaéderes pozícióból csak 16-ot Al- (B) ion. Az *inverz spinellek* abban különböznek a fent vázolt szerkezetű normális spinellektől, hogy a 8 tetraéderes pozíciót B kationok (pl. Fe^{3+}) foglalják el, és a 16 oktaéderes pozícióban statisztikusan oszlik el egyrészt a 8 A (kétértékű) kation, másrészt a további 8 B (háromértékű) kation. Míg a normális spinellek általános képlete AB_2O_4, az inverz spinellek képlete a $B(AB)O_4$ formulával adható meg, pl. $Fe^{3+}(Mg^{2+},Fe^{3+})O_4$.

A teljes elemi cella 8 részcellára (kockára) osztható, amelyek közül 4—4 azonos, de átellenes helyzetű. A szerkezetben az AO_4 tetraéderes csoportok között közvetlen kapcsolat nincsen, a BO_6 oktaéderes csoportok közös éllel csatlakoznak és lényegében a szerkezet alapját alkotják *(169. ábra)*.



169. ábra. a) Teljes spinell elemi cella váza a 8 részcellával,
b) 1/8 spinellcella a tetraéderes és oktaéderes koordináció feltüntetésével

A legfontosabb, a természetben is megjelenő spinellek: spinell ($MgAl_2O_4$), gahnit ($ZnAl_2O_4$), galaxit ($MnAl_2O_4$), hercinit ($FeAl_2O_4$), magnezioferrit ($MgFe_2O_4$), magnetit ($FeFe_2O_4$), franklinit ($ZnFe_2O_4$), jakobsit ($MnFe_2O_4$), magneziokromit ($MgCr_2O_4$), pikotit [$(Fe/Al,Fe,Cr)_2O_4$], kromit ($FeCr_2O_4$). A felsorolt spinelleket a B kationnak megfelelően *aluminát-*, *ferrit-*, illetve *kromit-spinellek*nek nevezzük.

Pauling-féle szabályok

Az eddigiekben ismertetett egyszerűbb ionvegyületek szerkezetében elhanyagolható polarizáció esetén általában a kation és az anion ionsugarának a hányadosa határozta meg a koordinációs számot (a kation közvetlen anionszomszédainak számát), s az anionok a koordinációs számnak megfelelő poliéder csúcsain elhelyezkedve vették körül a kationt. Egyszerűbb esetekben a szerkezet jellemzéséhez elegendő ezeknek az anionpoliédereknek egymáshoz való kapcsolódásmódját megadni. Így pl. a kősórácsban az $NaCl_6$-oktaéderek úgy illeszkednek egymáshoz, hogy minden oktaéderél két oktaédernél közös, a

rutilszerkezetben, bár ugyancsak TiO_6 oktaéderes csoportok szerepelnek, kapcsolódásuk más, amennyiben egy-egy TiO_6 elemi lánc az oktaéderek egybekapcsolódásából oly módon jön létre, hogy egy-egy oktaédernek csak két szembenfekvő éle közös a szomszédos oktaéderekkel. A spinellekben tetraéderes és oktaéderes koordinációs anionpoliéderek szerepelnek, s a szerkezet ezek elrendeződési, kapcsolódási módjának megadásával kielégítően jellemezhető.

Egyszerűbb és bonyolultabb ionos szerkezeteket vizsgálva PAULING 5 pontban foglalta össze azokat az általános szabályokat, amelyek az ionkristályok szerkezeti felépítésében rendszerint érvényesülnek. Bár ezek a szabályok egyszerűbb szerkezetekben magától értetődőnek tűnnek, komplikáltabb esetekben mégis hasznosak.

1. szabály. Minden kationt az anionok koordinációs poliédere vesz körül. A koordinációs számot a rádiuszok aránya határozza meg, a kation—anion távolságot az ionsugarak összege adja.

2. szabály vagy elektrosztatikus vegyértékszabály. Eszerint minden stabilis koordinációs rácsban egy anion körül olyan kationkoordináció szükséges, hogy a kation—anion-kötések elektrosztatikus vegyértékeinek összege egyenlő legyen az anion töltésével. E szabály érvényesülését már a perovszkitszerkezettel foglalkozva bemutattuk, és a következőkben ismertetendő mezodezmikus szilikátszerkezetek tárgyalásánál is még utalni fogunk rá.

3. szabály. Ha egy szerkezetben két anionpoliéder közös éllel vagy éppen közös felülettel kapcsolódik, a szerkezet stabilitása csökken. Jelentős ez a hatás nagy töltésű és kis koordinációszámú kationok esetében, különösen akkor, ha a rádiuszhányados az adott poliéder alsó stabilitási határa közelében van. Ez a szabály abból a tényből következik, hogy amennyiben két anionpoliédernek közös éle vagy éppenséggel közös lapja van, úgy az anionpoliéderek középpontjában levő kationok közelebb kerülnek egymáshoz, mintha a két poliéder nem vagy legfeljebb csak közös csúccsal érintkezne; ennek folytán növekszik a rendszer potenciális energiája és csökken a stabilitása. A kisebb koordinációs számú SiO_4-tetraéderek általában csak közös csúccsal kapcsolódnak egymáshoz, pl. a szilikátokban, a nagyobb koordinációs számú TiO_6-oktaéderek már éllel kapcsolódhatnak egymással, pl. a rutilrácsban; ha még nagyobb a koordinációs szám és kisebb a kation töltése, mint pl. az AlO_6-oktaéderekben, akkor lehetséges a lappal való kapcsolódás is.

4. szabály. Természetszerűen adódik az előzőből, és azt mondja ki, miszerint különböző kationokat tartalmazó szerkezetben érvényesül az a törekvés, hogy a nagy töltésű és kis koordinációs számú kationok poliédereinek ne legyenek közös elemei.

5. szabály. „Takarékossági" szabálynak lehetne nevezni, amennyiben azt állapítja meg, hogy a rácsban minden kémiailag hasonló anion környezetének is lehetőleg hasonlónak kell lennie. Vagyis, ha a 2. szabályban megfogalmazott elektrosztatikus vegyértékszabály egy-egy anion körül különféle kationkoordináció megvalósulását tenné is lehetővé, ezek közül csak az egyik valósul meg, éspedig minden azonos anion körül azonos módon.

B) MEZODEZMIKUS SZERKEZETEK

A mezodezmikus szerkezetek közé tartoznak a borátok, germanátok, és az ásvány-kőzettani szempontból legjelentősebb csoport tagjai, a szilikátok.

α) A BORÁTOK SZERKEZETE (L. II. köt. 877 old.!)

Jellemző a borátokra a $[BO_3]^{3-}$-anion, amely a rácsban önálló egységként is szerepelhet, de közössé váló oxigénionok révén több $[BO_3]$-csoport is kapcsolódhat egymással. A kapcsolódás módjától függően megkülönböztethető egyszerűbb szerkezeti típusok a következők:

a) a szerkezetben önálló $[BO_3]^{3-}$-anionok szerepelnek, az O : B = 3 : 1. Ortoborát pl. a hambergit /$Be_2BO_3(OH)$/. A szerkezetet úgy foghatjuk fel, hogy a Be^{2+}-iont tetraéderesen 4 O^{2-}- és OH^--ion veszi körül. A szerkezet ilyen $[Be(O,OH)_4]$-tetraéderekből és $[BO_3]$-csoportokból épül fel, amelyeknek közös csúcsaik vannak, azonban az [OH]-csoport nem kapcsolódik közvetlenül a B^{3+}-ionhoz.

b) Lehetséges két $[BO_3]$-csoport összekapcsolódása is egy közössé váló oxigén révén $[B_2O_5]^{4-}$ több magvú véges ionná.

c) Két vagy több $[BO_3]$-csoport két-két közös oxigén révén gyűrűsen is kapcsolódhat egymással.

d) A BO_3-csoportok számától függetlenül két-két oxigénnel történő kapcsolódással kialakulhat a B : O = 1 : 2 arány, mint a metaborátokban. Pl. a kálium-metaborátban ($K_3B_3O_6$) három ilyen csoport kapcsolódásából alakul ki a $[B_3O_6]^{3-}$ komplex ion. Két-két közös oxigén útján a $[BO_3]$-csoportok végtelen kiterjedésű, $[BO_2]_n^{n-}$-összetételű lánccá is kapcsolódhatnak. Ezt az elrendeződést találták a CaB_2O_4 szerkezetében, azonban e szerkezetben a B—O—B kötések 180°-nál kisebb szöget zárnak be, ami arra utal, hogy a láncon belül a kötés jellegében átmenet mutatkozik a kovalens jelleg felé.

e) Kapcsolódhatnak végül a $[BO_3]$-csoportok oly módon, hogy minden oxigén közös, azonban egy ilyen, háromszögekből felépített térhálós szerkezet kevéssé stabilis volta miatt a B_2O_3 elsősorban üveges állapotban lép fel, bár kristályos állapotban is leírták.

Ásványtani szempontból azonban sokkal fontosabbak számunkra a mezodezmikus szerkezetek közül a szilikátok.

β) A SZILIKÁTOK SZERKEZETE

A szilikátok általános jellemzése

A különböző szerkezeti típusba tartozó szilikátok általános jellemzését az alábbiakban foglalhatjuk össze:

a) Minden szilikát alapépítőeleme az $[SiO_4]^{4-}$-tetraéder, amely a szerkezetben önálló egységként is szerepelhet, de közössé váló oxigén, illetve oxigének révén

a tetraéderek egymással a legváltozatosabb módon is kapcsolódhatnak, összetettebb szilikátanionokat képezve, amelyek a szerkezetben egységekként szerepelnek, és egymással már csak másodrendű kationok közvetítésével kapcsolódnak össze.

Az *elsőrendű kationok:* a Si^{4+} és az Al^{3+} (ha Si^{4+}-iont helyettesít), míg a *másodrendű kationok* közül a fontosabbak a különböző szilikátszerkezetekben az alábbi koordinációban jelennek meg. A felsorolásból is látható, hogy ugyanaz a kation különböző szerkezetekben eltérő koordinációban szerepelhet.

A Mg^{2+} $[MgO_6]$ oktaéderes koordinációban szerepel pl. az olivinben, amfibolban, muszkovitban; $[MgO_8]$-koordinációban, mely két deformált tetraédernek tekinthető, a gránátokban.

Az Al^{3+} mint másodrendű kation $[AlO_6]$ oktaéderes koordinációban szerepel.

A Fe^{2+} és a Mn^{2+} a különböző szilikátokban általában $[Fe^{2+}O_6]$-, illetve $[Mn^{2+}O_6]$-koordinációban jelenik meg.

A Fe^{3+} az $[AlO_6]$-nak megfelelően rendszerint $[FeO_6]$-koordinációban szerepel, de a biotitban $[FeO_4]$-koordinációban is.

A Ti^{4+} $[TiO_6]$ oktaéderes koordinációban szerepel, mint pl. a benitoitban.

A K^+ szerepelhet $[KO_{10}]$-koordinációban is, mint a szanidinben vagy az ortoklászban, vagy $[KO_{12}]$-koordinációban, mint a muszkovitban.

A Na^+ $[NaO_6]$-koordinációban lép fel az analcimban, $[NaO_8]$-ként pl. az alkáli-piroxénekben, illetve $[NaO_{12}]$-koordinációban a nefelinben vagy a carnegieitben.

A Ca^{2+} $[CaO_6]$-koordinációban csak a monticellitben szerepel, általában a koordinációs száma ennél magasabb, éspedig $[CaO_7]$ pl. a titanitban, $[CaO_8]$ a grossulárban, piroxénben, amfibolban. Általában alacsonyabb koordinációs számmal magasabb hőmérsékleten szerepelhet. Így pl. a magasabb hőmérsékleten stabilis α-Ca_2SiO_4-szerkezetben a $[CaO_4]$-koordináció, míg az alacsonyabb hőmérsékleten stabilis γ-Ca_2SiO_4-szerkezetben a $[CaO_8]$-koordináció tételezhető fel.

A Ba^{2+} szerepelhet $[BaO_6]$-koordinációban, mint pl. a benitoitszerkezetben, vagy $[BaO_{12}]$-koordinációval a csillámban.

Mindig $[ZrO_8]$-koordinációban szerepel a Zr^{4+}-, illetve torzult $[ScO_6]$ oktaéderes koordinációban a Sc^{3+}, a Be^{2+} pedig $[BeO_4]$-koordinációban lép fel a berillo-szilikátokban, pl. a berillben vagy a fenakitban.

A B^{3+} ugyancsak tetraéderes $[BO_4]$-koordinációban szerepel a boroszilikátokban, de planáris $[BO_3]$-koordinációban a különböző borátokban.

Végül a Zn^{2+} $[ZnO_4]$ tetraéderes koordinációban lép fel pl. a willemitben, hemimorfitban.

b) Különösen jellegzetes a szilikátokra az Al kettős szerepe. Szerepelhet elsőrendű kationként is, az oxigéntetraéder középpontjában a Si^{4+}-iont helyettesítve, de szerepelhet ugyanazon szerkezetben is másodrendű kationként $[AlO_6]$ oktaéderes koordinációban is. E kettős lehetőség oka abban rejlik, hogy az Al^{3+}/O^{2-} rádiuszhányados értéke 0,43 lévén, közel esik a tetraéderes és az oktaéderes koordináció határértékéhez (0,414). Megjegyzendő, hogy azokban a szerkeze-

tekben, amelyekben a Si^{4+} egy részét Al^{3+} helyettesíti, további kationbelépésnek, illetve helyettesítésnek kell végbemennie, hogy a $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ helyettesítés következtében előállott töltéskülönbség kiegyenlítődjön.

c) Jellegzetessége a szilikátoknak, hogy a kationok más kationokkal helyettesíthetők, az elegykristályképzéssel illetve a diadochiával kapcsolatban (l. ott) említett feltételek mellett. Lényeges, hogy az össztöltés változatlan maradjon. Helyettesítés eltérő vegyértékű anionok esetében is lehetséges, de az elektroneutralitásnak ez esetben is változatlanul fenn kell maradnia. A $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ helyettesítés folytán előálló töltéskülönbséget a belépő inaktív kationok túlkompenzálhatják, ekkor további anion belépése szükséges a + töltésfelesleg kiegyenlítésére, amire a szodalitok, ill. a szkapolitok szerkezetében láthatunk példát.

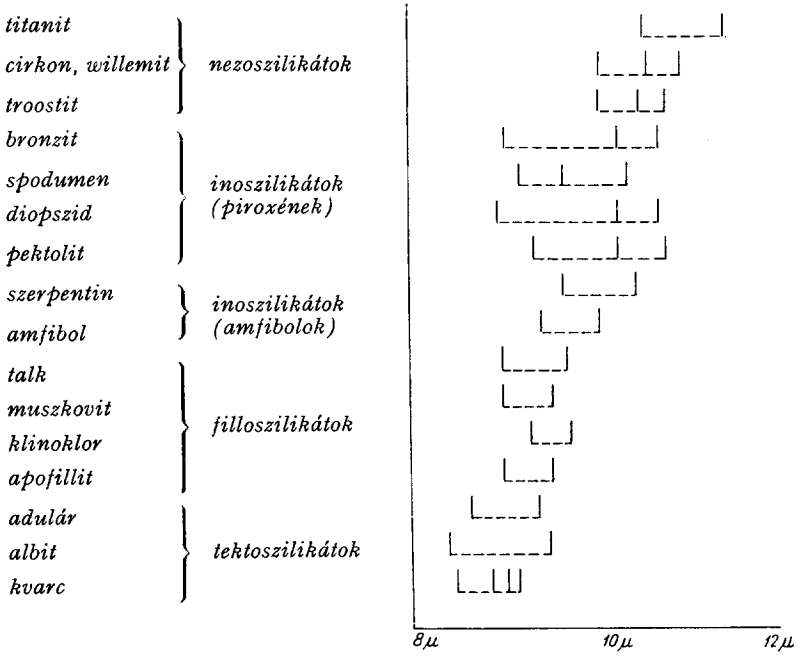
d) A különböző szilikátokban az Si—O kötéstávolság átlagosan 1,62 Å-nek adódik, amely kevesebb mint a Si^{4+} (0,39 Å) és az O^{2-} (1,32 Å) ionrádiuszának összege. Ha egy szerkezetben olyan kis méretű és viszonylag nagy töltésű ion szerepel, mint a Si^{4+}, számolni kell a polarizáció fellépésével, a szomszédos anion (O^{2-}) deformálódásával, aminek eredményeként csökken az iontávolság s a kötés kovalens jelleget is mutat. A Si^{4+} és az O^{2-} elektronegativitás-értékeinek különbségéből számolva, PAULING szerint a kötés az SiO_4^{4-}-tetraéderen belül hozzávetőlegesen 50%-ban ionos és 50%-ban kovalens jellegű. A részben kovalens jelleg feltételezése mellett szól az a tény is, hogy a két szomszédos Si^{4+}-ionhoz kapcsolódó O^{2-}-ion nem a két szomszédos szilíciumot összekötő egyenes középvonalán helyezkedik el, hanem attól valamennyire eltolódva úgy, hogy a kötésszög kb. 140°, mint pl. a filloszilikátokban, vagy 150°, mint az α-kvarcban (de a β-tridimitben és β-krisztobalitban ez a kötésszög 180°). Tisztán ionos jellegű kötés esetén a kötésszög 180° lenne, míg tisztán kovalens jelleg esetén a tetraéder szögének megfelelően 109°.

e) Az SiO_4-tetraéderek stabilitása, az Si—O kötéstávolság, ill. a kötésjelleg az összekapcsoltság fokától függően a nezoszilikátoktól a tektoszilikátokig változik.

Többen vizsgálták a különböző szerkezettípusba tartozó szilikátok infravörös reflexiós spektrumát. Csupán SCHAEFER, MATOSSI, WIRTZ ill. KRÜGER eredményeire kívánunk röviden utalni. Megállapították, hogy a reflexiós spektrumban minden szilikátnál 8 és 12 μ között egy reflexiós sáv lép fel, mely az SiO_4-tetraéder rezgéseivel hozható összefüggésbe, és ez a sáv az SiO_4-tetraéderek fokozatos összekapcsolódásával egyre inkább a rövidebb hullámhossz felé tolódik el, mint azt a *170. ábra* is szemlélteti.

RAMBERG az oxigén polarizáltsági foka és a stabilitás közötti összefüggéseket vizsgálta. Minél erősebben polarizált az oxigén, annál stabilisabb a szilikát. Egy ortoszilikát $[SiO_4]^{4-}$-anion képződésével járó energiafelszabadulás kisebb, mint egy metaszilikát $[SiO_3]^{2-}$-anion képződése esetén, s ez is kisebb, mint egy, a filloszilikátokra jellemző $[Si_2O_5]^{2-}$-anion képződésével felszabaduló energia. Ebben a sorrendben nő a komplex szilikátanionok stabilitása is. RAMBERG ezt a változást a K-szilikátok oxidjaikból való képződésével járó képződéshőérték növekedésével jellemzi (24. táblázat).

Arra is rámutatott RAMBERG, hogy az SiO_4-tetraéderek összekapcsolódási fokának növekedésével, (azaz a közössé váló oxigének számának növekedésével) a nem közös oxigének, amelyeket Fe-, Mg-, Ca- stb. -ionok vesznek körül, nagyobb mértékben kapcsolódnak kettőskötés-jelleggel a Si-hoz a metaszilikátokban (pl. a piroxénben), mint a nezo-



170. ábra. Az $[SiO_4]$-tetraéderek fokozódó összekapcsolódásának hatása az $[SiO_4]$-re jellemző reflexiós sáv hullámhosszára szilikátok infravörös reflexiós spektrumában (WIRTZ után)

szilikátokban (pl. az olivinben). Feltételezi, hogy a nezoszilikátoktól a tektoszilikátok felé növekszik az oxigén elektronegativitása, és ennek következtében a szilikátanion oxigénje és a szomszédos másodrendű kationok között a kötés az adott sorrendben (nezo- → tektoszilikátok) egyre inkább ionos jellegű lesz.

24. táblázat

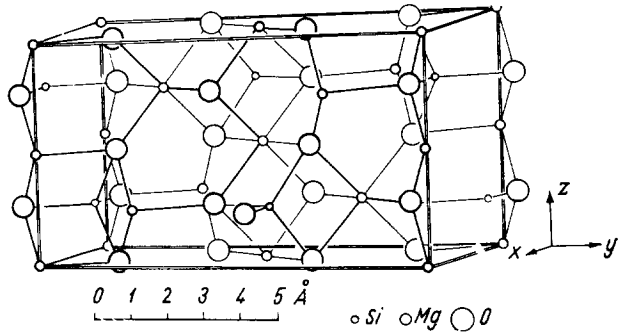
Vegyület	Si—O kötéstávolság	$-\Delta H_{298}$, kcal/2 g-ekv.
$^1/_2$ K_4SiO_4	1,67 Å	43,8 ± 3
K_2SiO_3	1,61	64,5 ± 7
$K_2Si_2O_5$	1,60	74,5 ± 7
$K_2Si_4O_9$	1,58	81,0 ± 7

A szilikátok csoportosítása Strunz nyomán

1. Nezoszilikátok *(szigetszilikátok)* — A nezoszilikátokra általánosságban jellemző, hogy bennük a szerkezetben önálló $[SiO_4]^{4-}$ szilikátanionok szerepelnek, amelyek egymással mindig csak másodrendű kationok közvetítésével kapcsolódnak. A nezoszilikátokban a Si:O arány, a szilifikáció foka, 1:4.

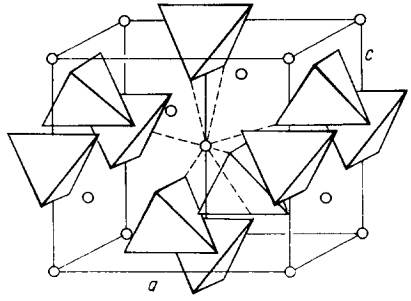
Tipikus és egyben egyszerűbb nezoszilikát az *olivin* $(Fe,Mg)_2SiO_4$. Rácsában izolált $[SiO_4]$-tetraéderek Mg^{2+} vagy Fe^{2+}-kationok közvetítésével kapcsolódnak össze, a rácsban az $[SiO_4]$-tetraéderek mellett $[MgO_6]$-, ill. $[FeO_6]$-oktaéderes csoportok szerepelnek. A rácsban az oxigének elrendeződése a legszorosabb hexagonális illeszkedésnek felel meg. A szerkezetben maradéktalanul érvényesül az elektrosztatikus vegyértékszabály, amennyiben az $[SiO_4]$-tetraéderen belül az Si—O kötéserősség a kötésrenddel jellemezve $\frac{4}{4} = 1$, az MgO_6-csoporton belül az Mg—O kötés erőssége pedig $\frac{2}{6} = \frac{1}{3}$, azaz három ilyen kötés szükséges ahhoz, hogy az O^{2-} töltését az Si—O kötéssel együtt kiegyenlítse. A szerkezetben minden O-anion valóban három Mg^{2+}-ionnal van körülvéve (*171. ábra*).

Viszonylag egyszerűbb a *cirkon* ($ZrSiO_4$) szerkezete is. Az izolált $[SiO_4]$-csoportokat Zr^{4+}-ionok kapcsolják össze, minden Zr^{4+}-ion körül hozzávetőlegesen azonos távolságra 8 O^{2-}-anion van, a szerkezetben tehát $[ZrO_8]$-csoportok szerepelnek. Az oxigénionok elrendeződése a Zr^{4+} körül két torzult, egymáson áthatoló tetraédernek felel meg. (*172. ábra*).



171. ábra. Mg_2SiO_4 szerkezetének perspektivikus rajza (W. L. Bragg és West után)

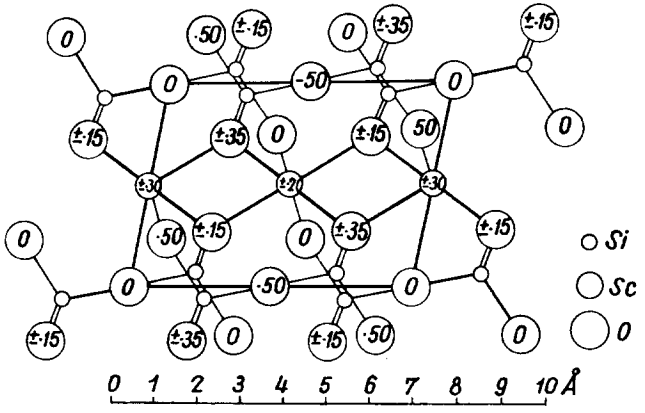
Ugyancsak a nezoszilikátok közé tartoznak a *gránátok* is. Itt csupán a grosszulár, $Ca_3Al_2[(SiO_4)_3]$ szerkezetét említjük meg, amelyben az önálló egységként szereplő $[SiO_4]$-tetraéderek minden csúcson $[AlO_6]$-csoportokkal kapcsolódnak, illetve mindkét csoport Ca^{2+}-ionokkal kapcsolódik, amikor is a Ca koordinációja $[CaO_8]$. A bonyolultabb szerkezet ellenére is könnyen belátható az elektrosztatikus vegyértékszabály érvényesülése. $[SiO_4]$-, $[AlO_6]$- és $[CaO_8]$-csoportok szerepelnek, a rácsban minden oxigén 1 Si^{4+}-, 1 Al^{3+}- és 2 Ca^{2+}-ionhoz kapcsolódik, így az oxigén és szomszédai közötti köté-



172. ábra. $ZrSiO_4$ vázlatos szerkezete Vegard, Wyckoff és Hendricks után; a kis körök Zr^{4+}-ionokat, a tetraéderek $[SiO_4]$-csoportokat jelentenek

sek elektrosztatikus vegyértékei éppen kiegyenlítik az anion töltését, amennyiben

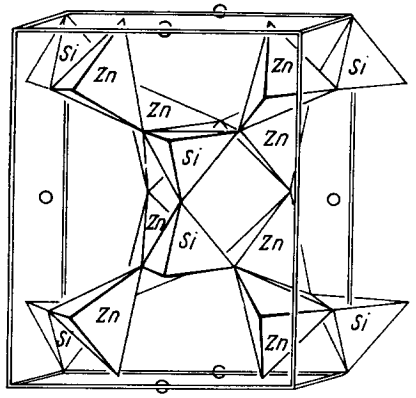
$$1 \cdot \frac{4}{4} + 1 \cdot \frac{3}{6} + 2 \cdot \frac{2}{8} = 2.$$



173. ábra. A thortveitit szerkezete vázlatosan, a [010] irányba vetítve (ZACHARIASEN után)

2. Szoroszilikátok *(csoportszilikátok).* — Ha két $[SiO_4]$-tetraéder közös oxigénnel kapcsolódik, úgy a szerkezetben $[Si_2O_7]^{6-}$ összetett szilikátanionok szerepelnek önálló egységként, amelyeket másodrendű kationok kapcsolnak egybe, pl. Sc^{3+} a thortveititben, Y^{3+} a thalenitben vagy Zn^{2+} a hemimorfitban.

Szokásos a szoroszilikátok között említeni a gyűrűs szilikátokat is, jelen tárgyalás során azonban ezeket külön csoportként ismertetjük.



174. ábra. A hemimorfit szerkezete ITO és WEST után

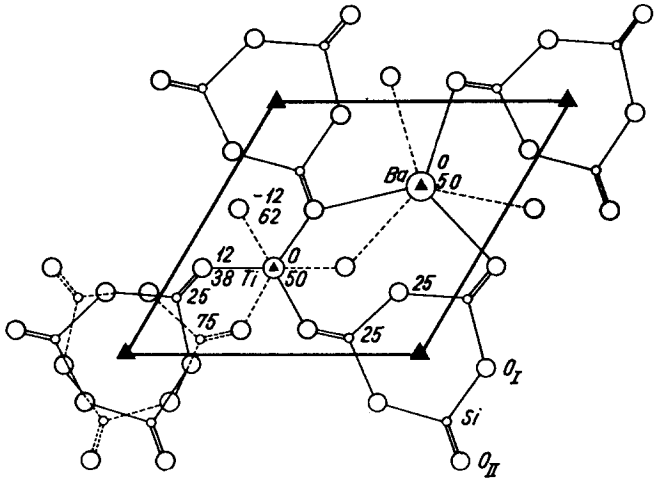
A *thortveititben,* $Sc_2[Si_2O_7]$ az $[Si_2O_7]$-csoportok a szomszédos $[ScO_6]$-oktaéderrel három közös éllel kapcsolódnak. A vegyértékszabály ismét teljesül, mert a két $[SiO_4]$-tetraédert összekapcsoló közös oxigén teljesen telített, a további oxigének pedig részben egy Si—O és két Sc—O kötés révén telítődnek *(173. ábra).*

$$1 \cdot \frac{4}{4} + 2 \cdot \frac{3}{6} = 2.$$

Szoroszilikát a $Zn_4[(OH)_2Si_2O_7] \cdot H_2O$ *hemimorfit* is. Szerkezetében a Zn 4-es koordinációban mint $[ZnO_3OH]$ szerepel. Egy $[SiO_4]$-tetraéder és két ilyen $[ZnO_3OH]$-tetraéder a csúcson egy közös

oxigénnel kapcsolódik. Az ábrán (Ito és West után) az Si-vel jelölt tetraéderek az $[SiO_4]$, a Zn-nel jelöltek pedig a $[ZnO_3OH]$-csoportokat, míg az üres körök a vízmolekulákat jelzik (*174. ábra*).

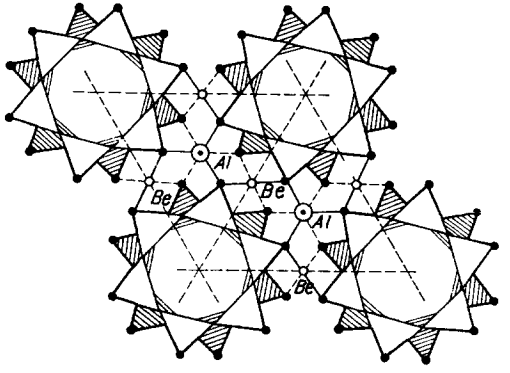
3. Cikloszilikátok *(gyűrűs szilikátok)*. Jellegzetességük, hogy változó számú $[SiO_4]$-tetraéder gyűrűvé kapcsolódik, s a szerkezetben ezek a gyűrűk szerepelnek összetett szilikátanionként, a gyűrűket másodrendű kationok kapcsolják össze. A gyűrűs szilikátanion az $[SiO_3]_n^{2n-}$ általános képlettel fejezhető ki.



175. ábra. A benitoit szerkezete (ZACHARIASEN után)

A cikloszilikátokra jellemző szerkezet például a $BaTi[Si_3O_9]$ *benitoit* (*175. ábra*). A Ba és a Ti oktaéderes koordinációban szerepelnek, a $[BaO_6]$-poliéder torzult. A rajzon jól kivehető a három $[SiO_4]$-tetraéder kapcsolódásából előálló $[Si_3O_9]$-gyűrűk, valamint a másodrendű kationok elrendeződése is. A vegyértékszabály ismét tökéletesen érvényesül. A gyűrűkben két Si-hoz kapcsolódó oxigének telítettek, a még nem telített oxigének (tetraéderenként kettő) töltése is teljesen kiegyenlítődik, mivel az elrendeződés következtében egy-egy Si—O + Ti—O + Ba—O kötés erőssége egyenlő az oxigén töltésével:

$$1\cdot\frac{4}{4} + 1\cdot\frac{4}{6} + 1\cdot\frac{2}{6} = 2.$$



176. ábra. A berill szerkezete

Korábban hármas $[Si_3O_9]$-gyűrűk szerepeltek a *wollastonit* $Ca_3[Si_3O_9]$ rácsában is. Lásd II. köt. 717—719. o.

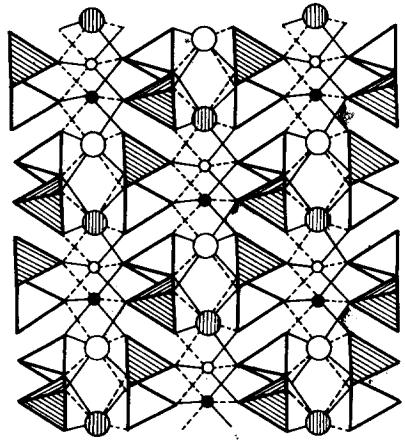
Hatos gyűrű $[Si_6O_{18}]^{12-}$ szerepel a *berill*, $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ szerkezetében is, mint az a hexagonális elemi cella bázislapjára vetített *176. ábrán* jól szembetűnik. A szerkezetben $[BeO_4]$- és $[AlO_6]$-

csoportok vannak. A még kötőképes oxigének körüli kation-elrendeződés következtében az anion töltése teljesen kiegyenlítődik egy-egy Si—O, Al—O és Be—O kötés révén, ugyanis:

$$1 \cdot \frac{4}{4} + 1 \cdot \frac{3}{6} + 1 \cdot \frac{2}{4} = 2.$$

Ugyancsak hatos gyűrű szerepel a *turmalin* szerkezetében is.

4. Inoszilikátok *(láncszilikátok)*. — Az inoszilikátokra általánosságban jellemző, hogy az $[SiO_4]$-csoportok végtelen lánccá kapcsolódnak össze, amely láncok a *c* kristálytani tengely irányában húzódnak. Az összekapcsolódás történhet oly módon, hogy az $[SiO_4]$-tetraéderek két-két közös oxigén révén egyszerű nyílt láncot alkotnak, ez a *piroxénlánc*, majd ezek az elemi láncok a még kötőképes oxigének révén oldalirányban, másodrendű kationok közvetítésével kapcsolódnak egymáshoz. Ha két-két piroxénlánc oldalirányban minden második $[SiO_4]$-tetraéder egy-egy közössé váló oxigénjének közvetítésével szalaggá kapcsolódik, előáll az *amfibolok*ra jellemző *kettős lánc* vagy szalag. Ezek a szalagok hasonló módon kapcsolódnak egymással oldalirányban másodrendű kationok közvetítésével, mint az egyszerű piroxénláncok. A piroxénláncra jellemző az $[SiO_3]^{2-}$ szilikátanion, az amfibolszalagra pedig az $[Si_4O_{11}]^{6-}$ anionkomplex. A vázolt általános felépítésből adódik, hogy az inoszilikátok általában a *c*-tengely irányában megnyúlt szálas, rostos, tűs vagy oszlopos kifejlődésűek, és hogy a hasadás is az elemi láncok, illetve szalagok mentén, azaz a *c*-tengellyel párhuzamos irányban következik be.

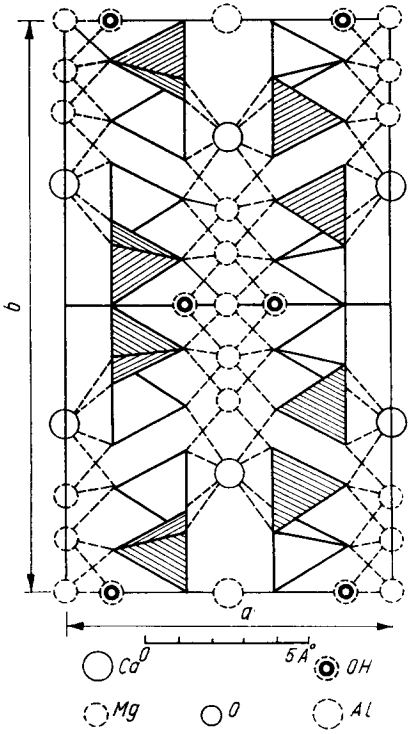


177. ábra. A diopszid szerkezete

A piroxének egyik jellemző képviselője a *diopszid* $CaMg(SiO_3)_2$. Szerkezetére jellemző, hogy az $[SiO_4]$-tetraéderek összekapcsolódásából előálló elemi piroxénláncok a *c* kristálytani tengely irányában húzódnak, és oldalirányban a

Ca^{2+}-, illetve Mg^{2+}-ionok közvetítésével kapcsolódnak össze. A Ca^{2+}-iont 8, a Mg^{2+}-iont 6 oxigén veszi körül, a $[CaO_8]$, illetve a $[MgO_6]$-csoportok az (100) síkkal párhuzamosan helyezkednek el. A diopszid szerkezetét vázlatosan szemléltető *177. ábrán* a $\infty[SiO_3]$ láncok iránya, azaz a *c* tengely merőleges a rajz síkjára, a tetraéderek az SiO_4-csoportokat, a kisebb üres karikák a 0 magasságban, míg a kisebb, kitöltött pontok az $1/2\ c_0$ magasságban elhelyezkedő Mg^{2+}-ionokat, a nagyobb üres, illetve kitöltött körök a megfelelő magasságban elhelyezkedő Ca^{2+}-ionokat jelentik.

A $\infty[Si_4O_{11}]$ általános képlettel jellemezhető amfibolok közül — mint e csoport jellegzetes képviselőjét — csupán a *tremolit*ot, $Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}(OH)_2]$ említjük *(178. ábra)*. Az ábrán feltüntettük az *a*, illetve a *b* tengely irányát is.



178. ábra. A tremolit vázlatos szerkezetének vetülete (001) szerint

5. Filloszilikátok *(levélszilikátok)*. — A filloszilikátok szerkezetére jellemző, hogy az $[SiO_4]$-tetraéderek három közös oxigénnel kapcsolódva, elvileg végtelen kiterjedésű, kétdimenziós réteget alkotnak. Ebben a szilikátrétegben tetraéderenként egy oxigén telítetlen, ennélfogva különböző másodrendű kationokhoz kapcsolódhat, illetve hasonló felépítésű szilikátrétegek kationok révén több rétegből álló rétegösszletté kapcsolódhatnak össze. A filloszilikátokban az $[SiO_4]$-tetraéderek hatszöges gyűrűket képeznek. Az —Si—O—Si— vegyértékszög változó lehet: a legtöbb szerkezetben 141° 34′. A Si-atomok egy síkba esnek, alattuk és felettük az O-atomok helyezkednek el egy-egy síkban. A réteget alkotó $[SiO_4]$-tetraéderek azon csúcsa, amelyen a telítetlen oxigénatom helyezkedik el, egyazon irányba néz.

A montmorillonit-szerkezetben azonban 180°-os vegyértékszöget vesznek fel, feltételezve, hogy a hatszöges gyűrűket alkotó tetraéderek három szabad csúcsa lefelé, a másik háromé pedig felfelé irányul, és két ilyen egységet a közöttük elhelyezkedő $Al(OH)_3$, „hidrargillit"-réteg kapcsol össze.

A filloszilikátokra jellemző szilikátanion a $\infty[Si_2O_5]^{2-}$ vagy $\infty[Si_4O_{10}]^{4-}$. A szilikátrétegekhez $[Mg(O,OH)_6]$ „brucit", illetve $[Al(O,OH)_6]$ „hidrargillit"

oktaéderes rétegek kapcsolódnak. Attól függően, hogy hány tetraéderes szilikát és oktaéderes $[M(O,OH)_6]$-réteg kapcsolódása egyenlíti ki a vegyértéket, beszélhetünk *kettős rétegösszletű* filloszilikátokról, amilyenek a *kaolinit*csoport tagjai, vagy *hármas rétegösszletű* filloszilikátokról, mint pl. a *talk*csoport tagjai vagy a *csillámok*. Megjegyzendő, hogy más csoportosítási szempont szerint csak azt veszik figyelembe, hogy az ismétlődő rétegösszletek felépítésében csak egy-egy szilikátréteg szerepel-e, mint a kaolinitszerkezetben vagy kettő, mint á csillámok rácsában.

Ha a szilikátrétegekben a Si-atomokat részben Al helyettesíti, a töltéskülönbség kiegyenlítésére a rétegkomplexumok közé másodrendű kationok, pl. K^+ lép be. A filloszilikátok szerkezetének vázolt főbb sajátságai tükröződnek alaki, illetve mechanikai sajátságaikban is. Az $[SiO_4]$-tetraéderek elrendeződési módja következtében a filloszilikátok többsége álhatszöges, a szerkezetnek egymás után sorakozó rétegösszletekből való felépítettsége miatt pikkelyes, leveles, lemezes megjelenésűek, s a rétegösszletek között működő gyenge kötés folytán a rétegekkel párhuzamosan kitűnően hasadnak.

Néhány fontosabb típus vázlatos felépítését — a szerkezetből csak a jellemző kettős, illetve hármas rétegösszletet emelve ki —, valamint a rétegösszleten belül az egymás fölött elhelyezkedő atomi síkok sorrendjét tünteti fel a *179/a—e ábra*.

6. Tektoszilikátok *(térhálós szilikátok)*. — Ha az SiO_4-tetraéderek összekapcsoltsága a legnagyobb mértékű, úgy minden egyes tetraéder minden oxigénatomja két szomszédos tetraéderrel közös, és háromdimenziós, kiegyenlített $[SiO_2]^0$ térhálós szerkezet jön létre, amelyben $Si:O = 1:2$. Ilyen szerkezete van a SiO_2-módosulatoknak: a kvarcnak, a tridimitnek és a krisztobalitnak. Ezek szerkezete az $[SiO_4]$-tetraédereknek egymáshoz viszonyított helyzetében különbözik, mint azt a *163/a—c. ábra* mutatja.

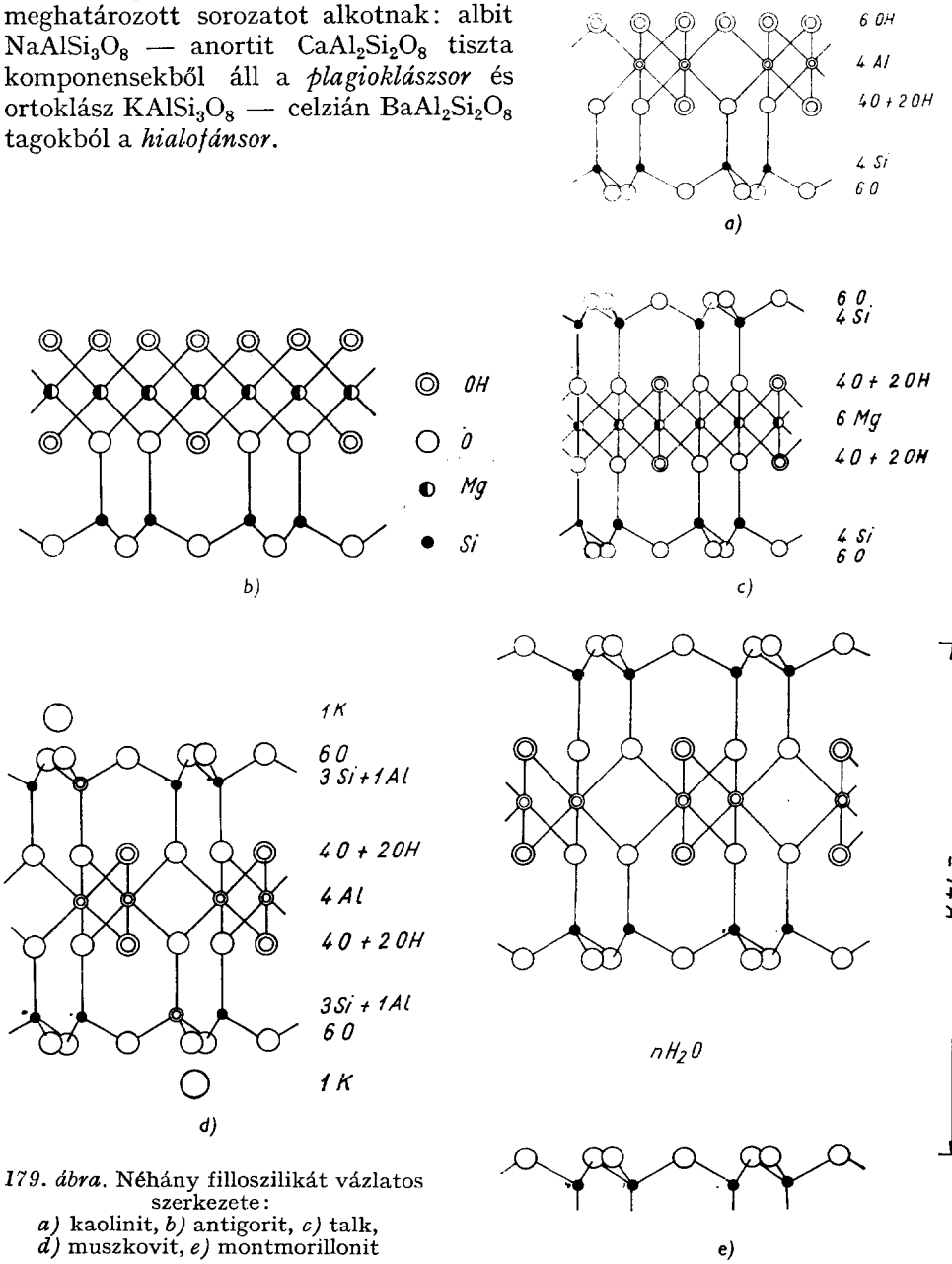
A krisztobalit rácsában a Si-atomok elrendeződése a szabályos szoros illeszkedésnek, míg a tridimit rácsában a hatszöges szoros illeszkedésnek felel meg. Az ilyen illeszkedés eredménye, hogy a rácsban a tetraéderek jelentősebb hézagokat, üres tereket határolnak el. (A krisztobalit-, illetve tridimit- és kvarcszerkezetet lásd az AX_2-típusú izodezmikus szerkezetek ismertetésénél.) Ezzel szemben a kvarc szerkezete az előző két szerkezetnél lényegesen tömöttebb annak következtében, hogy az $[SiO_4]$-tetraéderek helikohexagírek mentén rendeződnek el.

Ha ezekben a kiegyenlített térhálós szerkezetekben a Si^{4+}-t Al^{3+} helyettesíti, az előálló töltéskülönbség kiegyenlítésére a rácsba valamely másodrendű kationnak kell belépnie. Ez a lehetőség a krisztobalit-, illetve a tridimitszerkezetben, annak üreges volta folytán adva van, de nincsen adva kvarcszerű szerkezetben, annak nagyobb tömöttsége miatt.

A tektoszilikátok között ennélfogva ismerünk krisztobalitszerű, valamint tridimitszerű szerkezeteket, de olyanokat, amelyek a kvarc szerkezetére volnának visszavezethetők, nem.

A tektoszilikátok fontosabb csoportjainak szerkezetét a következőképpen jellemezhetjük:

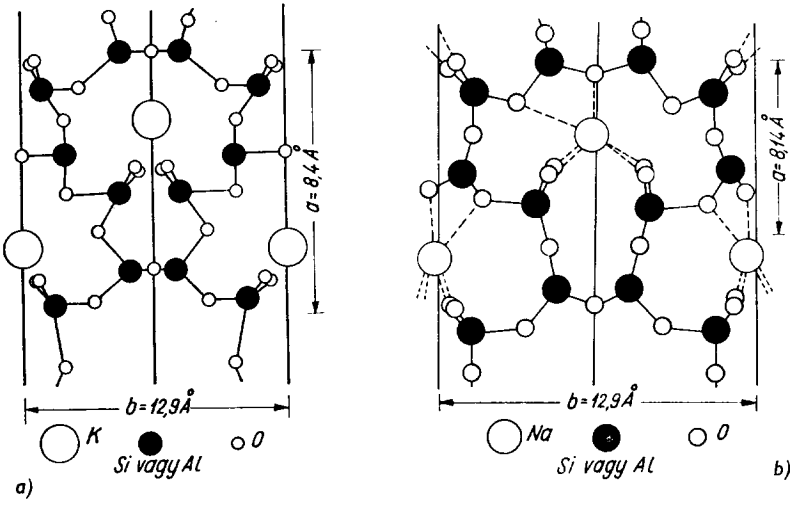
a) Földpátok. A földpátok két jól meghatározott sorozatot alkotnak: albit $NaAlSi_3O_8$ — anortit $CaAl_2Si_2O_8$ tiszta komponensekből áll a *plagioklászsor* és ortoklász $KAlSi_3O_8$ — celzián $BaAl_2Si_2O_8$ tagokból a *hialofánsor.*



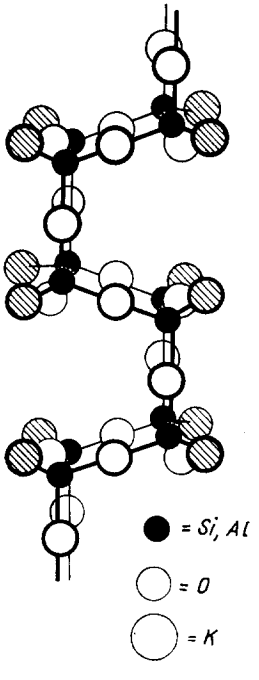
179. ábra. Néhány filloszilikát vázlatos szerkezete:
a) kaolinit, *b)* antigorit, *c)* talk,
d) muszkovit, *e)* montmorillonit

A monoklin és a triklin földpátok szerkezetében mutatkozó eltérés viszonylag csekély, amint azt a *180/a, b ábra* is mutatja.

A térhálót alkotó $[SiO_4]$- és $[AlO_4]$-tetraéderek a rácsban cikloszilikátszerű 4-es, illetve 8-as gyűrűket alkotnak, de ezek a szerkezetben nem önálló egységekként szerepelnek, mint a cikloszilikátokban, hanem az egész szerkezeten



180. ábra. a) Az ortoklász szerkezete, *b)* az albit szerkezete



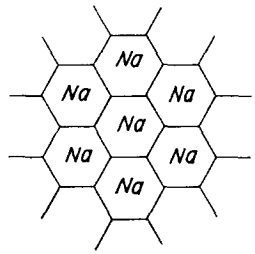
áthaladó, az *a* tengellyel párhuzamos láncokká, illetve ezek a láncok oldalirányban egymással kapcsolódnak, s végül is térhálós szerkezet alakul ki, melyben minden oxigén két Si-atomhoz tartozik. Ha ennek a térhálós szerkezetnek az összetételét $\infty [Si_4O_8]^0$ képlettel fejezzük ki, és egy Al^{3+}-ion egy Si^{4+}-iont helyettesít, a tetraéderektől körülzárt üres terekbe a töltéskülönbség kiegyenlítésére K^+-ion (ortoklász) vagy Na^+-ion (albit) léphet be, ha viszont két Si^{4+}-iont helyettesít Al^{3+}-ion, akkor a töltéskülönbség kiegyenlítésére Ca^{2+}- vagy Ba^{2+}-ion lép be. A földpátszerkezet vázlatát a *181. ábra* szemlélteti. Az ábrán jól kivehető a tetraéderek 4-es gyűrűje, amelyek lánccá kapcsolódva 8-as gyűrűket határolnak körül; utóbbiakba történhet a nagyobb kationok belépése.

181. ábra. Földpátszerkezet (az *a* tengely irányában húzódó lánc idealizált vázlata)

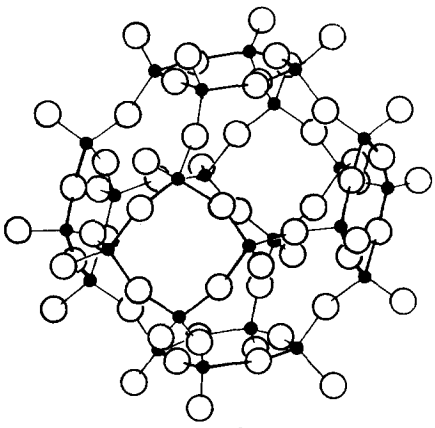
b) Földpátpótlók. A nefelin, $NaAlSiO_4$ szerkezete a tridimitéhez áll közel. $[SiO_4]$- és $[AlO_4]$-tetraéderek hatos gyűrűszerű képződményeket alkotnak, amelyekbe a töltéskülönbség kiegyenlítésére Na^+-ion lép be.

A leucit ($KAlSi_2O_6$) szerkezete a krisztobalitéhoz áll közelebb. Magasabb hőmérsékleten szabályos, 605 C° alatt tetragonális. Az $[SiO_4]$- és $[AlO_4]$-tetraéderekből épült váz üres tereibe K^+ lép be.

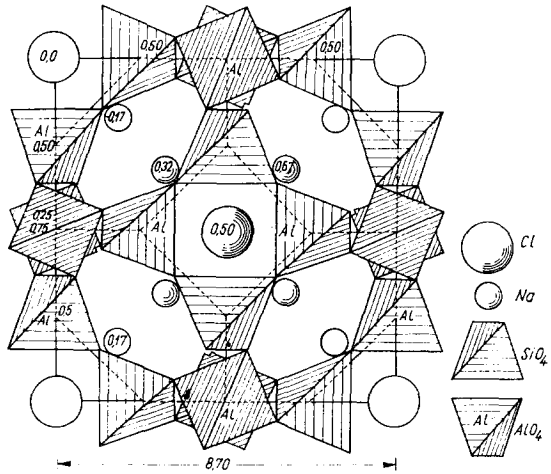
c) Szodalitfélék. Érdekességük, hogy az $[SiO_4]$ és $[AlO_4]$ tetraéderek általában négyes gyűrűket képezve ultramarinszerű vázat építenek fel, de a töltéskülönbséget a belépő kationok túlkompenzálják, ennek következtében a pozitív töltésfelesleg kiegyenlítésére anionok lépnek be (rendszerint S^{2-}, Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}).



182. ábra. Nefelinszerkezet vázlata, a *c* tengely merőleges a rajz síkjára



183. ábra. Ultramarin típusú váz

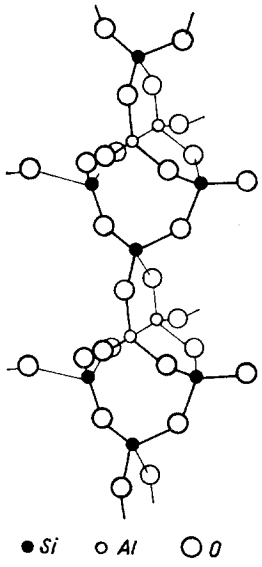


184. ábra. Szodalitszerkezet (001) szerinti képe

d) Szkapolitok. Hasonlatosság az előző csoporthoz, hogy az inaktív kationok fölöslege miatt a szkapolitokban is további anion belépése kompenzálja a pozitív töltésfelesleget. Inaktív kationok lehetnek Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, anionok pedig Cl^-, F^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}.

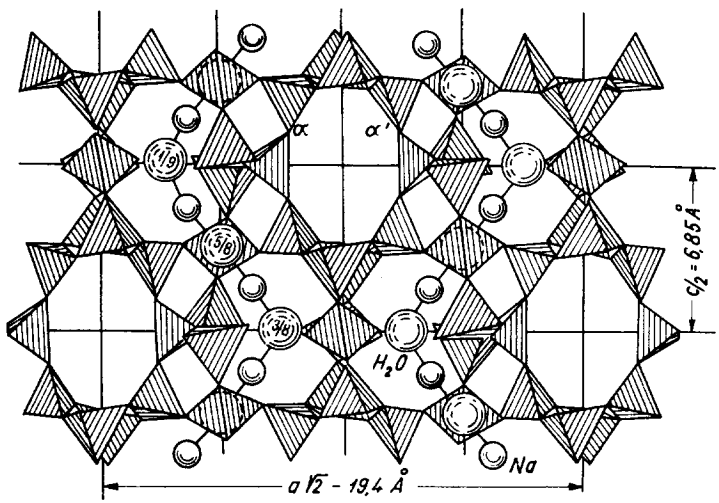
e) Zeolitok. A zeolitok szerkezetére is jellemző, hogy az $[SiO_4]$- és $[AlO_4]$-tetraéderek négyes gyűrűket képeznek, melyek oxigének közvetítésével láncokká, majd ezek a láncok további oxigének közvetítésével térhálós szerkezetté kapcsolódnak össze. Az (Al + Si) : O = 1 : 2. A *185. ábra* jól szemlélteti, hogy az adott szerkezeti felépítés következtében a zeolitok rácsában a *c* tengely irányában üregek, zegzugos csatornák húzódnak, amelyekben az inaktív kationok, valamint a zeolitos víz foglal helyet.

A zeolitok főbb sajátságai a fentiekben vázolt szerkezeti adottságokból magyarázhatók. Jellegzetességük, hogy az adszorbtíve kötött, ún. zeolitos vizet hevítésre leadják anélkül, hogy ez a rács összeomlásához vezetne. A rácsban a vízmolekulák lényeges szerepet nem játszanak. A dehidrált zeolit nemcsak elvesztett vizét képes újra felvenni, hanem egyéb cseppfolyós, illetve gáznemű anyagokat is. Jellegzetessége a zeolitoknak kationcserélő képességük is. Ha pl. az analcimot ($NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$) ezüst-nitrát-oldattal kezeljük, a nátriumot ekvivalens mennyiségű ezüstion cseréli le. A kationcsere is a nyílt szerkezettel áll összefüggésben, amelyen át az iondiffúzió lejátszódhat.



185. ábra. A rostos zeolitok vázlatos szerkezete

Egyes zeolitok szelektív molekuláris szűrőként is szerepelhetnek, amennyiben a csatornák keresztmetszetétől függően csak bizonyos gázokra nézve áteresztők, ill. csak bizonyos gázokat adszorbeálnak. Pl. a chabazitban vagy a gmelinitben a csatornák keresztmetszete 4,9—5,6 Å, ezek a metánt és az etánt még gyorsan, a többi elágazás nélküli paraffinokat még lassan felveszik, de elágazó láncú paraffinokat vagy aromás szénhidrogéneket már nem adszorbeálnak. A Na-ban gazdag mordenit 4,0—4,9 Å átmérőjű csatornákkal már



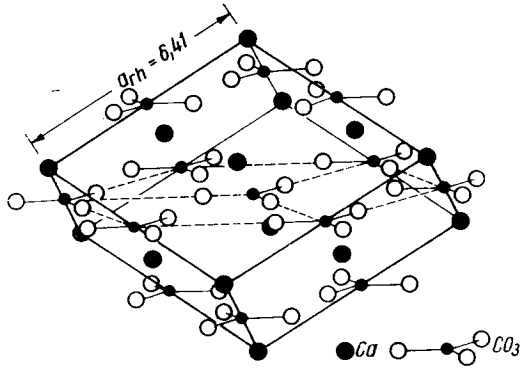
186. ábra. Analcimszerkezet az (110) síkra merőleges nézetben

nem vesz fel etánnál magasabb szénhidrogéneket, az etánt is lassan, de nitrogént, oxigént gyorsan adszorbeál. Ha az említett mordenitben a nátriumot pl. Ba helyettesíti, a csatornák keresztmetszete 3,8—4,0 Å-re szűkül. Az ilyen mordenit már nem képes egyáltalán metán vagy etán felvételére, de nitrogént, argont adszorbeál. Megfelelően választott hőmérsékleten a zeolitok szelektív gázadszorpciós sajátsága gázelegyek egyébként nehézkes elválasztására alkalmazható. A zeolitokhoz hasonlóan ioncserélő sajátságú, de mesterségesen előállított szilikátok a permutitok.

C) ANIZODEZMIKUS SZERKEZETEK

Az anizodezmikus szerkezetek közé tartoznak a különböző karbonátok, nitrátok, foszfátok, szulfátok, kromátok, molibdátok stb.

Kalcitszerkezet. A $CaCO_3$ trigonális módosulatának, a kalcitnak a rácsa romboéderré deformált NaCl-rácsnak fogható fel, amelyben a Na^+-, illetve Cl^--ionok helyét Ca^{2+}, illetve CO_3^{2-}-ionok foglalják el. A CO_3^{2-}-ionok síkja merőleges a romboéderes elemi cella főtengelyére *(187. ábra)*.



187. ábra. A kalcit romboéderes elemi cellája

A romboéderes elemi cella csúcsain és lapközepein helyezkednek el a Ca^{2+}-ionok, míg a CO_3^{2-}-gyökök az elemi cella élközepein, illetve a cella középpontjában. A tércsoport: $D_{3d}^6 - R\bar{3}c$.

A rácsban minden C^{4+}-ionnak három O^{2-}, minden Ca^{2+}-ionnak hat O^{2-}- és minden O^{2-}-anionnak két Ca^{2+}- és egy C^{4+}-szomszédja van. Az elektrosztatikus vegyértékszabály tökéletesen érvényesül, amennyiben a C—O-kötés $\frac{4}{3}$, a Ca—O-kötés $\frac{2}{6} = \frac{1}{3}$ elektrosztatikus vegyértéket jelent, így az oxigén töltése előbb említett környezete révén kiegyenlítődik:

$$2 \cdot \frac{1}{3} + 1 \cdot \frac{4}{3} = 2.$$

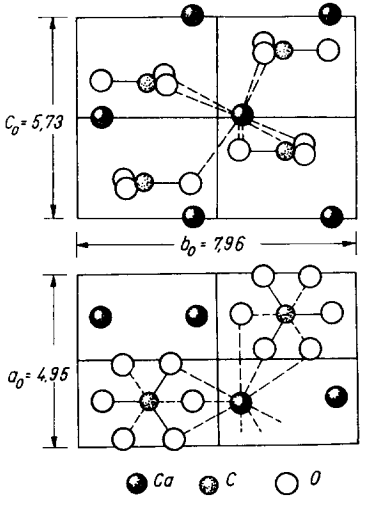
Kalcit típusú szerkezete van a következő vegyületeknek: $MgCO_3$, $CaCO_3$, $MnCO_3$, $FeCO_3$, $CoCO_3$, $ZnCO_3$, $CdCO_3$, $LiNO_3$, $NaNO_3$,. Ha az A kation mérete bizonyos határértéket meghalad (1,06—1,1 Å rádiusz), a kalcitszerkezet instabilissá válik, s helyette az aragonit típusú rács jelenik meg.

Aragonitszerkezet. Tércsoport: D_{2h}^{16} — *Pnma*. A rombos aragonitrács *(188. ábra)* a nikkel-arzenid szerkezetéből vezethető le, oly módon, hogy a nikkelt CO_3^{2-}-csoportokkal, az arzént pedig Ca^{2+}-ionokkal helyettesítjük. Az aragonit rácsában minden Ca^{2+}-iont kilenc O^{2-}-ion veszi körül, minden O^{2-}-ionnak viszont három Ca^{2+} és egy C^{4+} szomszédja van. Az elektrosztatikus vegyértékszabály most is érvényesül:

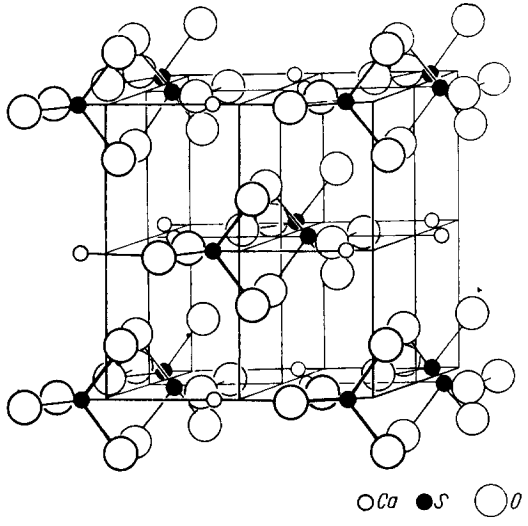
$$3 \cdot \frac{2}{9} + 1 \cdot \frac{4}{3} = 2.$$

Aragonitszerkezetűek a $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, $PbCO_3$, KNO_3, $InBO_3$, $ScBO_3$. Ha a kation rádiusza nagyobb 1,45 Å-nél, az aragonitszerkezet is instabilissá válik.

Anhidritszerkezet. A rombos $CaSO_4$ — anhidrit — a gyakoribb ABX_4-típusú anizodezmikus szerkezetek közé tartozik. Mint azt a *189. ábra* szemlélteti, az



188. ábra.
Aragonitrács két vetületben

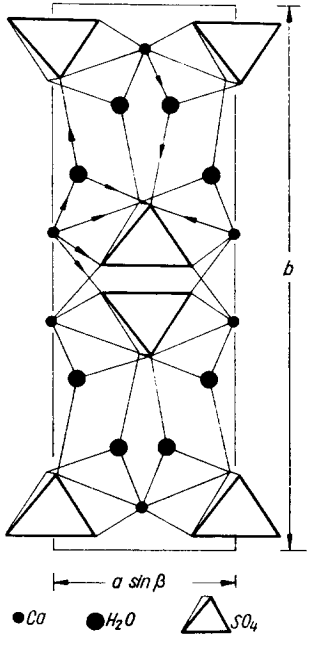


189. ábra.
Az anhidrit szerkezete

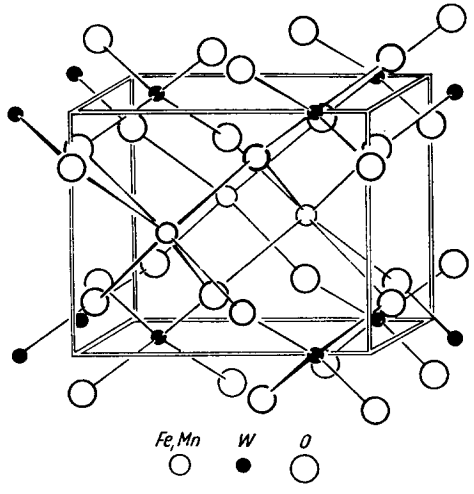
anhidritrácsban minden Ca^{2+}-ionnak nyolc O^{2-} szomszédja van, minden O^{2-}-iont pedig egy S^{2-}- és két Ca^{2+}-ion vesz körül. Az ábrán jól látható az $[SO_4]$-tetraéderek elrendeződése is. (Tércsoport: D_{2h}^{17}—*Cmcm*.)

Gipszszerkezet. Tércsoport C_{2h}^{6} — $C\,2/c$. A monoklin rendszerű gipsz ($CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$) szerkezetére *(190. ábra)* jellemző, hogy a *b* tengelyre merőlegesen, a (010) síkkal párhuzamosan a szerkezetben kettős Ca^{2+}—SO_4^{2-} rétegek húzódnak; minden Ca^{2+}-ion hat O^{2-}-ionhoz és két vízmolekulához kapcsolódik.

Minden vízmolekula egy Ca^{2+}-ionhoz, egy, a saját síkjában fekvő és egy, a szomszédos síkban fekvő O^{2-}-ionhoz kapcsolódik. A kettős Ca^{2+}— SO_4^{2-}-rétegek között kettős vízmolekula-rétegek húzódnak. A kettős rétegek a monoklin tükörsík szerint szimmetrikusak. A szerkezetben az említett O—H—O kötések a leggyengébbek, ennélfogva a kitűnő hasadás a vízmolekula-rétegek mentén, a (010) síkkal párhuzamosan következik be. Másrészt, minthogy a vízmolekuláknak összetartó funkciója is van, a gipsz kristályvizének eltávolításával az egész szerkezet összeomlik, ellentétben pl. a zeolitos víz eltávolításával, mely nem jár a szerkezet megváltozásával.



190. ábra. A gipsz szerkezete



191. ábra. A wolframit szerkezete

Wolframitszerkezet ($FeWO_4$) lép fel általában azokban a volframátokban, amelyekben a kation rádiusza kisebb, mint 0,95 Å. Tércsoport: C_{2h}^4 — $P2/c$. A szerkezetben a $[WO_4]$-tetraéderek és az $[FeO_6]$-oktaéderek egyaránt torzultak *(191. ábra)*. Általában wolframitszerkezetűek a viszonylag kisebb kationokat (Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}) tartalmazó volframátok.

A nagyobb kationokat tartalmazó volframátok, egyes molibdátok és perjodátok inkább *scheelit-* ($CaWO_4$-) *szerkezetűek*. Ebben a tetraéderes $[WO_4]$-csoport ugyancsak torzult, de a Ca^{2+}-iont itt 8 oxigén veszi körül. Minden O^{2-}-ion egy W^{6+}- és két Ca^{2+}-ionhoz kapcsolódik. A tetragonális dipiramisos scheelitsorozat tagjainak (powellit — $CaMoO_4$; scheelit — $CaWO_4$; stolzit — $PbWO_4$) tércsoportja: C_{4h}^6 — $I\ 4_1/a$.

7. ATOMRÁCSOK

Általános jellemzés

Atomrácsú kristályoknak szoros értelemben véve azokat tekinthetjük, amelyek rácspontjaiban helyet foglaló minden atom között kovalens kötés van. A kovalens kötés jellegéből adódóan az atomrácsokban a szomszédos atomok száma és elrendeződése korlátozott. A kovalens kötés korlátozza az atomkötésű rácstípusok számát is, különösen, ha csak azokat a szerkezeteket vesszük figyelembe, amelyekben a rácselemek között a tér minden irányában valóban tisztán kovalens kötés érvényesül. Lényegileg itt két fontos szerkezeti típust ismerünk: a gyémánt-, illetve szfalerit- és a wurtzit-típust.

A 4-vegyértékű elemek rácsában, amilyen a C, Si, Ge, a C—C, Si—Si, Ge—Ge kötések létrehozásához mindkét atom 4—4 vegyértékelektronnal járul hozzá, s így 109° 28′ vegyértékszöggel tetraéderes koordináció alakul ki. Ez a koordináció jellemző a gyémántszerkezetre, a kovalens szerkezetek legtipikusabb képviselőjére. Azonban ugyancsak a gyémántrács geometriai elrendeződésének felel meg a szfaleritszerkezet is, amelyben a Zn 2 vegyértékelektronnal, a S pedig hat vegyértékelektronnal járul hozzá a kötéshez. Tetraéderes a koordináció az olyan AB-típusú vegyületek szerkezetében is, amelyekben a komponensek a periódusos rendszer 3. és 5. vagy 2. és 6. oszlopába tartoznak, vagyis az egyik elem ugyanannyi oszloppal van a negyedik oszlop előtt, mint a másik összetevő utána.

A *Grimm—Sommerfeld*-szabály értelmében tetraéderes koordinációjú szerkezetek jöhetnek létre, amelyekben minden atomhoz kovalens kötéssel négy szomszéd kapcsolódik, ha a két összetevőnek összesen 8 vegyértékelektronja van, vagy másként, ha a vegyértékelektronok összegének aránya az atomok számához 4 : 1. Ha a párok úgy képződnek, hogy a két kapcsolódó elem rendszámának összege is változatlan marad, úgy a szerkezetekben az atomtávolságok is közelítőleg megegyeznek, mint azt a 25. táblázat is mutatja.

Bár a különböző szfalerit-, illetve wurtzit-típusú szerkezetekben az atomok között lényegében kovalens kötés érvényesül, azonban egyes fizikai jelenségek arra utalnak, hogy a kötésben bizonyos fokú ionos, illetve más esetekben fémes jelleg is megnyilvánul. Így pl. a szfalerit atomrácsú, szfalerit szerkezeti típusú vegyület, de a szfalerit rombtizenkettős lap szerint bekövetkező kitűnő hasadása, valamint piezoelektromos volta arra mutat, hogy a kötésben ionos jelleg is érvényesül. Más esetekben viszont egyes vegyületek fémes jellegre utaló elektromos vezetőképességet mutatnak, pl. olyan, a 25. táblázatban felsoroltakhoz hasonló vegyületek, amelyekben nem teljesül a vegyértékelektronokra vonatkozó feltétel. A Si — Ge — Sn-sorozatban a növekvő elektromos vezetőképesség is növekvő mértékben megnyilvánuló fémes jellegre utal.

A kötés jellegével hozható összefüggésbe az is, hogy az atomrácsú szerkezeteket a térkitöltés szempontjából vizsgálva viszonylag „laza" szerkezetűeknek mondhatjuk, amennyiben — azonos vagy közel egyező nagyságú atomokról

25. táblázat

Vegyület	Szerkezettípus	Rendszám	Vegyértékelektron	Atomtávolság	Karcolási keménység
CuCl	Sz	29 + 17 = 46	1 + 7 = 8	2,34	2,5
ZnS	Sz., W.	30 + 16 = 46	2 + 6 = 8	2,35	4
GaP	Sz.	31 + 15 = 46	3 + 5 = 8	2,35	5
AsAl	Sz.	33 + 13 = 46	5 + 3 = 8	2,43	
CuBr	Sz.	29 + 35 = 64	1 + 7 = 8	2,46	2,4
ZnSe	Sz.	30 + 34 = 64	2 + 6 = 8	2,45	3—4
GaAs	Sz.	31 + 33 = 64	3 + 5 = 8	2,44	4,2
GeGe	Sz.	32 + 32 = 64	4 + 4 = 8	2,44	6
CuI	Sz.	29 + 53 = 82	1 + 7 = 8	2,62	2,4
ZnTe	W.	30 + 52 = 82	2 + 6 = 8	2,64	3,0
GaSb	Sz.	31 + 51 = 82	3 + 5 = 8	2,64	4,5

Sz: szfalerit-típus
W: wurtzit-típus

lévén szó — fémes kötés esetében minden atomnak 12 közvetlen szomszédja van és a térkitöltés 74,1%, míg a tetraéderes koordinációjú gyémántrácsban csak 33,8%.

Az atomrácsú vegyületek — ha a rácsban valóban csak kovalens kötés szerepel — szilárd állapotban is és olvadékban is szigetelők, mert szabad elektronok, szabad ionok sem a szilárd rácsban, sem az olvadékban nincsenek jelen. Ha a rácsban csak párosítatlan elektronok létrehozta kovalens kötés van, úgy az ilyen anyagok diamágnesesek.

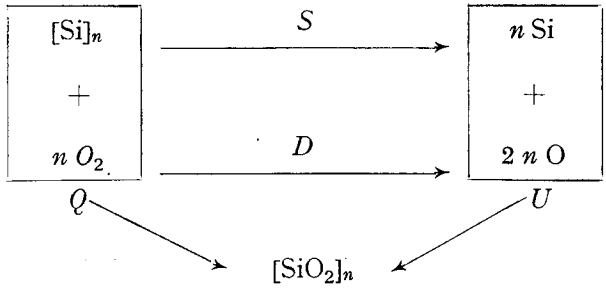
Az atomrácsokban az elektronpályák — amelyek egyidejűleg több atomhoz tartoznak — erősen deformáltak lehetnek. Ennek következtében az atomrácsú vegyületek törésmutatója rendszerint jelentős értékű, pl.

gyémánt: $n = 2{,}417$
szfalerit: $n = 2{,}369$
kuprit: $n = 2{,}705$.

A látható fény abszorpciója ionkristályokban általában kicsi, kovalens kötésű atomrácsok esetében azonban jelentős különbségek észlelhetők. Kovalens, atomrácsú kristályok lehetnek színtelenek, színesek, átlátszók vagy opakok. Ugyancsak a kötésjellegben fennálló különbséggel függ össze az, hogy míg ionkristályokban és oldatukban — minthogy az ionok elektroneloszlása oldatban is olyan marad, mint volt a szilárd rácsban — az abszorpció lényegében azonos, a kovalens vegyületek abszorpcióképessége a kristályban és az oldatban jellegzetesen különböző.

Atomrácsokra a *rácsenergia* éppen olyan jellemző érték, mint ionkristályokban. Atomrácsok rácsenergiája az az energia, mely a rács egy móljának atomok-

ból való képződésekor felszabadul. Kiszámításának módjára például az alábbi körfolyamat szolgálhat (eltekintve attól, hogy a SiO_2-módosulatok rácsában a kötés jellege az ionos és kovalens között van):



A szilárd szilíciumot elgőzölögtetjük, az oxigénmolekulákat atomokra bontjuk, az oxigén- és a szilíciumatomok szilárd SiO_2-ráccsá egyesülnek. A rácsenergia kiszámítható a képződéshőből (Q), a szublimációhőből (S) és a disszociációhőből (D):

$$U = S + D + Q.$$

Minthogy az ionos és a kovalens kötések erőssége nagyságrendileg azonosnak tekinthető, a kötés erősségével közvetlen összefüggésben álló sajátságok, pl. a keménység, szakítási szilárdság, olvadáspont, termikus kitágulás stb. alapján nem lehet a két kötésfajt egymástól megkülönböztetni.

Azonos rácstípus, azonos vegyérték esetében a keménység az atomtávolságok csökkenésével növekszik, mint azt a 26. táblázat is szemlélteti:

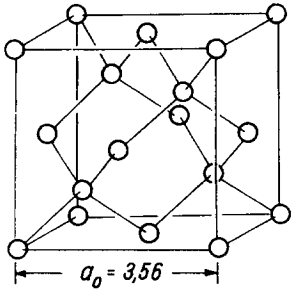
26. táblázat

Vegyület	Vegyérték-elektronok száma	Atom-távolság	Karcolási keménység
CC (gyémánt)	4 + 4	1,54	10
SiSi	4 + 4	2,35	7
GeGe	4 + 4	2,43	6

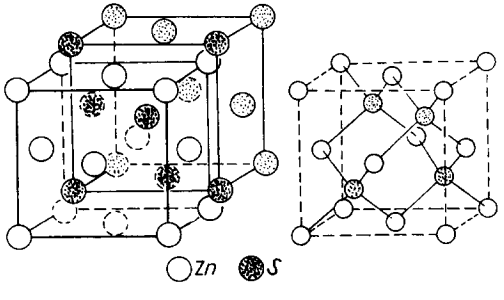
Ha az AB-típusú atomrácsú vegyületekben a két összetevő nem egyenlő arányban adja le a vegyértékelektronokat, mint a 25. táblázatban felsorolt vegyületekben, a keménység közel azonos atomtávolság esetében is annál kisebb lesz, minél kevesebb vegyértékelektront ad le az A atom (l. a táblázatot).

Gyakoribb atomrácsú szerkezetek

Gyémánt-típus. A kovalens kötésű atomrácsok típusos példájaként említhető szabályos rendszerű gyémánt a C egyik kristályos módosulata. Tércsoportja: O_h^7 — $Fd3m$. Lapon centrált kockarácsa 8 atomot tartalmaz. Az elemi cella a C-atomok két, lapon centrált kockarácsának $^1/_4$ testátlóval történő egymásba siklatásával vezethető le. Minden egyes C-atomot tetraéderesen négy C-atom koordinál. A vegyértékszög megfelel a tetraéder 109° 28′ szögének, a C—C távolság 1,54 Å, mint az alifás vegyületekben a molekulán belüli C—C kötéstávolság. A lapon centrált elemi rács 8 részkockára osztható, minden másodiknak a középpontjában 1-1 C-atom foglal helyet. *(192. ábra).*



192. ábra.
Gyémánt típusú rács



193. ábra.
A szfalerit elemi cellájának levezetése

A gyémánt típusú rácsban az atomokkal legjobban terhelt hálózati síkok az oktaéderlappal párhuzamosak. A gyémánt kitűnő hasadása e sík szerint következik be. Gyémántrácsúak a gyémánton kívül a természetben ásványként nem ismeretes Si, Ge és a szürke Sn.

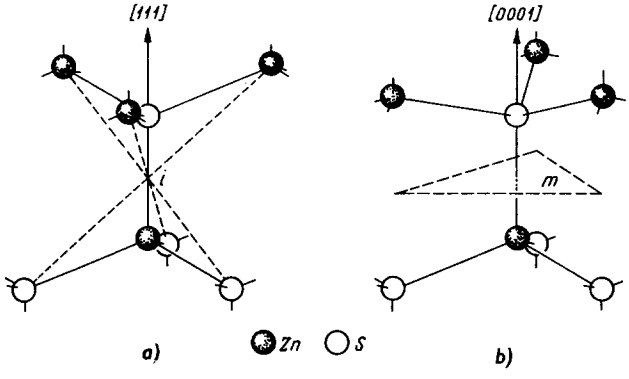
Szfalerit (ZnS)**-típus.** A szabályos rendszerű szfalerit tércsoportja: T_d^2 — $F\bar{4}3m$. A rácsban a koordináció tetraéderes, minden Zn-atomhoz 4 S-atom, ill. minden S-atomhoz 4 Zn-atom tartozik. A szerkezet levezethető egyszerűen oly módon, hogy a gyémántrácsban a C-atomokat felváltva Zn- ill. S-atomokkal cseréljük ki, vagy ha egy lapon centrált Zn elemi cellát és egy lapon centrált S elemi cellát a testátló 1/4-ével egymásba siklatunk *(193. ábra).* Az elemi cellában 4 ZnS-molekula van.

Bár a szfaleritrácsban az atomok geometriai elrendeződése ugyanaz, mint a gyémántrácsban, a szfalerit szimmetriája a kétféle atom jelenléte folytán mégis alacsonyabb, mint a gyémánté: a szfalerit hemiéderes.

Szfalerit típusú rácsa van az ásványok közül pl. a következőknek: szfalerit (ZnS), metacinnabarit (HgS), tiemannit (HgSe), coloradoit (HgTe), nantokit (CuCl), marshit (CuI); valamint számos AB-típusú vegyületnek.

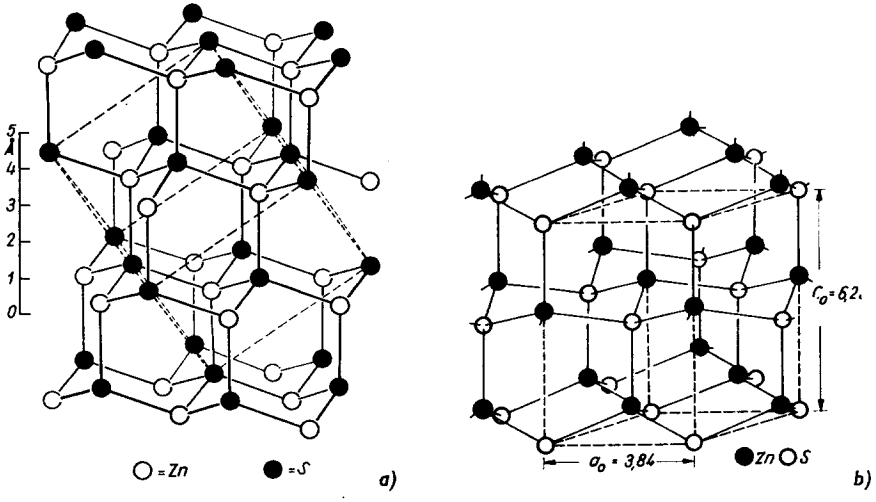
Wurtzit (ZnS)-**típus.** A ZnS dihexagonális piramisos szimmetriájú módosulata a wurtzit. Tércsoportja: C_{6v}^4 — $P\,6_3mc$. A koordináció ugyancsak tetraéderes, mint a szfalerit szerkezetében, de a tetraéderek elrendeződése különböző *(194. ábra)*.

A függőleges irány a szfaleritrácsban *(a)* a trigír, míg a wurtzitrácsban *(b)* a *c*-tengely irányának felel meg. A $[ZnS_4]$-, illetve $[SZn_4]$-tetraéderek elrendező-



194. ábra. ZnS-tetraéderek kapcsolódása (*a*) a szfaleritrácsban és (*b*) a wurtzitrácsban

déséből látható, hogy amennyiben a Zn- és S-atomok helyét egyazon atomfajta foglalná el, a tetraéderek elrendeződésmódja következtében a szfalerit-szerke-



195. ábra. a) Szfaleritrács, a szabályos elemi cella testátlójára állítva, *b)* wurtzitrács

zetnek megfelelő elrendeződés (*a*) esetében szimmetriacentrum, illetve a wurtzitszerkezet (*b*) esetében sík szerinti szimmetria adódna ki. (A rajzon *i* szimmetriacentrumot, *m* tükörsíkot jelent.)

Ha a szfaleritrácsot az előző, *194. ábrának* megfelelően úgy ábrázoljuk, hogy az elemi cella testátlója (az egyik trigír) függőleges legyen, és mellette normális helyzetben (függőleges irány a *c* tengely) tüntetjük fel a wurtzitrácsot, úgy egyrészt igen jól látható az egyes atomok tetraéderes környezete, másrészt a két szerkezet szimmetriájában fennálló különbség is (*195 ábra*).

A szfaleritszerkezet úgy viszonylik a wurtzitszerkezethez, mint a szabályos szoros illeszkedésű rács a hatszöges szoros illeszkedésű rácshoz. A wurtzitrács két hexagonális cella egymásba siklatásával vezethető le. Az 1/3 hexagonális elemi cella 2 ZnS-et tartalmaz. A wurtzitrácsban a hexagonális cella 1/3 részét szaggatott vonal jelzi (*195/b ábra*).

Wurtzit típusú rácsa van az ásványok közül a wurtziton kívül pl. a greenockitnak (CdS), a jódargiritnak (AgI), bromellitnek (BeO), a cinkitnek (ZnO), valamint több, ásványként nem ismeretes vegyületnek, pl. a MgTe-, CdSe-, NH_4F-nak.

8. FÉMES RÁCSOK

Általános jellemzés

A fémes rácsok rácspontjaiban pozitív „atomtörzsek", pozitív fémionok foglalnak helyet. A fémrácsban többé-kevésbé szabadon mozgó kollektív elektronokból álló „elektrongáz" nem jelent azonban teljes egészében szabad elektronokat.

Minthogy a fémes kötésben a szomszédos részecskék számára és elrendeződésére nem állnak fenn olyan korlátozások, mint amilyenekkel akár az ionos kötésű ionrácsokban, akár a kovalens kötésű atomrácsokban találkoztunk, fémes kristályokban rendszerint 8-as vagy 12-es koordináció valósul meg, s ennek következtében a térkitöltés is jelentős: a szabályos 8-as koordinációban (tércentrált elemi cella) 68,1%, míg a szabályos szoros, valamint a hatszöges szoros illeszkedés esetén (12-es koordináció) 74,1%.

A fémes rácsú anyagok (fémek, ötvözetek, intermetallikus vegyületek és a természetben is megjelenő termésfémeken kívül számos, fémes sajátságot mutató ásvány) jellemző tulajdonságai a fémes kötésből adódnak.

A fémek átlátszatlanok (opakok), a látható fény sugarait már igen vékony rétegben is teljesen elnyelik, ezért a fémek, ill. ércásványok mikroszkópos vizsgálata csak csiszolt és fényezett felületükre ejtett és onnan visszaverődő fényben lehetséges (ércmikroszkópia). Ugyanakkor igen jelentős a fényvisszaverő képességük, pl. az ezüst a ráeső fénynek több mint 90%-át reflektálja. Ha nem is olyan mértékben, mint a tiszta fémeken, a különböző ércásványokon is változó értékű, de igen jelentős reflexió észlelhető.

Bár a fémek és a fémes kötéssel jellemezhető ércásványok elektromos- és hővezető-képessége változó, de mindenesetre jelentősebb, mint bármely más anyagé. A fémes rácsok vezetése elsőfajú vezetés. A vezetőképesség magasabb hőmérsékleten kisebb. Rendkívül alacsony hőmérsékleten, az abszolút zérus fok közelében ugrásszerűen nő a vezetőképesség, beáll a *szupravezetés* jelensége, amikor is a fémes vezető anyagok ellenállása gyakorlatilag nullára csökken. A fémes rácsok vezetőképessége a rácsban levő elektronok mozgékonyságán alapszik. Az elektromos vezetésben szerepük csak a párosítatlan elektronoknak van, az elektronpárok nem vezetnek. Megfelelően megválasztott fémekkel történő *ötvözéssel* befolyásolni lehet a vezetőképességet, hasonló hatást gyakorolnak a vezetőképességre a különböző szennyezések is. Bár a vezetés elsősorban a fémes kötésen alapszik, a vezetőképességnek a hőmérséklettel való változása, főleg a szupravezetés jelensége arra utal, hogy ezek a kérdések feltétlenül összefüggésben vannak a kristályszerkezettel, pontosabban a rácshibákkal is.

A fémes rácsok rácsenergiája felvilágosítást ad a fémes rácsban helyet foglaló atomok közötti kötés erősségéről. A fémes kötés erőssége annál nagyobb, minél több elektron áll rendelkezésre a kötéshez és minél kisebb a kötéstávolság az atomok között. A kísérletek szerint a fémek rácsenergiája a következő empirikus egyenlettel fejezhető ki:

$$U = S + I + \frac{9}{8} R\Theta$$

ahol S és I a 0 K°-ra extrapolált szublimációs hő, ill. ionizációs energia, és Θ a *Debye*-féle karakterisztikus hőmérséklet.

A rácspontokban levő ionok töltése és a közöttük levő távolság figyelembevételével a rácsenergia elméletileg is kiszámítható, éspedig

tércentrált fémrácsra:

$$U = -1{,}581 \frac{N \cdot e^2}{r},$$

illetve lapcentrált fémrácsra:

$$U = -1{,}628 \frac{N \cdot e^2}{r}.$$

Néhány, a természetben termésállapotban is megjelenő fém rácsenergiájának elméletileg számított és kísérletileg meghatározott értékét mutatja be az alábbi táblázat.

27. táblázat

Fém	Rácsenergia, kcal/mól	
	számított	mért
Cu	211	259
Ag	187	243
Au	187,5	304

A fémek mechanikai sajátságai, így nyújthatóságuk, hengerelhetőségük a kristályrácstól függ. Az ideális fémkristály hálózati síkjai egymás mellett viszonylag kis erő hatására elsiklathatók, s a siklatás után egy-egy atom vagy réteg környezete lényegében változatlan marad.

Különösen a szabályos szoros illeszkedésű (lapon centrált) rácsok siklathatók, pl. a Cu, Ag, Au, Pt, γ-Fe, Al és Pb-rács, míg a hexagonális szoros illeszkedésű rácsban, illetve szabályos tércentrált rácsban kristályosodó fémek, pl. a Cr, V, Mo, W, α-Fe kevésbé könnyen deformálhatók.

Keménység és olvadáspont a fémek sorában igen tág határok között változhat. Példaként elég csupán összevetni a Na és a W keménységét, illetve a Hg és a W olvadáspontját.

Fémes rácsok szerkezeti típusai

A természetben termésállapotban megjelenő fémek és félfémek száma és szerepe elenyésző, különösen az ionrácsok gyakoriságához és jelentőségéhez viszonyítva. Azonban, mint már említettük, számos ásvány (főleg szulfidok) bizonyos mértékben fémes jelleget mutat, így ezek szerkezetének ismertetésére is a fémrácsok tárgyalásánál kerül sor, bár a koordináció alapján az ionrácsok,

ill. az atomrácsok már említett szerkezeti típusaihoz tartoznának: közülük több NaCl-típusú, mások antifluorit rácsúak, ismét mások szfalerit-típusúak. Ennek folytán a fémes rácsok fontosabb szerkezeti típusait az alábbi csoportosításban ismertetjük: *a)* szoros értelemben vett (valódi) fémes rácsok; *b)* metalloid szerkezetek; *c)* fémes elegykristályok, intermetallikus vegyületek; *d)* fémes sajátságokat mutató szulfidszerkezetek. A metalloid-, valamint a szulfidszerkezetek EVANS fogalmazása szerint heterodezmikus szerkezetek, a rácsban különféle kötésfajták érvényesülnek.

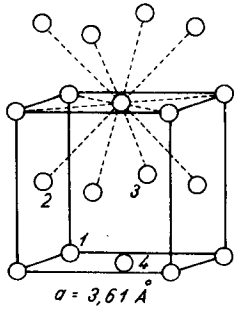
α) VALÓDI FÉMES SZERKEZETEK

A fémrácsok szerkezeti típusainak száma viszonylag kevés. A következőkben egy-egy példán mutatjuk be a tércentrált (koordinációs szám 8), a szabályos szoros, valamint a hatszöges szoros illeszkedésű (koordinációs szám 12) szerkezetet.

Volfrám-típus. Tércsoport O_h^9—$Im3m$. A szabályos tércentrált elemi cella élhossza 3,15 Å. A W-atomok a cella csúcsain és középpontjában helyezkednek el. Az elemi cella 2 W-atomot tartalmaz.

Volfrám-típusú rácsa van pl. a következő fémeknek: α-Fe, α-Cr, V, Mo, W, Nb, Ti, Li, Zr, Na, Eu, Ba, K, Rb, Cs (a sorrend egyben az elemi cella élhosszának növekedését is jelenti: 2,86 Å-től 6,05 Å-ig).

Réz-típus. Tércsoport: O_h^5 — $Fm3m$. Szabályos lapon centrált rács. Koordinációs szám: 12. Minden Cu-atomot a koordináló 12 Cu-atom egy kubooktaéder (oktaéder és hexaéder középkristály) csúcsain elhelyezkedve vesz körül. Az elemi cella 4 Cu-atomot tartalmaz. Szabályos illeszkedésű rácsban a szoros illeszkedésű síkok az (111) oktaéderlappal párhuzamosak. Az oktaédersíkkal párhuzamos rétegsorok közül minden negyedik sík van azonos helyzetben. A Cu elemi cellájának élhossza 3,61 Å.



196. ábra.
A Cu elemi cellája

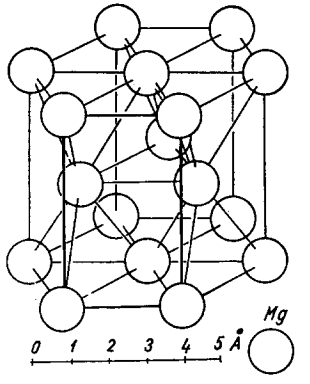
Réz-típusú rácsa van pl. a következő fémeknek: Ni, Co, γ-Fe, Cu, Rh, Ir, Pd, Pt, Al, Au, Ag, Sc, Tl, Pb, Th, Ce, Pr, Yb, Ca, Sr (a felsorolás az elemi cella élhosszának növekedése sorrendjében történt 3,52 Å-től 6,07 Å-ig).

Magnézium-típus. Tércsoport: D_{6h}^4 — $P6_2/mmc$. A hexagonális elemi cella a hatszöges szoros illeszkedésnek felel meg. Az elemi rács két hatszöges cella egymásbasiklatásával vezethető le, a tömegpontok a cella csúcsain, a bázislapok közepén, illetve a cella fél magasságban helyezkednek el, amint az a Mg elemi celláját bemutató *197. ábrán* jól látható.

A hexagonális szoros illeszkedés esetében a szoros illeszkedésű síkok a bázislappal párhuzamosak, minden harmadik sík van azonos helyzetben, azaz minden harmadik réteg tömegpontjai kerülnek egymással fedésbe.

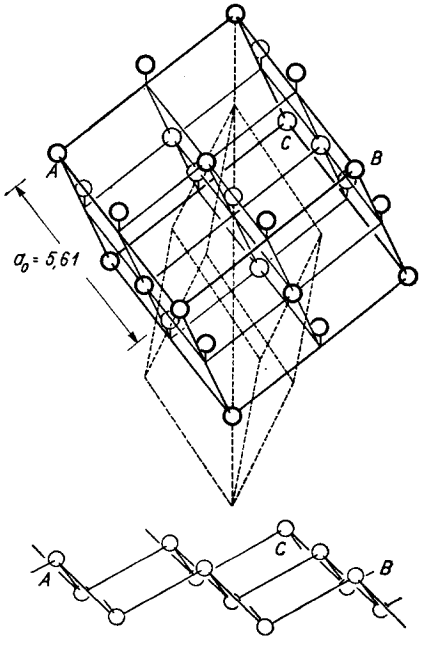
Ideális hexagonális szoros illeszkedésű rács esetében a c/a tengelyarány 1,633. Ha ettől az értéktől a tengelyarány jelentősebben eltér, mint pl. a Zn ($c/a = 1{,}86$) vagy a Cd ($c/a = 1{,}89$) esetében, a rács deformált szoros hexagonális illeszkedésnek tekinthető. Ezért nem izotíp pl. a Mg és a Zn.

Hatszöges szoros illeszkedésű rácsa van pl. a következő fémeknek: Be, Os, Ru, Sc, Tb, Y, Zr, Ni, Ti, Tl, La, β-Co,Mg, Ca (a c/a tengelyarány az adott sorrendben 1,58-tól 1,64-ig változik); deformált hatszöges szoros illeszkedésű az előbb említett Zn- és Cd-rács.



197. ábra. A Mg elemi cellája

β) METALLOID SZERKEZETEK



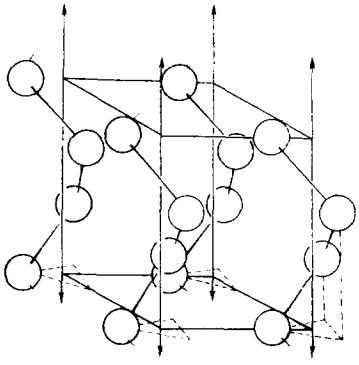
198. ábra. Az As elemi cellája, alatta feltüntetve egy, a (0001) lappal párhuzamos réteg

Arzén-típus. A ditrigonális szkalenoéderes szerkezet tércsoportja: D^5_{3d} — $R\bar{3}m$. Az elemi rács egy, a trigír irányában romboéderré deformált szabályos kockarácsként fogható fel, mely a $(0\bar{2}21)$ romboédernek felel meg. A *198. ábrán* feltüntetett elemi cella az $(10\bar{1}1)$ romboédernek, míg a szaggatott vonallal belerajzolt elemi cella a $(0\bar{2}\bar{2}1)$ a romboédernek felel meg. Az első esetben az elemi cella 8 As-atomot, az utóbbiban 2 As-atomot tartalmaz.

Minthogy a deformáció következtében a hat szomszédos atom közül három közelebb, három pedig távolabb van a központi atomtól, a közelebb levők kötése is erősebb, és így a (0001) lappal párhuzamosan réteges szerkezet alakul ki. A kötés a rétegeken belül kovalens és fémes, míg a rétegek között *van der Waals*-erők mellett fémes kötés is érvényesül. Ha ugyanis csak a gyenge *van der Waals*-erőket tételeznénk fel a rétegek között, nem volna

értelmezhető ezeknek a vegyületeknek egyrészt a viszonylag magas olvadáspontja, másrészt nem lehetne olyan kicsi az eltérés a bizmut- és antimonkristályokban a trigír, illetve a rá merőleges irányban, tehát a rétegekkel párhuzamos irányokban mért ellenállás között.

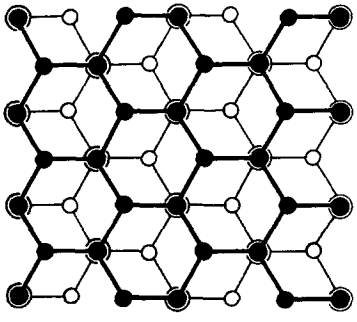
Arzén típusú rácsa van a természetben termésállapotban is megjelenő arzénnek, antimonnak és bizmutnak. A fémes jelleg a Bi—Sb—As sorban csökken, még kevésbé kifejezett lesz a Te és a Se esetében, melyek szerkezete már egyre inkább a molekularácsokhoz közeledik, míg a S szerkezete már a molekularácsokhoz tartozik.



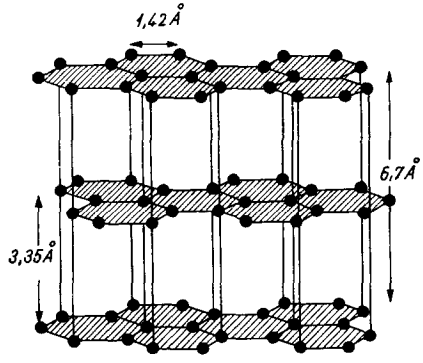
199. ábra.
A szelén szerkezete, $^1/_3$ ellemi cella

Tellúr-, ill. **szelén-típus.** Trigonális trapezoéderes szimmetriájú elemi rács tércsoportja D_3^4—$P3_121$, vagy pedig D_3^6—$C3_22$. A rácsban a Te- illetve a Se-atomok a c tengely irányában, a helikotrigírek szerint csigavonalban futó láncokká rendeződnek. A tellúr rácsában a láncon belüli és a láncok közötti atomtávolság kisebb mértékben különbözik (1 : 1,25), mint a szelén rácsában (1 : 1,45). A kötés a láncon belül főleg kovalens, ami a kötésszögből is kitűnik. A kötésszög kb. 100°. A kötésben azonban, főleg a Te esetében fémes jelleg is megnyilvánul. A láncok közötti kötést *van der Waals*-erők és fémes kötés jelentik.

Grafitrács. Dihexagonális dipiramisos. Tércsoportja: D_{6h}^4 — $P6_3/mmc$. Az elemi rács 4 C-atomot tartalmaz. A rács tipikus rétegrács. A rétegekben a C-atomok hatszöges gyűrűket alkotnak, a rétegen belül a C—C-távolság 1,42 Å, míg a szomszédos rétegekben fekvő C-atomok közötti távolság 3,35 Å. A rétegek párhuzamosak a (0001) síkkal. Az egymásután következő rétegek úgy



200. ábra. Grafitrács rétegei a (0001) síkra vetítve



201. ábra.
Grafitrács

helyezkednek el, hogy az egyik rétegsor hatszögeinek közepébe esik a következő rétegsor egy C-atomja, amint azt a *200. ábra* is szemlélteti, amelyen az egyik rétegsor C-atomjait a kitöltött körök, míg az alatta következő rétegsor C-atomjait üres karikák jelzik.

A grafitrácsban *(201. ábra)* egy-egy rétegen belül a kovalens kötés mellett fémes jelleg is megnyilvánul, amire a rétegen belüli elektromos vezetőképesség is utal. A rétegekre merőlegesen a vezetőképesség csak 1/10 000-e a rétegekben észleltnek. A szerkezetből adódik a grafit (0001) szerinti kitűnő hasadása is.

Rokon a grafitráccsal a bór-nitrid (BN) szerkezete.

γ) FÉMES ELEGYKRISTÁLYOK. INTERMETALLIKUS VEGYÜLETEK

A fémrácsokkal kapcsolatban külön kell szólnunk a fémes elegykristályokról, ill. az intermetallikus vegyületekről. Láttuk, hogy a fémrácsok szerkezeti típusainak száma meglehetősen kicsi. Ez is közrejátszik abban, hogy amennyiben a fématomok között a méretbeli különbségek nem nagyok, úgy igen nagy a helyettesítés lehetősége, elegykristályok, szilárd oldatok keletkezhetnek. A fémek elegyedésekor eutektikum is képződhet, illetve új fázisként különböző intermetallikus vegyületek léphetnek fel.

Ha a fématomok közel azonos méretűek, úgy elegyedéskor kezdetben statisztikusan oszlanak el a rácspontokban. Pl. a Cu atomrádiusza 1,28 Å, az Au atomrádiusza 1,44 Å, az Au-atom 12,5%-kal nagyobb, mint a Cu-atom. Magas hőmérsékleten a két fém között korlátlan az elegykristályképzés, az atomok rendszertelenül helyezkednek el a rácspontokban; a rács a szabályos szoros illeszkedésnek megfelelő szabályos lapon centrált rács, mint a tiszta Cu-, illetve a tiszta Au-fázis rácsa. Ha a Cu—Au-elegykristályt hirtelen lehűtjük, úgy fennmarad az előző állapot, és közönséges hőmérsékleten is létezhet egy olyan szabályos szoros illeszkedésű Cu—Au szilárd oldat, amelyben az Au- és Cu-atomok statisztikusan oszlanak meg a rácspontokban.

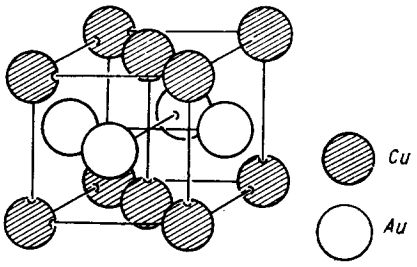
Ha ellenben a lehűlés lassú, vagy a hirtelen lehűtött szilárd oldatot temperáljuk, a fémes elegykristály-sorozaton belül rendezett *szuperrács* alakul ki, intermetallikus vegyület lép fel, többnyire meghatározott szűk elegyedési arányokkal.

Fémek közötti elegykristályképzés folyamán azonban nemcsak az egymást helyettesítő fématomok méretének különbsége (mely nem haladhatja meg általában a 14—15%-ot) a lényeges, hanem az elektronkoncentráció, továbbá a fématomok által leadott elektronok és a fématomok számának aránya is szerepet játszik.

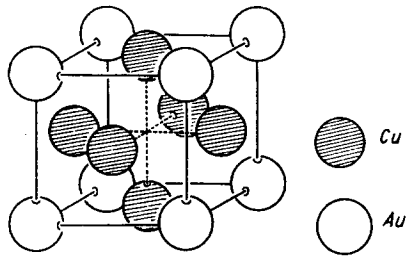
Ha valamely egy vegyértékű fém rácsában az atomokat nagyobb vegyértékű fématomok helyettesítik, az elegykristályképzés lehetősége már nem terjed ki az egész koncentrációterületre, az adott rács stabilitása és exisztenciaképessége az elektronkoncentrációtól fog függni: az elegykristályképződés korlátozott lesz. Egy vegyértékű fémek elegyedése — azonos méret esetén — 100%-os,

de egy vegyértékű fémek rácsa — még azonos atomrádiuszok esetén is — már csak 40 atom% két vegyértékű fémet, illetve 20 atom% három vegyértékű fémet tud a rácsába felvenni, és azzal homogén szilárd oldatot képezni. Ha a helyettesítés túlmegy ezeken a határokon, megszűnik a rács stabilitása, és különböző fémes fázisok, intermetallikus vegyületek lépnek fel.

Visszatérve a Cu—Au-ötvözet példájára: ha Au-rácsban — akár alacsony hőmérsékleten — néhány Au-atomot Cu-atom helyettesít, az eloszlás statisztikus marad, azonban a Cu-atomok mennyiségét növelve az atomok eloszlása egyre rendezettebb lesz, és az Au : Cu = 1 : 1 aránynál az atomok teljes rendezettségben foglalják el a rácspontokat; éspedig a (001) szerint csak Cu-, illetve csak Au-atomokat tartalmazó rétegek sorakoznak, amint azt a *202. ábra* is mutatja.



202. ábra. CuAu szerkezete



203. ábra. Cu_3Au szerkezete

A CuAu-fázis azonban már tetragonális (pszeudoszabályos). Ha most ehhez a CuAu-fázishoz még kevés Cu-ot adunk, eleinte ez is statisztikusan oszlik el a rácspontokban, amelyeket előzőleg Au-atomok foglaltak el, amint azonban a Cu mennyisége növekszik, ismét egyre rendezettebb lesz a rács, míg Cu_3Au összetételnél ismét meghatározott elrendeződés alakul ki, amint azt a *203. ábra* mutatja. Látszatra szabályos lapon centrált rácsnak mondanánk, ha a rácspontokat identikus atomok foglalnák el. Így lényegében szabályos primitív celláról van szó, melynek csúcsait Au-atomok, a lapok középpontját Cu-atomok foglalják el. Ha most a Cu_3Au fázisban fokozatosan növeljük a Cu-atomok mennyiségét, a maradék Au-atomok fokozatosan Cu-atomokkal cserélődnek le, míg végül szabályos lapon centrált tiszta Cu-rács áll elő.

Az említett CuAu- és Cu_3Au-fázisok közönséges hőmérsékleten tehát rendezett szerkezetű szuperrácsok, míg hasonló összetétellel magas hőmérsékleten ugyanilyen atomszázalék-arány mellett a fázis rendezetlen, az atomok rendszertelenül oszlanak el a rácspontokban. A közönséges hőmérsékleten képződött CuAu- vagy Cu_3Au-fázisban, intermetallikus vegyületben a megadott sztöchiometriai összetétel az atomoknak a rácsban való elrendeződése révén adódik ki, ami azonban nem felel meg a klasszikus vegyértékszabálynak.

A legfontosabb intermetallikus fázisok: a *Hume-Rothery*-fázisok, a *Laves*-fázisok és a *Zintl*-fázisok.

Hume-Rothery-fázisok. A különböző fázisok elhatárolásában a vegyértékelektron-koncentrációnak, a vegyértékelektron/atom aránynak van döntő szerepe. Azonos szerkezetű típusban kristályosodnak azok a vegyületek, amelyekben az említett arány azonos.

Hume-Rothery-fázisok főleg az alábbi elemek között lépnek fel:

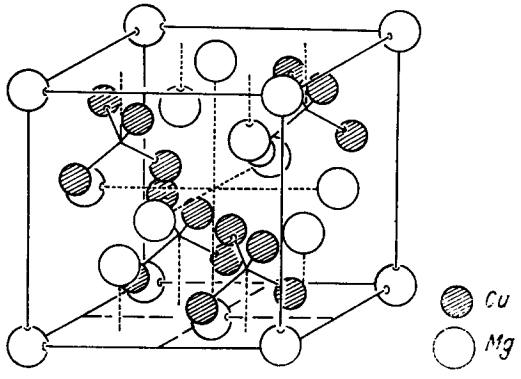
a) Cu, Ag, Au, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt;
b) Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb.

β-fázisnak nevezik azokat a vegyületeket, amelyekben a vegyértékelektron/atom arány 3 : 2, mint pl. a CuZn, AgZn, Cu_3Al stb. A rács szabályos tércentrált, CsCl típusú.

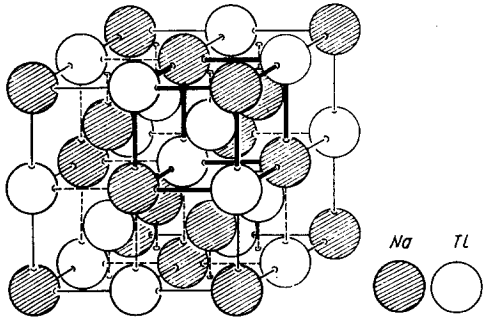
γ-fázisban az arány 21 : 13, mint pl. Cu_5Zn_8, Ag_5Cd_8. A rács szabályos, cellánként 52 atomot tartalmaz.

ε-fázisban az arány 7 : 4, mint pl. a $CuZn_3$, $AgCd_3$, Cu_3Sn-ban. Rácsuk hexagonális szoros illeszkedésű.

Laves-fázisok. A *Laves*-fázisok az intermetallikus vegyületek azon AB_2-típusú csoportját jelentik, amelyekben még feltehetően szerepet játszik a vegyértékelektron-koncentráció is, azonban képződésükben a két atom rádiuszhányadosának van döntő szerepe. Ezek a fázisok felléphetnek, ha $r_A : r_B = \sqrt{3} : \sqrt{2} = 1{,}225$. Az atomrádiusz-hányados meglehetősen szűk határok között ingadozhat: 1,06—1,38. Az AB_2 típusnál az adott rádiuszhányados kedvező térkitöltést biztosít. A *Laves*-fázisok három szerkezeti típusban kristályosodnak: $MgCu_2$-típusú szabályos szoros illeszkedésnek megfelelő ráccsal, $MgZn_2$-típusú hexagonális szoros illeszkedésnek megfelelő ráccsal és a $MgNi_2$-típusban, mely ugyancsak hexagonális, és a két előbbi típus között foglal helyet *(204. a) ábra)*.



204. a) ábra. $MgCu_2$-rács



204. b) ábra. NaTl-rács

Zintl-fázisok. Ismeretesek olyan fázisok, amelyek *α)* a *β*-fázisnak megfelelő ráccsal és sajátságokkal rendelkeznek anélkül, hogy a vegyértékelektron/atom arány megfelelne a várt 3 : 2 aránynak; *β)* a vegyületek egy másik sorozata 7 : 4 elektron/atom arány ellenére sem *ε*-fázisként kristályosodik, *γ)* új szerkezeti típus jelenik meg, a NaTl-típus, melyben az arány 4 : 2. A *Zintl*-fázisokra általánosságban jellemző, hogy rendszerint a legpozitívabb fémek másodfajú fémekkel alkotott intermetallikus vegyületei, amelyekben a fémes kötés mellett ionos jelleg is érvényesül. Ezeknek a fázisoknak a fémes jellege csekélyebb, mint a *Hume—Rothery*-fázisoké.

δ) GYAKORIBB SZULFIDSZERKEZETEK

A szilikátok szerkezeti csoportosításának mintájára a szulfidszerkezetek is feloszthatók aszerint, hogy a koordinációs poliéderek kapcsolódása következtében térhálós, háromdimenziós szerkezet, kétdimenziós rétegrács vagy egydimenziós láncszerű szerkezet alakul-e ki.

A szulfidszerkezetek között egyformán találunk szulfidokat, amelyek egyszerű S-kapcsolódással jellemezhetők, amelyekben a fém: kén-arány, M : S = = 2 : 1 → 1 : 2 között változhat. Ilyen szulfidok pl. az argentit (Ag_2S), a nikkelin (NiAs), a pirrhotin (FeS), a kalkopirit ($CuFeS_2$). A szulfidok másik csoportjára az S_2 (illetve az ennek megfelelő As_2, SAs, SSb) csoport jellemző: ilyenek a pirit (FeS_2), markazit (FeS_2), kobaltin (CoAsS), arzenopirit (FeAsS), skutterudit ($CoAs_3$). Ez utóbbiakra általában jellemző, hogy a rácsban az anionpozíciókat súlyzószerű S_2, illetve SAs, vagy SSb csoportok foglalják el.

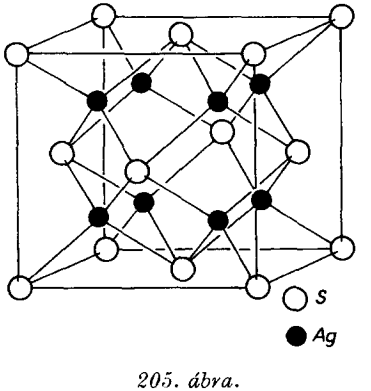
Háromdimenziós térhálós szerkezetek

A háromdimenziós szulfidszerkezetek között számos, már előzőleg említett szerkezeti típust találunk, így ezeket a szerkezeti típusokat e helyen már nem részletezzük, csupán az eddigiek során még nem szerepelt szerkezetek részletesebb ismertetésére térünk ki.

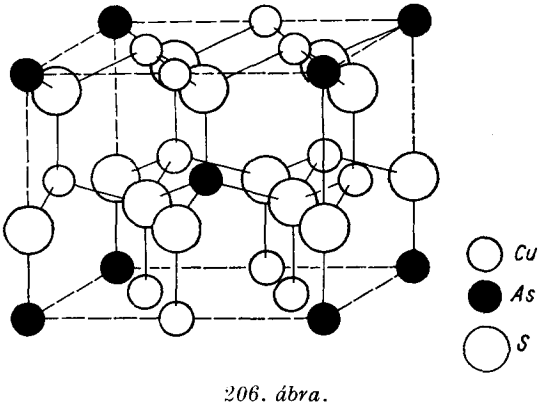
Kősórács-típusú szerkezete van például az alábbi szulfidásványoknak: galenit (PbS), alabandin (α-MnS), oldhamit (CaS), clausthalit (PbSe), altait (PbTe).

Antifluorit-típusú rácsa van a 179 C° feletti hőmérsékleten stabilis szabályos holoéderes (tércsoport: O_h^9—*Im3m*) α-argentitnek (Ag_2S), melynek szerkezetét a *205. ábra* mutatja.

Ugyancsak antifluorit-típusú rácsa van pl. a szabályos rendszerű neodigenitnek (Cu_9S_5), a szabályos holoéderes bornitnak (Cu_3FeS_4).



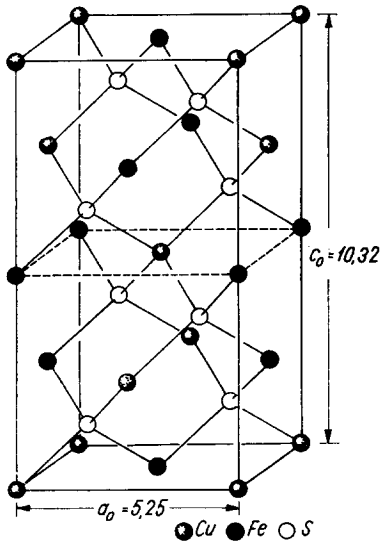
205. ábra.
Az α-argentit antifluorit-típusú rácsa



206. ábra.
Az enargit szerkezete

*Wurtzit-rácstípus*ról már az atomrácsok tárgyalásánál szó volt. Wurtzit-típusú rácsa van a wurtziton kívül pl. a greenockitnak (CdS), de a wurtzitrácsból vezethető le az egyik fontosabb rézásvány, az enargit (Cu_3AsS_4) szerkezete is oly módon, hogy a rácsban a Zn-atomok helyét 1/4 részben As és 3/4 részben Cu-atomok foglalják el. Amint a *206. ábrán* látható, a rácsban fennmarad a közelítőleg tetraéderes koordináció, de a S-atom köré írható tetraédernek három csúcsán Cu-, egy csúcsán pedig As-atom foglal helyet.

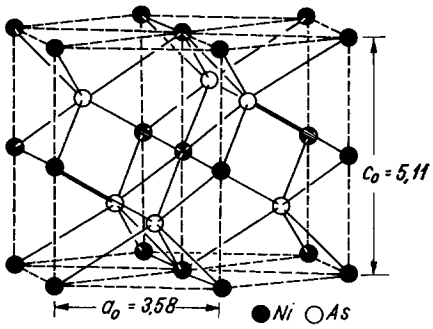
Szfalerit-típus. A szfaleritszerkezet sajátosságait már az atomrácsokkal kapcsolatban tárgyaltuk. Itt csupán a kalkopirit- ($CuFeS_2$-) szerkezetre utalunk, amely a szfaleritrácsból vezethető le oly módon, hogy a *c* irányban megkettőzött elemi cellában a Zn-atomokat felváltva Cu- és Fe-atomokkal cseréljük ki. Minden Cu- és Fe-atomot tetraéderesen 4 S-atom vesz körül, míg minden S-atomnak 2 Fe- és 2 Cu-atom szomszédja van, mint az a kalkopirit elemi rácsán *(207. ábra)* is látható. A kalkopirit tetragonális szkalenoéderes, tércsoportja D_{2d}^{12}—$I\bar{4}2d$. Kalkopirit szerkezetű az ásványok közül pl. a sztannin (Cu_2FeSnS_4). Rácsában a tetraéderes koordináció fennáll, csak minden S-atomnak 2 Cu, 1 Fe és 1 Sn szomszédja van. Lényegében kalkopirit (sztannin) szerkezetű a luzonit (Cu_3AsS_4) és a famatinit (Cu_3SbS_4) is. Rácsuk oly módon vezethető le a sztanninrácsból, hogy abban a Fe-atomok helyét As- ill. Sb-, míg az Sn-atomokét Cu-atomok foglalják el.



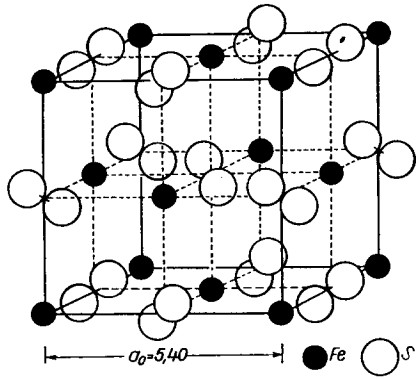
207. ábra. A kalkopirit szerkezete

Nikkelin- (NiAs-) *típusú* rácsa van az ásványok közül pl. a vörös nikkelércnek, a nikkelinnek (NiAs) vagy a pirrhotinnak (FeS). A nikkelin, valamint a pirrhotin is dihexagonális dipiramisos, tércsoport: D_{6h}^4—$P6_3/mmc$. Mindkét rács az As-, illetve a S-atomok szoros hexagonális illeszkedéseként fogható fel, amelyek oktaéderes hézagaiban foglalnak helyet a Ni-, illetve a Fe-atomok. Megjegyzendő, hogy pl. a pirrhotin rácsában nincsen minden oktaéderes pozíció Fe-atomokkal betöltve, így összetétele nem felel meg az ideális FeS összetételnek, hanem Fe_6S_7-től $Fe_{14}S_{15}$-ig változik. A nikkelinrácsban *(208. ábra)* minden As-atomot 6 Ni-atom vesz körül, de nem oktaéderesen, hanem egy trigonális prizma csúcsain elhelyezkedve, minden Ni-atomot oktaéderesen 6 As-atom vesz körül, de a centrális Ni-atomhoz az As-atomokkal csaknem azonos távolságra helyezkedik el még 2 Ni-atom is, így végeredményben egy Ni-atom közvetlen szomszédságában 6 As + 2 Ni-atom van.

Nikkelin-típusú rácsa van az említetteken kívül még az ásványok közül a jaipuritnak (CoS), a breithauptitnak (NiSb), valamint számos, az ásványok között nem ismert fémes fázisnak.



208. ábra. A nikkelin szerkezete



209. ábra. A pirit szerkezete

Pirit (FeS_2)*-típus.* A szabályos pirit tércsoportja T_h^6—*Pa*3. A piritrács *(209. ábra)* a NaCl-rácshoz hasonlítható, ha a Na-ionokat Fe-atomokkal, míg a Cl-ionokat súlyzószerű S_2-csoportokkal cseréljük ki. Az S_2-csoportok a cellaélek közepén és a cella közepén helyezkednek el. Az S_2-súlyzók iránya egy kockaél felezőpontját egy kockalap középpontjával összekötő egyenessel esik egybe. A cellában 4 FeS_2 van.

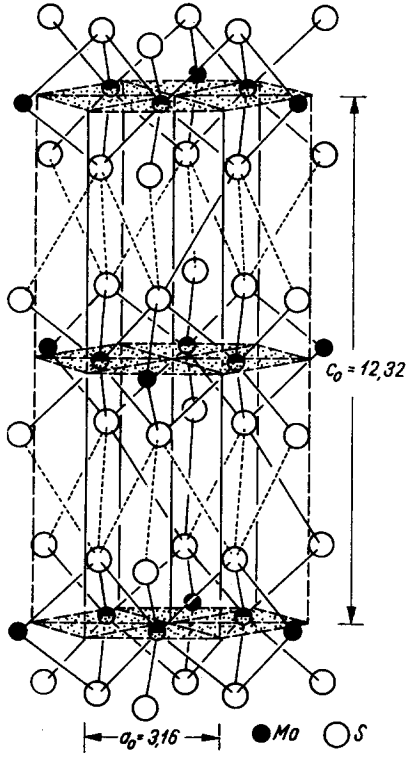
Piritrácsú az ásványok közül a sperrylit ($PtAs_2$), a hauerit (MnS_2), bravoit ($(Fe,Ni)S_2$, laurit (RuS_2). A piritszerkezetből vezethető le a kobaltin (CoAsS), a gersdorffit (NiAsS) vagy az ullmannit (NiSbS) szerkezete is oly módon, hogy a piritrácsban a Fe-atomok helyét Co-, illetve Ni-, az S_2-csoportokban pedig az egyik S helyét As, ill. Sb foglalja el. Ez viszont magával vonja a pirit szimmetriájának csökkenését szabályos tetartoéderes szimmetriára.

Kétdimenziós réteges szerkezetek

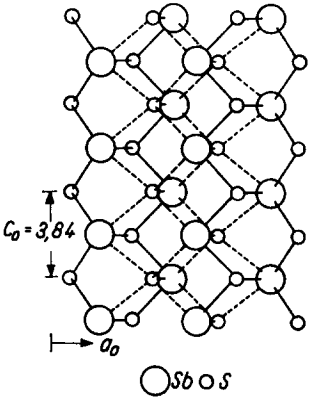
Molibdenit (MoS_2)*-típus.* A dihexagonális dipiramisos molibdenit tipikus rétegrácsú. *(210. ábra)* Tércsoportja: D_{6h}^4—*C*6/*mmc*. Az 1/3 hexagonális elemi cella 2 MoS_2-ot tartalmaz. A (0001)-lappal párhuzamosan S—Mo—S atomsíkok húzódnak. Minden Mo-atomnak 6 S-atom, míg minden S-atomnak 3 Mo-atom szomszédja van. A rétegek között *van der Waals*-erők hatnak. A szerkezet eredménye a molibdenit leveles, lemezes, pikkelyes megjelenése és a (0001) szerinti kitűnő hasadása.

Egydimenziós láncszerű szerkezetek

Antimonit- (Sb_2S_3-) *típus.* A rombos dipiramisos antimonit *(211. ábra)* (tércsoport D_{2h}^{16}—*Pnma*) szerkezete $\infty(Sb_4S_6)$ kettős láncokból épül fel. Az Sb_4S_6-szalagok a *c*-tengely irányában húzódnak. Az Sb-atomokat meglehetősen szabálytalanul 7 S-atom veszi körül. Az Sb—S távolság a láncokon belül 2,38—2,67 Å, míg a láncok közötti távolság 3,15—4,98 Å.



210. ábra. A molibdenit szerkezete



211. ábra. Az antimonit szerkezete a 010 lapra vetítve. Az (Sb_4S_6)-láncok a c_0 iránnyal párhuzamosak

9. MOLEKULARÁCSOK

Általános jellemzés

Az eddig tárgyalt szerkezetek között néhány már bizonyos mértékben átmenetet jelentett a molekularácsok felé. Az ionkristályokat még egyetlen óriásmolekulának kellett tekintenünk, hasonlóan az atomrácsokat is, de a polarizáció felléptével kialakuló rétegrácsok esetén már egy-egy telített rétegkomplexum lezárt molekulának volt tekinthető, mint pl. a $CdCl_2$- illetve CdI_2-típusú rétegrácsokban vagy a molibdenitrácsban. Ezekben az esetekben azonban csak a molekularácsok felé való átmenetről lehet szó, a rácsban még a lezárt molekulákként kezelhető rétegek között is a *van der Waals*-erőkön kívül egyéb kötésjelleg is érvényesül. Éles határt vonni itt sem lehet a különböző lehetséges átmenetek miatt. A molekularácsú kristályok rácspontjaiban semleges molekulák foglalnak helyet, melyek között a gyenge *van der Waals*-féle erők hatnak, míg az egyes molekulákon belül az atomok között lényegesen erősebb kötésfajták érvényesülnek. A molekulán belüli, intramolekuláris távolságok kisebbek, mint a rácspontokban helyet foglaló molekulák közötti, intermolekuláris távolságok. Minthogy a rácsban a molekulákat csak a gyenge *van der Waals*-erők tartják össze, a molekularácsú kristályok lágyak, olvadáspontjuk alacsony, összenyomhatóságuk és termikus kitágulásuk viszont nagy. A molekularácsok rácsenergiája csak néhány kcal/mól. A molekularácsok elektromos és optikai sajátságai többnyire azon molekulák megfelelő sajátságaival egyeznek, amelyekből a rács felépül.

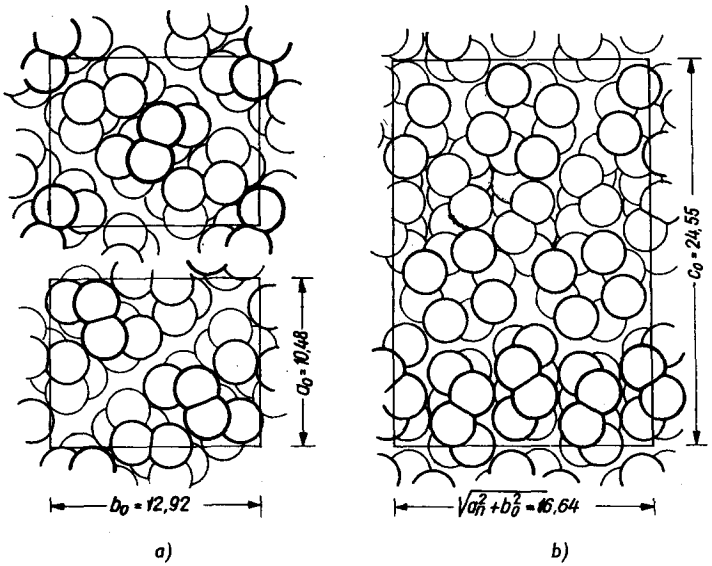
Az ásványok között kevésnek van molekularácsa, így pl. a kénnek (S), a realgárnak (As_2S_2), az auripigmentnek (As_2S_3). Molekularácsot alkot a szerves vegyületek nagy többsége.

A kén szerkezete. A 95 C° alatt stabilis rombos dipiramisos kén (tércsoport: D_{2h}^{24}—*Fddd*) elemi cellájában 8-atomos kénmolekulák foglalnak helyet. Az elemi cella 16 gyűrű alakú S_8-molekulát tartalmaz. Az S—S távolság a molekulán belül 2,1 Å, míg a két szomszédos molekula közötti legrövidebb távolság 3,3 Å. Az S_8-molekulák elrendeződését a rácsban a *212. ábra* szemlélteti. Jól látható, hogy az S_8-gyűrűk két sorozatba rendeződnek: az egyik párhuzamos gyűrűsereg az [110] , míg a másik az [$1\bar{1}0$] irányban halad.

A nyolcatomos gyűrűs kénmolekulák jellemzők a 95 C° felett stabilis monoklin kén rácsára is, sőt ennek olvadékában is megtalálhatók. A monoklin kén megolvadása után a gyűrűk felszakadnak, és az olvadékban mint hosszú láncok vannak jelen, majd a hőmérséklet további növelésekor ezek a láncok is kisebb részekre esnek szét.

Molekularácsa van a **realgár**-nak (As_2S_2) is. Tércsoport: C_{2h}^5—$P\,2_1/c$. Rácsában As_4S_4-molekulák különböztethetők meg, melyek bizonyos mértékben hasonlók az S_8 gyűrűs kénmolekulákhoz. Elrendeződésük a rácsban olyan, hogy a közöttük ható gyenge *van der Waals*-erők következtében a (010) lap szerint jó hasadás jön létre.

Molekularácsú a realgárhoz hasonlóan monoklin prizmás **auripigment** (As_2S_3) is, azzal a különbséggel, hogy rácsában AsS_3-lánckötelékek húzódnak, melyben az atomok csigavonalszerű elrendeződésben helyezkednek el. A láncok között *van der Waals*-erők létesítenek kapcsolatot. A láncok elrendeződése következtében a (010) síkkal párhuzamosan réteges szerkezet alakul ki, innen adódik e sík szerinti kitűnő hasadása.



212. ábra. Rombos kén szerkezete
a) a (001) lapra vetítve, *b)* a (110) lapra vetítve

Molekularácsként kezelhető a **jég** is. 0 C°-tól —8 C°-ig a jég dihexagonális piramisos, tércsoportja C_{6v}^3—$P6_3cm$. A jég szerkezete bizonyos mértékig a hexagonális tridimit szerkezetéhez volna hasonlítható, minden oxigént tetraéderesen négy H-atom vesz körül, azonban a H-atomok közül kettő közelebb, kettő távolabb van az O-atomtól, s ezek hidrogénhídkötéssel kapcsolódnak. Olvadáskor az egész kristályra kiterjedő szabályos szerkezet összeomlik ugyan, de a vízmolekulák kristályrácsszerű elrendeződése még cseppfolyós állapotban is fennáll, csakhogy, míg a jégben tridimitszerű (tehát lazább) elrendeződés feltételezhető, addig a vízben a vízmolekulák elrendeződése (a vízben már nincsen minden H_2O-molekula irányított hidrogénhídkötéssel a szomszédjához kapcsolva, mint a jégben) már inkább a tömöttebb kvarcszerkezethez volna hasonlítható.

10. POLIMORFIA

MITSCHERLICH 1821-ben felismerte, hogy ugyanazon kémiai összetételű vegyület különböző kristályformákban jelenhet meg. Mai fogalmazás szerint azt mondhatjuk, hogy egyes vegyületek egy és ugyanazon kémiai összetétellel különböző rácsszerkezeteket építhetnek fel, s az ilyen polimorf anyagok különböző módosulatai ugyanazon a nyomáson és hőmérsékleten eltérő termodinamikai paraméterekkel (szabadenergia, térfogat, entrópia) jellemezhetők. Ha egy-egy vegyületnek két vagy három módosulata létezik, úgy dimorf, trimorf, ill. több módosulat esetén általánosságban polimorf anyagokról beszélünk.

A különböző módosulatok közül adott nyomáson és hőmérsékleten a legalacsonyabb szabadenergiájú módosulat a *stabilis*. Valamely vegyület két módosulata közül azt, amely a stabilis módosulattal azonos körülmények között szintén létezik, de átalakulási sebessége a stabilis módosulatba elhanyagolhatóan kicsi, *metastabilis* módosulatnak nevezzük. Pl. a C két kristályos módosulata közül a grafit a stabilis, míg a gyémánt a metastabilis, vagy a $CaCO_3$ két kristályos módosulata közül a kalcit a stabilis, az aragonit a metastabilis. Az átalakulás rendkívül lassú, az említett stabilis és metastabilis módosulatok normális körülmények között egymás mellett igen hosszú időn keresztül egzisztálhatnak. Ha viszont adott körülmények között az egyik módosulat mérhető sebességgel alakul át a stabilis módosulattá, úgy előbbit *instabilis* módosulatnak mondjuk, pl. 573 C° fölött a trigonális kvarc instabilis, gyorsan átalakul az ezen a hőmérsékleten stabilis hexagonális kvarccá. Ha gyémántot oxigénmentes környezetben 2000 C° fölé hevítenek, grafittá, tehát a stabilis módosulattá alakul át, hasonlóan az aragonit 400 C°-ra hevítve kalcittá alakul.

Amikor a hőmérséklet-növekedés révén a metastabilis módosulat energiája növekszik, elér egy olyan energiaértéket, amelyen az előbbi metastabilis forma instabilis lesz, és az átalakulás a stabilis formába egy k átalakulási konstans értékétől függő sebességgel lejátszódik. Az átalakulási konstans

$$k = ln \frac{N_0/N_t}{t} = \\ = a e^{-b/T},$$

ahol N_0 és N_t az instabilis alak móljainak relatív száma az átalakulás kezdetén, ill. t idő múlva, a és b állandók, T pedig az abszolút hőmérséklet.

Az átalakulási konstans a hőmérséklet csökkenésével erősen csökken, így magasabb hőmérsékleten képződött ásványok szobahőmérsékleten meghatározatlan ideig metastabilisak maradhatnak.

Az átalakulási hőmérséklet (meghatározott nyomáson), illetve az átalakulási nyomás (meghatározott hőmérsékleten) az átalakulási görbén meghatározott pontokat ad meg. Az átalakulási pontban a két módosulat szabadenergiája azonos.

Az átalakulási görbe lefutása a *Clapeyron*-egyenletből a következő alakban adható meg:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}, \text{ illetve } \frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S},$$

ahol ΔS, ill. ΔV a T hőmérsékleten és P nyomáson bekövetkező átváltozáshoz tartozó entrópia-, ill. térfogatváltozás. Egy átalakulási pontban:

$$\Delta F = \Delta H + T\,\Delta S = 0$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T},$$

azaz egyensúlyban (az átalakulási pontban a két módosulat egyensúlyban van egymással) az átalakulási hőnek és az átalakulás hőmérsékletének hányadosa egyenlő az entrópiaváltozással. A *Clapeyron*-egyenlet most már a következőképpen írható:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\,\Delta V}.$$

Így, ha a két dimorf módosulatnak széles hőmérséklet- és nyomáshatárok között ismerjük az átváltozási hő- és térfogatadatait, a teljes átváltozási görbét megadhatjuk.

Mivel a $\Delta S/\Delta V$ hányados csak kismértékben változik az egyensúlyi görbe mentén, és szilárd—szilárd egyensúlyokban kis hibával konstansnak vehető, nem követünk el túl nagy hibát, ha az átalakulási görbéket egyenesekkel helyettesítjük. Nagyobb nyomáshatárok között extrapolálunk, és így határozzuk meg a keresett értéket az alábbi egyenlettel számolva:

$$T_P = T_0 + a \cdot P,$$

ahol a $P = 1$ atm nyomáson mért T_0 átalakulási hőmérséklet nem különbözik jelentősen a $P = 0$ atm nyomáson mért hőmérséklettől. Az a értéke vagy közvetlenül meghatározott, vagy pedig ugyanebben a pontban az entrópia- és térfogatváltozás-adatokból kiszámítható.

A fentiek alapján pl. a krisztobalit→tridimit átváltozási görbéje közelítőleg a

$$T = 1470 - 0{,}0842\,P,$$

a tridimit→kvarc átváltozási görbéje a

$$T = 867 + 0{,}861\,P,$$

a krisztobalit→kvarc átváltozási görbéje a

$$T = 1267 + 0{,}231\,P$$

egyenletből számítható, ahol T C°-ban, P pedig atmoszférában értendő.

Egy vegyület dimorf módosulatai között az alábbi összefüggéseket említjük meg.

a) A nagyobb hőmérsékleten stabilis módosulat *mindig* hőfelvétellel keletkezik a kisebb hőmérsékleten állandóbb módosulatból;

b) a nagy nyomáson stabilis módosulatnak *mindig* nagyobb a sűrűsége, mint a kisebb nyomáson állandó módosulatnak;

c) a magas hőmérsékleten állandó forma általában egyúttal kis nyomáson stabilis, bár ez alól vannak kivételek.

Ha az alacsony hőmérsékleten állandó módosulat átalakulása a magasabb hőmérsékleten stabilis módosulatba térfogatnövekedéssel jár, úgy a külső nyomás növekedésével az átváltozási hőmérséklet emelkedik, ellenkező esetben viszont csökken. Ionkristályokban általában nagyobb a térfogatváltozás, mint a fémkristályok átváltozásakor. A térfogat-, illetve energiaváltozás szoros kapcsolatban van a kristályrácsokban mérhető átlagos atom-, illetve iontávolságokkal. Ezek a fémkristályokban viszonylag kevéssé változnak, míg ionkristályokban a változás jelentősebb.

A polimorf anyagok átalakulása egyik módosulatból a másikba kisebb-nagyobb mértékű szerkezetváltozással, szilárd fázisban végbemenő átrendeződéssel jár együtt. A szerkezetváltozás, az átrendeződés mértéke szerint a polimorf átalakulás alábbi három fő típusát különböztethetjük meg:

1. *Az átalakulás viszonylag csekély szimmetriaváltozással jár*, a két módosulat szerkezetében nincs túl lényeges különbség. Az átalakulás során a szerkezet lényegileg változatlan marad, a koordinációs szám, a kötésjelleg azonos, legfeljebb az alkotóelemek geometriai elrendeződésében áll be némi módosulás, pl. a vegyértékszög változása révén, és ennek következtében változik a szimmetria is. Az átalakulás ellenére azonban a két rács sokban hasonló egymáshoz, s így a módosulatok sajátságai sem térnek el olyan mértékben, hogy azokat külön ásványfajként tartanánk számon. A magasabb hőmérsékleten állandó módosulat általában nagyobb térfogatú és magasabb szimmetriájú, mint az alacsonyabb hőmérsékleten stabilis módosulat. A polimorf átalakulás e típusának példái az α-kvarc $\rightleftarrows$ β-kvarc, α-tridimit $\rightleftarrows$ β-tridimit, α-krisztobalit $\rightleftarrows$ β-krisztobalit átalakulások, vagy pl. a rombos kén $\rightleftarrows$ monoklin kén vagy az α-leucit $\rightleftarrows$ β-leucit átalakulások. Az átváltozás viszonylag gyorsan, meghatározott hőmérsékleten játszódik le és reverzibilis. A két módosulat egymás mellett csak az átváltozási pontban lehet egyensúlyban.

Ugyancsak erre a típusra példa számos polimorf átalakulás a fémrácsok köréből: pl. a Ca, Ge, Co, Ni alacsony hőmérsékleten stabilis rácsa a szabályos szoros illeszkedésnek, míg a magas hőmérsékleten stabilis módosulatoké a hexagonális szoros illeszkedésnek felel meg. Átalakuláskor a koordinációs szám, valamint a szoros illeszkedésű síkok felépítése is változatlan marad, csak a síkok egymáshoz viszonyított helyzetében áll be változás, amennyiben meghatározott eltolás szükséges ahhoz, hogy a szabályos szoros illeszkedésből hatszöges szoros illeszkedés (és fordítva) álljon elő.

2. *Az átalakulás már nagyobb szimmetriaváltozást jelent*, bár a koordinációs szám lényegében változatlan marad. A két módosulat szimmetriája közötti különbség már olyan mérvű, hogy nem fejezhető ki egyszerűen a vegyértékszög megváltozásával, mint az előző esetben, hanem fel kell tételeznünk, hogy az átváltozás során a kötések felszakadnak, majd a másik módosulat kialakulásakor újak létesülnek. A jelentős szimmetriakülönbségek ellenére a két módosulat közötti energia- és térfogatkülönbségek csekélyek. Pl. a kvarc, tridimit és

krisztobalit szerkezetére egyformán jellemző és közös, hogy az SiO_4-tetraéderek térhálós szerkezetté kapcsolódnak össze, azonban a tetraéderek a hexagonális kvarcban csavarvonal szerint, a tridimitben pedig tükörképszerűen rendeződnek el. A rácsbeli eltérések magyarázzák, hogy míg az előző típusban említett átalakulások ugyanazon változat magas és alacsony hőmérsékleten stabilis módosulatai között gyorsan lejátszódnak, addig a kvarc $\rightleftarrows$ tridimit vagy a tridimit $\rightleftarrows$ krisztobalit átalakulás rendkívül lassú, nem érzékelhető sebességű. Metastabilis módosulat fellépése ebben a típusban lehetséges.

Jól példázza a mondottakat a TiO_2 polimorfiája is. Három módosulata közül az anatáz alacsony hőmérsékleten, a brookit valamivel magasabb hőmérsékleten stabilis, míg a rutil a TiO_2 magas hőmérsékleten stabilis módosulata. E mellett szól az is, hogy az anatáz és a brookit is erős hevítéskor rutilba megy át. A TiO_2-módosulatok rácsában közösek a TiO_6-oktaéderek, de már lényegesebb szerkezeti eltérések adódnak a TiO_6-oktaéderek kapcsolódási módjának különbözőségéből, mint arról az AX_2-típusú szerkezetek ismertetésénél szó volt. A felhozott példa esetében is csak az instabilis, illetve metastabilis módosulat alakul át a stabilis módosulattá, a folyamat irreverzibilis.

3. *Az átalakulás nagy szerkezeti átrendeződéssel jár együtt,* melynek során jelentősen változik nemcsak a koordináció, hanem esetleg a kötés jellege is. A két módosulat közötti számottevő szerkezetbeli eltérés jelentős energia- és térfogatkülönbséggel jár. Példa erre a típusra a gyémánt $\rightleftarrows$ grafit átalakulás.

*

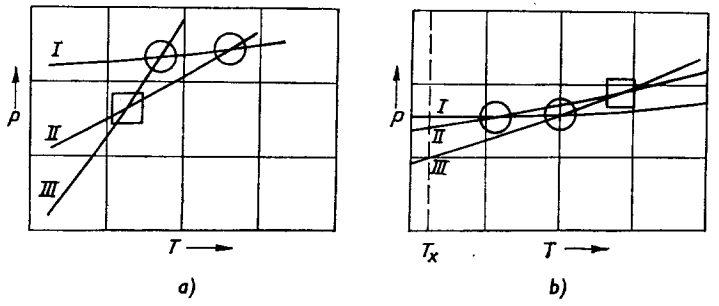
A fentebb mondottakat áttekintve, nem nehéz felismerni, hogy ez a csoportosítás lényegében magában foglalja a polimorf átalakulások egy másik, szokásos csoportosítását is, amely szerint *enantiotrop* és *monotrop átalakulás*t különböztetünk meg attól függően, hogy a módosulatok között az átalakulás megfordítható-e vagy sem. Általában enantiotrop az átalakulás, ha a módosulatok között kevés a szerkezeti eltérés és érvényesek az 1. csoporttal kapcsolatban mondottak, míg a 2. és 3. csoportba sorolható átalakulások monotrop átalakulások.

Ha polimorf anyagok különböző módosulatai *gőznyomásgörbé*jének lefutását vizsgáljuk, úgy az alábbiakat állapíthatjuk meg:

A polimorf anyag mindegyik módosulatának adott hőmérsékleten bizonyos gőznyomása van. Az olvadáspontban és az átváltozási pontban egyensúly van a szilárd és az olvadékfázis, illetve a két szilárd fázis (módosulat) között, ekkor a két fázis gőznyomása azonos, és a gőznyomásgörbék ebben a pontban metszik egymást. A *213/a ábrán* I. az olvadékfázis gőznyomásgörbéje, II. az egyik, III. pedig a másik módosulaté. A körrel jelzett metszéspontok (a szilárd módosulatok gőznyomásgörbéinek metszéspontjai az olvadékfázis gőznyomásgörbéjével) az adott anyagok olvadáspontját, a négyzettel jelölt pontok (a módosulatok gőznyomásgörbéinek metszéspontja egymással) a két szilárd módosulat közötti átváltozási pontot jelentik.

Mint a *213/a ábrán* látható, a módosulatok közötti átalakulási pont az olvadáspont alá esik, alacsonyabb hőmérsékleten a III. módosulat a stabilisabb, ennek kisebb a gőznyomása, míg az átváltozási pont feletti, magasabb hőmérsékleten már a II. módosulat a stabilis, ezen a hőmérsékleten már ennek alacsonyabb a gőznyomása. Az átalakulás *enantiotrop*.

Más a helyzet a *monotrop* átalakulás esetén, mint azt a *213/b ábra* szemlélteti. A II. és III. módosulatok közül az anyag olvadáspontja alatti hőmérsékleten a III. módosulat a stabilis, mivel ennek a gőznyomása alacsonyabb. Ez a stabilis



213. ábra. Polimorf anyagok gőznyomásgörbéi:
a) enantiotrop polimorf anyag, *b)* monotrop polimorf anyag

módosulat nem alakulhat át a másik módosulattá, mert az átváltozási pont az olvadáspont felett van, a kristályrács tehát már az átalakulás előtt megsemmisül. Ha most T_x hőmérsékleten a túlhűtött I olvadékfázis kristályosodása megindul, nem a stabilis (T_x hőmérsékleten a legalacsonyabb gőznyomású) III módosulat fog kiválni, hanem az *Ostwald*-féle lépcsőszabály értelmében először a kevésbé stabilis formát jelentő II módosulat, melynek gőznyomása az I és III fázisok gőznyomása közé esik. Ha most a II ⟶ III átalakulás sebessége számottevő, úgy azonnal a stabilis III módosulat áll elő, míg ha az átalakulás sebessége igen kicsiny, úgy lehűléskor a II módosulat metastabilis állapotban igen hosszú ideig megmarad.

Monotrop polimorf anyag módosulatai egymás mellett meglehetősen széles nyomás- és hőmérséklethatárok között létezhetnek (pl. a grafit és gyémánt, a pirit és markazit, a kalcit és aragonit, a szfalerit és wurtzit), míg enantiotrop polimorf anyagok módosulatai közül mindig csak az adott hőmérséklet- és nyomásviszonyok között stabilis szerepelhet, a módosulatok egymás mellett egyensúlyban csak az átváltozási pontban lehetnek.

11. IZOMORFIA

MITSCHERLICH 1819-ben a KH_2PO_4 és a KH_2AsO_4 kristálygeometriai hasonlóságát tanulmányozva bevezette az izomorfia fogalmát. Eszerint kémiailag különböző anyagok is azonos vagy igen hasonló külső alakban jelenhetnek meg.

Az említett klasszikus példán összehasonlítjuk a két anyag szerkezetének néhány kristálygeometriai, illetve néhány fizikai állandóját (28. táblázat).

28. táblázat

	KH_2PO_4	KH_2AsO_4
Kristályosztály	D_{2d}	D_{2d}
Tengelyarány	1 : 0,939	1 : 0,938
$(101)/(10\bar{1})$ ∢	93°36′	93°38,5′
(101)/(011) ∢	57°58′	57°52′
Sűrűség	2,34	2,88
$n_{D_{Na}}$	1,509	1,567

Látható, hogy a két „izomorf" anyag csupán morfológiailag hasonló, de ez nem jelenti egyben olyan fizikai állandók egyezését is, amelyek a rács alkotóelemeinek tömegétől (atomsúlyától) függnek. Szellemesen mondja HILLER, hogy a kristály méri alkotóelemei térfogatigényét, de nem mérlegeli azok súlyát.

A *Mitscherlich*-féle felfogás szerint izomorfoknak tekintették azokat az anyagokat, amelyekben a képlet analógiája mellett az egymást helyettesítő alkotórészek vegyértéke is azonos *(vegyértékizomorfia)*. Az elegykristályképzést ez a szemléletmód az izomorfia következményének tartotta.

Különböző kristályrendszerekben több olyan „izomorf" sor ismeretes, amelyekben a *Mitscherlich*-féle feltételek érvényesülnek.

A szabályos holoéderes osztályban:

alabandin	MnS
galenit	PbS
altait	PbTe
clausthalit	PbSe

A ditrigonális szkalenoéderes osztályban:

magnezit	$MgCO_3$
smithsonit	$ZnCO_3$
sziderit	$FeCO_3$
rodokrozit	$MnCO_3$
kalcit	$CaCO_3$

A rombos dipiramisos osztályban:

aragonit	$CaCO_3$
stroncianit	$SrCO_3$
witherit	$BaCO_3$
cerusszit	$PbCO_3$

A további vizsgálatok során azonban egyre több olyan „izomorf" ásványpárra mutattak rá, amelyek között fennáll ugyan az alaki hasonlóság, de a *Mitscherlich*-féle feltételeknek nem felelnek meg, mert vagy az egymást helyettesítő alkotórészek vegyértéke nem egyezik, mint pl. a monacit ($CePO_4$) és a krokoit ($PbCrO_4$) ill. a xenotim (YPO_4) és a cirkon ($ZrSiO_4$) esetében, de a képlet analógiája fennáll, vagy pedig az utóbbi feltétel sem áll fenn, holott a két vegyület tökéletesen elegyedik, hézagmentes elegykristálysort alkot.

A finomabb szerkezetvizsgálatok megindulásáig általában izomorfoknak tekintették azokat a kristályokat, amelyeknek a kristályformája többé-kevésbé egyező szögekkel azonos vagy legalábbis közel hasonló, a kémiai összetétele analóg, s amelyek egymással korlátlanul (vagy esetleg csak bizonyos határok között) elegykristályt képeznek. Az izomorfia fő kritériuma tehát a külső alaki hasonlóság *és* az elegykristályképzés volt.

A kristályszerkezeti kutatások előrehaladása, elsősorban GOLDSCHMIDT alapvető tanulmányai megerősítették azt a felfogást, hogy a különböző szerkezetek felépítésében nem az alkotóelemek kémiai sajátságainak van döntő szerepe, hanem azok méreteinek, térigényének és polarizációs sajátságainak. Elegykristályképzés szempontjából nem a kémiai összetétel analógiája vagy a kristály lapszögeinek egyezése a döntő, hanem az egyes alkotóelemek méretei és polarizációs sajátságai mellett főként a rácsméretek, a rács alkotóelemeinek száma és elrendeződése.

E felismeréseknek megfelelően a külső alaki hasonlóság helyett inkább a szerkezeti egyezés lett az izomorfia alapja, de még változatlanul hozzákapcsolták ehhez az elegykristályképzést is mint az izomorfia másik kritériumát.

A további kutatások eredményeként 1943-tól az izomorfia fogalma újabb változáson ment át, melynek lényege, hogy elválasztották a kristálygeometriai hasonlóság kérdését az elegykristályképzéstől, azon megfontolás alapján, hogy az azonos rácstípus, azonos kristályszerkezet nem minden esetben kapcsolódik elegykristályképzéssel, és fordítva: elegykristályt különböző rácstípusú anyagok is képezhetnek egymással. Így a továbbiakban az izomorfia szó mint önálló fogalom nem használatos, e helyett inkább izomorf vonatkozásokról beszélhetünk, azaz egyrészt a *kristályszerkezeti hasonlóság (típia)* különböző fokozatairól, másrészt az *elegyedés*ről mint egymástól elválasztandó, egymástól független jelenségekről.

Az izomorfiával kapcsolatban kell említést tennünk a *morfotrópia* jelenségéről is. Ha a karbonátok trigonális sorozatában a kation méretét vizsgáljuk, azt tapasztaljuk, hogy az azonos méretű CO_3^{2-}-anion mellett a rácsba belépő kation mérete bizonyos határig változhat az adott rácsszerkezetben. Más szóval: a trigonális kalcit rácstípus a rádiuszhányados meghatározott mértékű változásáig stabilis: a különböző kationú karbonátok kalcitrácsban kristályosodnak. Ha azonban a rádiuszhányados (a kation méretnövekedésével) túllépi a rácstípus stabilitási határát, új rácstípus, éspedig az aragonit-típus lép fel. A rácstípusnak ezt a változását nevezzük *morfotrópiá*nak. (L. a 29. táblázat.)

29. táblázat

Vegyület	Kation-rádiusz	Vegyület	Kation-rádiusz	Rácstípus, koord. szám
$MgCO_3$	0,78			kalcit-típus koord. sz.: 6 trigonális
$FeCO_3$	0,83			
$ZnCO_3$	0,83			
$MnCO_3$	0,91	$LiNO_3$	0,78	
$CdCO_3$	1,03	$NaNO_3$	0,98	
$CaCO_3$	1,06	KNO_3	1,33	
$CaCO_3$	1,06	KNO_3	1,33	aragonit-típus koord. sz.: 9 rombos
$SrCO_3$	1,27	—	—	
$PbCO_3$	1,32	—	—	
$BaCO_3$	1,43	—	—	

A karbonátok trigonális és rombos sorozata határán a dimorf $CaCO_3$ áll, mely egyaránt képes a kalcit, ill. az aragonit típusú rács felépítésére. A nitrátok sorozatában a két rácstípus határán a KNO_3 áll, mely tehát ugyancsak polimorf anyag. A rombos aragonitrácsú KNO_3 128 C°-on alakul át a magas hőmérsékleten stabilis trigonális kalcittípusú módosulatba. Ez az átalakulás enantiotrop, míg az aragonit $\xrightarrow{400\ C^\circ}$ kalcit polimorf átalakulás monotrop.

A 29. táblázatban felsorolt trigonális izomorf karbonátsorozat befejező-, illetve a rombos izomorf karbonátsorozat kezdőtagja tehát egyazon vegyület, amely az egyik, ill. a másik rácstípusban is kristályosodik, ami a polimorfia alapja. Ha egy polimorf anyag két izomorf sorozathoz tartozik, az *izodimorfia* jelensége áll fenn.

α) KRISTÁLYSZERKEZETI HASONLÓSÁG
(típia)

A kristályszerkezetek közötti egyezés mértékétől függően beszélhetünk a szerkezetek azonosságáról, hasonlóságáról, illetve különbözőségéről, azaz ezeknek a fokozatoknak megfelelően *izotípiá*ról, *homöotípiá*ról, illetve *heterotípiá*ról.

LAVES szerint *A* és *B* kristály *izotíp* akkor, ha

a) *A* és *B* kristály tércsoportja azonos,

b) minden, atomokkal vagy ionokkal megterhelt *A* rácskomplexumnak *azonos erősen* megterhelt *B* rácskomplexum felel meg,

c) a tengelyarányok és az *A* és *B* rácskomplexumok speciális rácsparaméterei megegyeznek, illetve legfeljebb csak minimális mértékben különböznek.

Izotíp szerkezetek pl.:

NaCl-típusúak: NaCl, NaBr, KCl, MgO, PbS.

CaF_2-típusúak: CaF_2, SrF_2, $SrCl_2$, $SiMg_2$.

Amint a felsorolt néhány példából is látható, az azonos szerkezeti típushoz tartozás szempontjából az ionok tényleges méretének, töltésének különösebb szerepe nincs, de *azonos rácstípusúak lehetnek* különböző vegyületek, ha a vegyületben szereplő ionok *rádiuszhányados*a az adott szerkezettípus stabilitási határain belül van, és a különböző izotíp vegyületeken belül az építőelemek *polarizációs sajátságai* azonosak vagy legalább hasonlók. Azonos vagy hasonló típusúak lehetnek kovalens kötésű atomrácsok, ha pl. a *Grimm—Sommerfeld*-szabálynak megfelelnek.

Amennyiben az izotípia felsorolt három feltétele közül valamelyik is nem teljesül, *homöotípiá*ról beszélünk. Pl. Nem teljesül az izotípia 3. feltétele, a Mg—Zn, ill. a Mg—Cd párok esetében. Bár a Mg, Cd, Zn rácsa a szoros hexagonális illeszkedésnek felel meg, azonban a Zn és a Cd tengelyaránya a Mg-étól oly mértékben eltérő, hogy izotípiáról már nem lehet szó.

Nem teljesül az izotípia 2. feltétele a SiO_2 és az $AlAsO_4$ esetében, bár a tetraéderek elrendeződése mindkét szerkezetben azonos, azonban a SiO_2-ban az oxigéntetraéderek középpontjában Si-atom foglal helyet, míg az $AlAsO_4$-ban a tetraéderek 50%-ának középpontjában Al, 50%-ában pedig As helyezkedik el.

Hasonlóan csak homöotípiáról lehet szó a kalcit és a dolomit esetében is. A kalcit tércsoportja $D_{3d}^6 - R\bar{3}c$, míg a dolomit tércsoportja $C_{3i}^2 - R\bar{3}$. A dolomitrács hasonlóan felépített, mint a kalcitrács, azzal a különbséggel, hogy a Ca és Mg a (0001)-gyel párhuzamos síkokban váltakozva elrendezett, így a kalcitéénál csökkentebb szimmetriájú.

Homöotíp a gyémánt és a szfalerit is, a gyémántrácsban, illetve a szfaleritrácsban az alkotóelemek geometriai elrendeződése megegyezik ugyan, de a szfaleritrács szimmetriája alacsonyabb.

Ugyancsak homöotípek az α-kvarc és a β-kvarc, mert bár a tetraéderek összefüggése mindkettőben lényegében ugyanaz, de a Si—O—Si kötésirányok a hexagonális kvarcban egyenesek, míg a trigonális kvarcban szöget zárnak be, ennek következtében ez utóbbiban csökkentebb a szimmetria.

Homöotípiáról beszélünk olyan esetekben is, mikor a két szerkezetben a koordinációs szám azonos és a központi atom közvetlen környezete is egyenlő, de a távolabbi koordináció már különbözik, mint pl. a szfalerit- és a wurtzitrács esetében.

Végül, ha a szerkezeti különbségek olyan mértékűek, hogy sem izotípiáról, sem homöotípiáról nem lehet szó, a két szerkezetet *heterotíp*nek mondjuk. Ugyanekkor azonban, mint a későbbiekben még utalunk rá, heterotíp kristályok között is lehetséges elegyedés.

β) ELEGYKRISTÁLYKÉPZÉS

Míg az azonos típusú szerkezetek felépítése szempontjából a rádiuszhányadosnak van lényeges szerepe, addig az elegykristályképződés — a polarizációs sajátságok egyezésének feltétele mellett — főként *az ionok, atomok tényleges*

nagyságával van összefüggésben. Így pl. a kősó is, és a galenit is kősó-típusú, izotíp szerkezet, az alkotóelemek rádiuszhányadosa vegyületenként megfelel a NaCl-típusnak, de elegykristályt már nem képezhetnek egymással, egyrészt mert nem egyenlők az atomméretek, másrészt mert a kősórács és a galenitrács kötésjellege nem azonos.

Összefoglalóan az *elegykristályképződés feltételei* a következők:

1. építőelemeik azonos vagy bizonyos határon belül hasonló nagyságúak,

2. az elegykristályt képező anyagok alkotóelemei közötti kötésjelleg azonos,

3. *a)* a két anyag azonos szerkezeti típusú (izotíp). Ilyen esetben beszélünk *izomorf elegyedés*ről;

b) a két anyag hasonló szerkezetű (homöotíp). Ilyen esetekben *homöomorf elegyedés*ről van szó;

c) a két anyag különböző szerkezeti típushoz tartozik ugyan *(heterotíp)*, de a két szerkezetben pl. az anionilleszkedés azonos, vagy a két rács energetikailag csak igen kevéssé tér el egymástól *(heteromorf elegyedés)*.

Akár izomorf, akár homöomorf vagy heteromorf elegyedés áll fenn, az elegykristályképzés mértéke változó: lehet tökéletes, jó vagy rossz.

Az elegykristályképzés főbb típusai WINKLER, ill. LAVES nyomán az alábbiakban foglalhatók össze:

1. *Elegykristályképzés egyszerű helyettesítéssel.* — Az *A* kristály anionjait vagy kationjait a *B* kristály azonos mennyiségű anionja vagy kationja helyettesíti. Az egymást helyettesítő alkotórészek méreteinek egyezniük kell; minél nagyobb az eltérés a méretekben, annál korlátozottabb az elegyedés. Az eltérés felső határa kb. 15%.

Az egymást helyettesítő alkotórészek méretegyezésének fontosságát az elegyedés szempontjából jól mutatja a 30. táblázat, amelyben izotíp vegyületek szerepelnek ugyan, de az ionméretek különbségének növekedésével az elegyedési lehetőség csökken, illetve megszűnik, amint a méretkülönbség túllépte a megengedett határt.

30. táblázat

Izotíp vegyületpárok	Ionméret-különbség	Elegyedés mértéke
Ag—Au	0%	tökéletes
KCl—KBr	8	tökéletes
NaCl—AgCl	15	tökéletes
KCl—KI	22	korlátozott
NaCl—KCl	36	csak 400° feletti hőmérsékleten tökéletes, közönséges hőfokon elegyedés nincs.
LiCl—KCl	70	nem elegyedik

Az olivinsorozatban vagy a spinellsorozatban a két szélső tag tökéletes, korlátlan elegykristályt alkot, mivel a Fe és a Mg ionrádiusza közti különbség mindössze 6%. Hasonlóan korlátlan izomorf elegyedés lehetséges a ferberit ($MnWO_4$) és a hübnerit ($FeWO_4$) között a Fe és Mn ionrádiuszok közelálló volta miatt. Mint láttuk, az egyszerű helyettesítésnél nemcsak a rádiuszok, hanem a helyet cserélő ionok töltése is egyezik.

2. *Elegykristályképzés kapcsolt helyettesítéssel.* — Az előző esettel egyező abban, hogy az azonos értékű rácspontok itt is teljesen betöltöttek, viszont az egymást helyettesítő alkotórészek töltése nem egyezik. Ennek következtében ez a helyettesítés további helyettesítéssel is kapcsolódik, amely biztosítja az össztöltés változatlan megmaradását, az elektroneutralitást. Legjobb példa erre az albit ($NaAlSi_3O_8$) és az anortit ($CaAl_2Si_2O_8$) elegyedése: amilyen mértékben helyettesíti a Na^+-t a Ca^{2+}-, olyan mértékben helyettesíti a Si^{4+}-t az Al^{3+}-ion. Ez az ún. kapcsolt helyettesítés különösen gyakori a közönséges kőzetképző szilikátokban. Gyakoribb helyettesítések az említetten kívül pl.: a LiAl — MgMg, BaAl — KSi, CaTi — NaNb, CaAl — NaTi, Al(OH) — SiO.

3. *Elegykristályképzés addíciós helyettesítéssel.* — Az addíciós helyettesítéssel járó elegykristály-képződésre általánosságban jellemző, hogy az elegykristályban több az azonos értékű betöltött ponthelyzet, mint volt a tiszta fázisban.

Az elegykristály-képződés e típusával csak homöotíp vagy heterotíp kristályok között találkozhatunk.

a) Homöotíp kristályok közötti addíciós elegykristályképzésre példaként szolgálhat a γ-Al_2O_3 és a $MgAl_2O_4$, melyek tökéletesen elegyednek.

Mindkét rács szabályos szoros oxigénilleszkedésként fogható fel, melynek tetraéderes és oktaéderes hézagaiban foglalnak helyet a kationok. A spinellnél (elemi cellánként 8 molekula) 8 tetraéderes pozíciót Mg foglal el, 16 oktaéderes pozíciót pedig Al. A γ-Al_2O_3-szerkezetben ez a 24 hézag nincs tökéletesen betöltve, csak 21 1/3, amelyekben az Al statisztikusan oszlik el. Az elegykristályképződés a γ-Al_2O_3 irányából kiindulva úgy fogható fel, hogy a tetraéderes pozíciókban helyet foglaló Al-ot Mg helyettesíti, viszont ez a helyettesítés töltéskülönbséget eredményez, így a γ-Al_2O_3-szerkezetben az Al által be nem töltött, még üres tetraéderes pozícióba is Mg lép be, s ennek eredményeként az elegykristályban az azonos értékű betöltött ponthelyzetek száma nagyobb lesz, mint volt a tiszta γ-Al_2O_3-kristályban.

*b) Heterotíp kristályok közötti elegykristályképzés*re példa a $CdCl_2$-rétegrács típusú $MgCl_2$ és a NaCl-típusú LiCl közötti elegykristályképzés. Heterotíp voltuk ellenére mindkét szerkezetben a Cl^--ionok szabályos szoros illeszkedésűek. A LiCl-ban az anionváz valamennyi oktaéderes pozíciójában Li foglal helyet, míg a $MgCl_2$-ban ezeknek a rácspontoknak csak a felét foglalja el Mg. Az elegyedés a $MgCl_2$-ból kiindulva úgy fogható fel, hogy a Mg-ot oktaéderes pozícióban Li helyettesíti, de ugyanekkor az elektroneutralitás fenntartása érdekében egy-egy további Li-ion lép be a $MgCl_2$-szerkezet üresen maradt oktaéderes pozíciói-

ba is. Eredmény: az elegykristályban azonos értékű ponthelyzetek vannak betöltve, de nagyobb számban, mint a tiszta fázisban.

Hasonló az elegykristályképzés a CaF_2 és az YF_3 között is.

4. *Elegykristályképzés szubtrakciós helyettesítéssel.* — Az elegykristályképzésnek ez az esete általánosságban úgy jellemezhető, hogy a helyettesítés itt is azonos értékű rácspontokban történik, azonban az elegykristályban kevesebb a betöltött, azonos értékű ponthelyzetek száma, mint volt a tiszta fázisban.

Példaként ismét a $MgCl_2$—LiCl-pár hozható fel, de most a LiCl oldaláról vizsgálva az elegyedést. A LiCl-ban minden oktaéderes pozíció Li-mal volt betöltve. Elegyedéskor Mg lép a Li helyébe, de — az elektroneutralitás fenntartása céljából — ennek arányában egy-egy további Li-ionnak kell az oktaéderes helyéből kilépnie. Az elegykristályban így kevesebb oktaéderes pozíció lesz betöltve részben Mg-, részben Li-ionokkal, mint a tiszta LiCl-fázisban volt.

5. *Elegykristályképzés divíziós helyettesítéssel.* — Az elegykristályképzés eddigi típusaiban a helyettesítés azonos értékű rácspontokban történt. A divíziós helyettesítésre jellemző, hogy a helyettesítő és a helyettesített ionok a szerkezetben nem azonos értékű rácspontokat foglalnak el.

Az AgCl és a CuBr heterotíp kristályok, szerkezetükben közös az anionok szabályos szoros illeszkedése. Az AgCl kősó-típusú a CuBr szfalerit-típusú. Elegykristályképződés esetén az AgCl-ból indulva ki a Cu a NaCl-típusú AgCl-rács tetraéderes pozícióit foglalja el (és nem az oktaédereseket, amelyekben Ag-ionok foglalnak helyet), de ugyanekkor ezzel egyenértékű Ag-ionnak kell az általa elfoglalt oktaéderes pozíciókból kilépnie; így az oktaéderes pozíciók egy része betöltetlen marad, de betöltetlen marad a tetraéderes pozíciók jelentős része is. Minél több Cu lép be a rácsba, annál több Ag-ionnak kell kilépnie, annál több oktaéderes pozíció marad üresen, növekszik a hibahelyek száma, ami viszont megkönnyíti az Ag-ionok vándorlását a rácson át. Ezzel magyarázható az a tény, hogy az AgCl—CuBr elektromos vezetőképessége a CuBr mennyiségével növekszik.

γ) DIADOCHIA

Az elegykristályképzés feltételei között már említettük, hogy az egymást helyettesítő építőelemek: atomok, ionok rádiuszértékének és polarizációs sajátságainak egyezniük kell, illetve egymástól csak megadott határokon belül térhetnek el. NIGGLI, illetve STRUNZ után *diadochok*nak mondjuk azokat az atomokat, ionokat, amelyek egymást különböző ásványaik rácsában helyettesíteni tudják. A diadochia, azaz a kölcsönös helyettesíthetőség különböző fokú lehet: tökéletes vagy korlátozott.

Korlátlanul helyettesíthetik egymást különböző kristályrácsokban pl. a Fe^{2+}— Mg^{2+}; Fe^{2+}— Mn^{2+}; Ni^{2+}— Mg^{2+} ionpárok. Ezzel szemben pl. a Be^{2+} nem helyettesítheti a kémiailag hozzá közelálló Mg^{2+}-iont, mert ionrádiusza

csaknem a fele a Mg^{2+} rádiuszának, így a méretkülönbség jelentősen meghaladja a megengedett 15% eltérést. Ugyanekkor a kémiai rokonság hiánya ellenére diadochiáról lehet szó az Pb^{2+} (1,27 Å) és a Sr^{2+} (1,32 Å) vagy az Pb^{2+} és a K^{+} (1,33 Å) viszonylatában, vagy a Rb^{+} (1,48 Å) és Tl^{+} (1,44 Å) között.

Az ionméreteken kívül befolyással van a diadochiára a hőmérséklet. A hőmérséklet növekedésével helyettesíthetik egymást olyan ionok is, amelyek alacsonyabb hőmérsékleten — éppen ionméreteik eltérő volta miatt — nem diadochok. Például a Na^{+} (0,96 Å) és a K^{+} (1,33 Å) közönséges hőmérsékleten nem helyettesítik egymást, de nagyobb hőmérsékleten lehetséges a helyettesítés, albit ($NaAlSi_3O_8$) és ortoklász ($KAlSi_3O_8$) vagy NaCl és KCl magasabb hőmérsékleten elegyednek, és ezen a magasabb hőmérsékleten képződött elegykristályban a Na^{+} és a K^{+} helyettesítik egymást a rácsban. A hőmérséklet csökkenésével azonban korlátozódik, ill. megszűnik a diadochia a két ion között, pontosabban: csökken a szerkezet toleranciája, bekövetkezik az elegykristály elkülönülése két fázisra.

GOLDSCHMIDT szerint a diadochiára az ionizációs potenciálnak is befolyása van; a tökéletes diadochia megkívánja, hogy az egymást helyettesítő elemek ionizációs potenciál-értékei is egymáshoz közelállók legyenek. Az egyezés néhány közismerten diadoch ionpár esetében valóban igen jó, amint azt a 31. táblázat néhány adata is szemlélteti.

31. táblázat

Ion	Ionizációs potenciál, eV	Ion	Ionizációs potenciál, eV
Si^{4+}	44,89	Ge^{4+}	45,5
Al^{3+}	28,31	Ga^{3+}	30,6
Fe^{2+}	16,16	Co^{2+}	17,3
Mg^{2+}	14,96	Fe^{2+}	16,16
K^{+}	4,339	Rb^{+}	4,176

Az ionrádiuszok, valamint a vegyértékek egyezése ellenére is korlátozottabb a diadochia, ha a külső elektronhéj szerkezetében lényeges különbségek vannak. Így pl. az Al^{3+}-, Ga^{3+}-, Sc^{3+}-, Ti^{3+}-, V^{3+}-, Cr^{3+}-, Fe^{3+}-ionok méretei közelállók, azonban mégis csak az első három ion helyettesítheti egymást jelentősebben, míg ezek a sorozat többi tagjait csak kisebb mértékben és ritkábban helyettesíthetik. Az első három ionnak komplett külső elektronhéja van, míg a felsorolt többi ionnak nem.

Két elem diadochiája nem jelenti azt, hogy az bármely vegyületük rácsában egyforma mértékben fennáll, másrészt nem jelenti, hogy a helyettesíthetőség minden esetben kölcsönös.

Ha két elem diadochiája adott vegyület rácsában teljes, az ásvány képletében a két elem vegyjelét zárójelbe tesszük, pl. $(Fe,Mn)WO_4$ wolframit, $(Fe,Mg)_2SiO_4$ olivin stb.

GOLDSCHMIDT után az *elemrejtés*nek három fő típusa különböztethető meg:

1. Szoros értelemben vett elemrejtés vagy *álcázás* az a jelenség, mikor a helyettesítő és helyettesített elemek rádiusza és vegyértéke is egyezik, pl. Zr^{4+} — Hf^{4+}; Al^{3+} — Ga^{3+}; Si^{4+} — Ge^{4+}-.

2. Az *elembefogás* abban különbözik az álcázástól, hogy bár az ionok méretei egyeznek, a helyettesítő elem vegyértéke nagyobb, mint a helyettesítetté. Így pl. a K^{+}-iont a káliföldpátban Pb^{2+}-, a biotitban Sr^{2+}- vagy Ba^{2+}-ion, illetőleg a Ca^{2+}-iont az ittrofluoritban Y^{4+}-ion helyettesítheti.

3. *Bebocsátás*ról beszélünk, ha azonos rádiusz mellett a helyettesítő elem kisebb vegyértékű, mint a helyettesített, pl. ha az O^{2+}-t F^{-} helyettesíti, vagy pl. a Li^{+} eltérő rádiusza miatt nem alkálifémet, hanem Mg^{2+}-t helyettesít.

Megjegyzendő, hogy az elembefogás és a -bebocsátás esetében — a példaként említettekben is — általánosságban az elektroneutralitás fenntartása érdekében további helyettesítés is végbemegy, amiről már az elegykristályképzéssel kapcsolatban említést tettünk.

12. IDEÁLIS ÉS REÁLIS KRISTÁLYOK, RÁCSHIBÁK

A kristály definíciója szerint homogén diszkontinuum. Ennek értelmében egyrészt a legkisebb részlet felépítése mindig ugyanaz, bármely részéből származzék is a térrácsnak, másrészt a rácspontok elrendeződése a 230 tércsoport egyike szimmetriájának felel meg, és minden ekvivalens rácspont teljesen, éspedig azonos fajta atommal betöltött. A definíciónak megfelelő elrendeződés jelentené az ideális állapotot, a kristályok azonban több-kevesebb eltérést mutatnak ettől. A *reális kristályok* rácsában különböző méretű és jellegű rácshibák észlelhetők, amelyek bizonyos sajátságaikra lényeges kihatással vannak.

KLEBER a rácshibákat méreteik szerint az alábbi módon osztályozza:

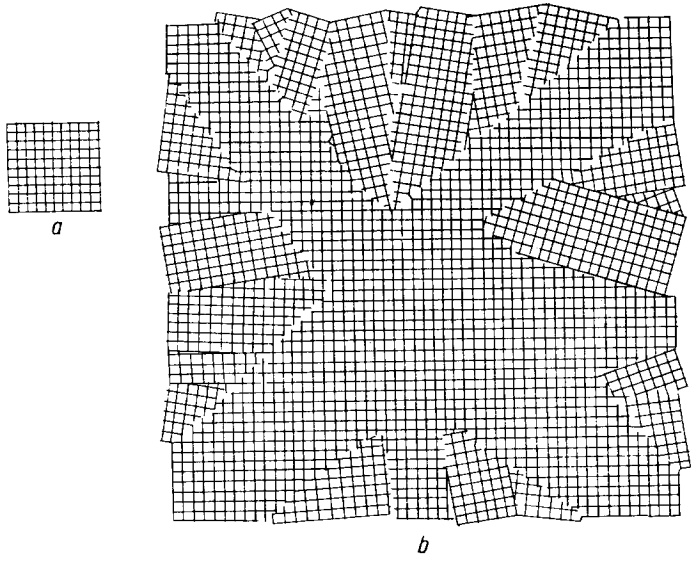
A) Makroszkópos hibák azok, amelyek lineáris méretei kb. 10^{-3} cm nagyságrendűek. Ilyenek pl. a repedések, hasadások, betelepült idegen anyagok stb.

B) Mikroszkópos hibák méretei 10^{-5}—10^{-3} cm közé esnek, és alkalmanként mikroszkópos vizsgálattal felismerhetők.

C) Szubmikroszkópos hibák, amelyek méretei 10^{-5} cm alattiak. Ezen belül további csoportosítást eszközöl:

a) Ultramikroszkópos hibák $4 \cdot 10^{-7}$—10^{-5} cm közöttiek, mint pl. a *mozaikszerkezet*, amikor a kristály önmagában ugyan ideálisan elrendezett rácsrészekből épül fel, de ezek csekély szögeltéréssel illeszkednek egymáshoz. *(214. ábra.)*

Érthető, hogy a mozaikszerkezet fellépése jelentős hatással van pl. a kristály mechanikai sajátságaira.



214. ábra. Mozaikszerkezet: *a)* ideális elrendeződésű részlet, *b)* mozaikszerkezet. A kis négyzetek élhossza Å nagyságrendű

b) Amikroszkópos hibák, méretei 10^{-7}—$4 \cdot 10^{-7}$ cm közöttiek.

c) Atomi méretű hibák, amilyenek az üres rácspontok *(Schottky*-féle hibák) vagy az intersticiálisan beépült atomok *(Frenkel*-féle hibák).

Számos más csoportosításmódja is lehetséges a rácshibáknak. Így pl. SMEKAL mechanikai, ill. geometriai és kémiai rácshibák között tesz különbséget. Kémiai rácshibát idegen atomok beépülése okozhat, melyek eltérő méretek vagy eltérő kötőerők miatt inhomogenitást jelentenek a rácsban. Mechanikai hibák pl. a hézagok, mozaikszerkezetek, diszlokációk stb.

CORRENS szerint történő fogalmazásban különbséget tehetünk a rácsban az atomoknak, ionoknak, molekuláknak statisztikusan az egész kristályra kiterjedő rendezetlenségéből származó hibák és az olyan rácshibák között, amelyek abból adódnak, hogy a kristályban nem valamennyi elemi cella rendeződik el párhuzamosan, hanem kisebb vagy nagyobb, látható vagy esetleg csak szubmikroszkópos részletek egymáshoz csekély szöggel hajlanak (mozaikszerkezet).

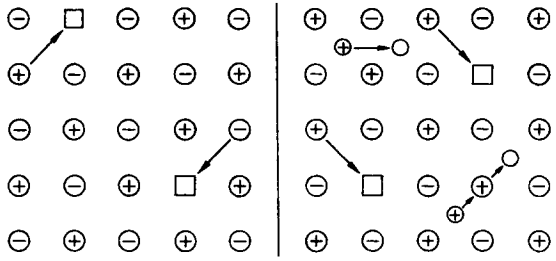
Atomoknak, ionoknak a rács egészére kiterjedő rendezetlenségéből származó rácshibákra példák a különböző elegykristályok, amelyek előzőleg már tárgyalt típusaiban különböző módon áll elő a rácshibát jelentő rendezetlenség. Így szubsztitúciós elegykristályoknál az ekvivalens rácspontok teljesen betöltöttek, de csak statisztikusan és különböző atomfajtákkal. Az addíciós és a szubtrakciós elegykristályokban statisztikusan nem tökéletes az azonos értékű rácspontok betöltése, és a divíziós elegykristályokban nem egyenlő értékű rácspontok statisztikusan tökéletlen betöltéséről van szó.

Ionok, atomok rendezetlenségéből származó fizikai rácshibát jelentenek a *Schottky*-, illetve *Frenkel-féle hibahelyek* is, amelyek az ideális kristályban egyébként helyhez rögzített alkotóelemek vándorlását teszik lehetővé, és így a diffúzió, ill. az elektromos vezetés alapjai.

Ha egyes atomok akkora energiára tesznek szert, hogy helyüket elhagyhatják — ami főleg a felület közelében valószínű —, úgy a rácsban üres hely marad vissza, *lyuk* képződik, melybe egy szomszédos atom beugorhat, s akkor ennek helye marad betöltetlenül; a lyuk tehát a rács belseje felé vándorolhat. Lyuk oly módon is képződhet, hogy egy rácselem — helyét elhagyva — a szomszédos rácselemek közötti térben helyezkedik el. Elhagyott helyén lyuk képződik, így a rácsban már kétféle hiba lesz: a lyuk és az intersticiális beékelődés. Az említett rácshibákat a *215. a) b) ábra* szemlélteti. Az ábrán a □ a lyukakat jelenti, a nagyobb, + ill. — jellel ellátott körök a kationok, ill. anionok által elfoglalt rácspontokat, a kisebb + jelű körök a beékelődéses hibahelyeket, az üres kis körök pedig a még lehetséges intersticiális pontokat, míg a nyilak a vándorlás irányát jelzik. A hőmérséklet növekedésével nagyobb lesz a hibahelyek száma, különösen az ionkristályok olvadáspontja közelében, ami az elektromos vezetőképesség növekedését eredményezi.

A rácshibákra vezethető vissza pl. a már előzőleg ismertetett CuAu- vagy Cu_3Au-elegykristály (statisztikus eloszlásból adódó rendezetlenségű) és a megfelelő összetételű, de rendezett intermetallikus fázis vezetőképességében, illetőleg keménységében észlelhető különbség. A fémeknél — az ionkristályokkal

ellentétben — a hőmérséklet-emelkedés szaporítja ugyan a hibahelyek számát, azonban a hibahelyeken az elektronok szóródása növeli az ellenállást, így a vezetőképesség csökken. A rendezett fázisok keménysége viszont kisebb, mint a rendezetlen elegykristályé.



215. ábra. a) Lyukak a rácsban SCHOTTKY és WAGNER után; *b)* Beékelődéses hibahely FRENKEL és WAGNER szerint

A nagyfontosságú, félvezető-sajátságok is a rácshibákkal vannak összefüggésben.

Főleg a mozaikszerkezettel és hasonló jellegű rácshibákkal értelmezhető például az a tény, hogy a reális kristályok az ideálissal szemben lényegesen kisebb szakítási szilárdságúak. NaCl-kristály szakítási szilárdsága ideális esetben a számítás alapján kb. 20 000 kg/cm² volna, a valóságban azonban lényegesen kisebb. Azonban, mint STRANSKI vizsgálatai mutatták, a kősókristály szakítási szilárdsága annál jobban megközelíti a rácsenergiából számított ideális értéket, minél kevesebb a rácshiba a szerkezetben. A vizsgálatok során új meg új réteget oldva le a vizsgált kristály felületéről, a keresztmetszetre vonatkoztatott szakítási szilárdság jelentősen növekedett. Így pl. 0,01 cm² keresztmetszetű kristályban a szakítási szilárdság még csak 200 kg/cm², 0,001 cm² keresztmetszet esetén kb. 1000 kg/cm², míg 10^{-5} cm² keresztmetszetű kristályon mérve 20 000 kg/cm² volt. Rendkívül vékony kristályokon tehát csaknem az ideális szakítási szilárdság adódott, utalva arra, hogy a kristály felépítése is megközelíti az ideális rendezettséget.

13. A KRISTÁLYOK NÖVEKEDÉSE

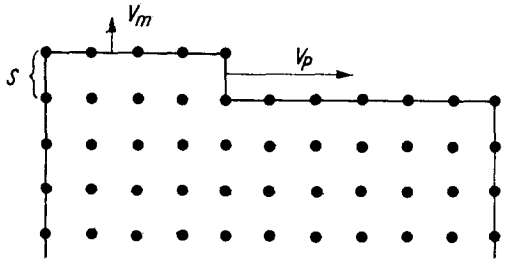
Tudjuk, hogy a kristályok anizotrópiája, valamint meghatározott külső alakja rendezett belső szerkezetükre vezethető vissza, ez azonban nem ad választ arra, hogy miért határolják a kristályt síklapok. Elképzelhető ugyanis, hogy a kristályt belső szerkezete ellenére is egyenetlen felületű lapok határolják, mint ahogy ez növekedési rendellenességek esetén gyakran elő is fordul a természetben.

Feleletet kell keresnünk arra a kérdésre is, hogy a geometriailag lehetséges lapok közül melyeknek a fellépése a legvalószínűbb, melyek azok a lapok, amelyek egy-egy ásványfaj kristályainak termetét megszabják.

A kristályalak kérdése szorosan összefügg a kristály növekedésének kérdésével; világos, hogy a növekedésben mutatkozó szabályszerűségek eredményezik a kész kristály szabályos alakját.

A kristályok növekedése általában úgy megy végbe, hogy környezetükből, mely lehet túltelített vagy túlhűtött gőz, oldat vagy olvadék, az anyag ionjai, atomjai kiválnak, kristálykezdeményt alkotnak, és a később kiváló anyagrészecskék ehhez csatlakozva építik tovább a megkezdett kristályrácsot.

Volmer ismerte fel, hogy lényeges különbség van a már megkezdett rácssíkot tovább építő, tehát a kristálylap felületével párhuzamos irányú növekedési sebesség (v_p) és az új rácssíkot kezdő, tehát a lap felületére merőleges irányú növekedési sebesség (v_m) között *(216. ábra)*.

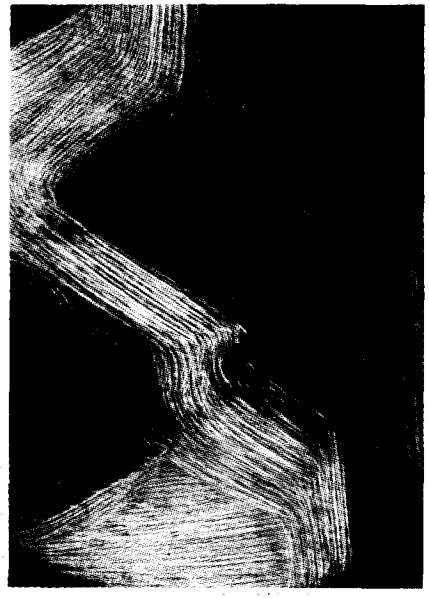


216. ábra. Fejlődésben levő felületi rácssík (s); a felülettel párhuzamos növekedési sebesség (v_p) jóval nagyobb, mint a felületre merőleges (v_m)

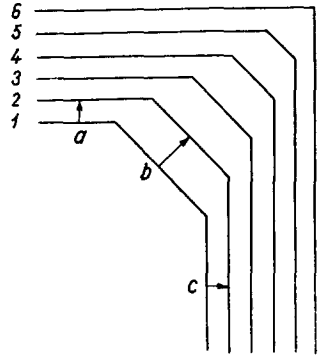
A lap felületére merőleges irányú növekedés (v_m) a felületnek a kristály középpontjától való eltávolodási sebessége, amit a másodpercenként képződő új rácssíkok száma szab meg. A megkezdett rácssík a felülettel párhuzamos irányban gyorsan növekszik, beborítja a befejezett rács felületét, majd rövid szünet áll be a növekedésben, mielőtt a befejezett rácssík felett egy újabb rácssík képződése megindulhat. A kristálylapok növekedése tehát rácssíkonként megy végbe, ennek következtében a rácssíkoknak (a síklapoknak) idejük van zavartalanul kifejlődni, elérni a kristálylap határát anélkül, hogy képződésük közben felületükön újabb rácssíkok képződése indulna meg.

Ha a felülettel párhuzamos és a felületre merőleges növekedési sebesség egyező volna, nem jöhetne létre sík felület, mert az újonnan keletkező rácssíkoknak nem volna idejük az egész lapfelületre zavartalanul kiterjedni, mivel a felületükön mind újabb és újabb rácssíkok keletkeznének, miáltal a felület, a kristály lapja, növekedése közben egyre szabálytalanabbá válnék.

A kristálylapoknak rácssíkonként való növekedése a legerősebb nagyítással sem észlelhető, mert az egyes rácssíkok egymástól való távolsága molekuláris nagyságrendű. Gyakran előfordul azonban, hogy rácssíkok tömegéből álló rétegsorok keletkeznek, és ezek szétterjednek a felületen, miközben vastagságuk nem változik *(217. ábra)*. Képzeljünk el egy növekedőfélben levő kristályt, melyen több különböző kristályformához tartozó lap



217. ábra. Hematitkristály zavart növekedésű bázislapja rétegsorokkal



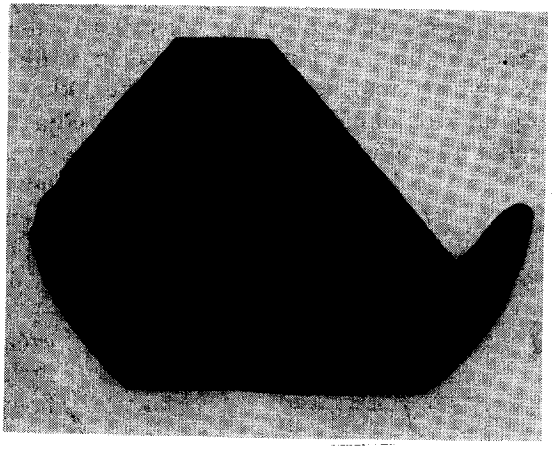
218. ábra. A gyorsabban növekedő *b* lap fokozatosan kisebbedik, majd teljesen eltűnik

fordul elő. Húzzunk minden lapra merőlegest a középpontból, ezek a lapnormálisok *(218. ábra)*. Egyenértékű lapok irányában, tehát kristálytanilag azonos irányokban a növekedési sebesség azonos, kristálytanilag különböző irányokban a növekedési sebesség eltérő. Míg tehát az előbbi esetben a lapnormálisok értéke azonos, utóbbi esetben különböző lesz.

Geometriai úton bebizonyítható, hogy a nagyobb lapnormálisú kristálylapok, amelyek tehát gyorsabban távolodnak a középponttól, idővel eltűnnek, és a kristályt, amennyiben ideje volt nyugodtan növekedni, mindig a legkisebb lapnormálisú, a középponttól leglassabban távolodó lapok fogják határolni *(219. ábra)*. Ezek viszont mindig a tömegpontokkal legsűrűbben terhelt síkok, a legegyszerűbb kristályformák lapjai.

VOLMER-hez hasonló eredményre jutott KOSSEL és STRANSKI (1928), akik energetikai alapon kísérelték meg megvilágítani a kristályok növekedését. Elméletüket arra a feltevésre építették, hogy lassú növekedéskor az egyes elemi folyamatok valószínűsége annál nagyobb, minél több energia válik szabaddá az illető folyamatban.

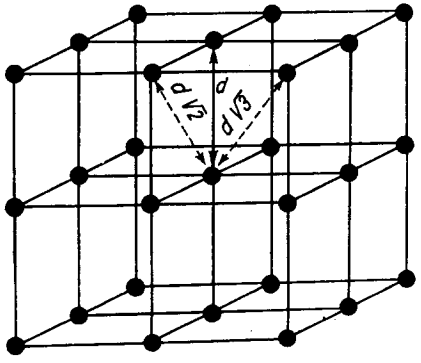
A kristályokban és ezek felületén helyet foglaló tömegrészecskéknek (atomok, ionok) bizonyos helyzeti energiájuk van, mely a kristályrácsba már beépült tömegrészecskék által kifejtett erőktől származik. A leváló részecskéknek viszont leválási energiája van, melyet a kristály alkotóelemei között működő erők minősége és nagysága, valamint a leváló részecske közvetlen szomszédságában levő tömegrészecskék száma szab meg.



219. ábra. Baritkristály belsejében realgárzárvány jelzi a növekedés közben eltűnt lapot

Nézzünk egy homöopoláros kristályt, ahol csak a távolsággal rohamosan csökkenő vonzóerők lépnek fel. A leválási energia viszonylagos nagyságáról aránylag tiszta képet kapunk, ha a leválni készülő atomhoz közeleső kristályrácsba már beépült szomszédos atomok számát vesszük tekintetbe. Minél több közeleső szomszédja van valamely atomnak a kristályrács ama helyén, ahova leválni készül, annál nagyobb a helyzeti energiája, ennek folytán a leválási energiája is az illető pontban.

Vizsgáljuk meg, hogy egy homöopoláros, kocka alakú kristály felületén hogyan alakulnak a leválási energiák. Mivel a vonzóerő a távolsággal rohamosan csökken, elég ha csak a legközelebbi szomszédos atomokat vesszük tekintetbe: ha a rácsállandó d, akkor a kockaél mentén a d, a felületi átló mentén a $d\sqrt{2}$ és a térátló mentén a $d\sqrt{3}$ távolságra levő szomszédokat.

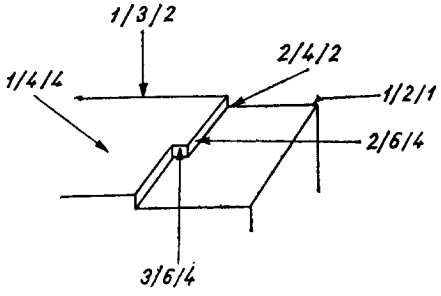


220. ábra. Szabályos rendszerbeli, homöopoláros kristály rácsának belsejében levő atom helyzeti energiája

A leválási energia nagyságát egyszerűen azzal jellemezhetjük, hogy sorra megadjuk a háromféle környező atom számát. A kristály belsejében levő atom helyzeti energiája eszerint a 6, 12, 8 számhármassal jellemezhető, vagyis 6 atom van d, 12 $d\sqrt{2}$ és 8 $d\sqrt{3}$ távolságra *(220. ábra)*.

Amikor a kristálylap befejezett, új rácssík lenne keletkezőben a hiánytalan, befejezett sík felett. Nézzük, hogy a kockalapnak mely pontján indul meg a következő rácssík fejlődése: a csúcson,

az élen vagy a lap felületének más pontján? Erre nézve KOSSEL—STRANSKI szerint a leválási energia nagysága a döntő. A csúcsokon a leválási energia, tehát a leválni készülő atom közvetlen szomszédainak száma 1, 2, 1; az élen 1, 3, 2; a lapfelület belsejében 1, 4, 4. Mivel az elmélet szerint a nagy leválási energiájú lépések a legvalószínűbbek, vagyis a kristály növekedése az energetikailag legkedvezőbb lépések útján történik, az új rácssíkot kezdő atom legvalószínűbben a lapfelület belsején válik le. Ha pedig egy atom új rácssíkot kezdve itt már leválott a felületre, akkor a közvetlen szomszédságban leváló újabb atomoknak már több a szomszédja, mint a felület bármely más pontján, tehát a leválási energia az új síkot kezdett atom közvetlen környezetében megnőtt, így e mellé újabb atomok telepszenek. Mivel a leválási energia az így fejlődő rácssík szélén a legnagyobb: 3, 6, 4, míg a kockalap más pontjain — mint láttuk — legfeljebb 1, 4, 4, ezért, amíg megkezdett rácssík van, lényegesen nagyobb a valószínűsége, hogy ez fejlődik tovább, mint hogy új rácssík fejlődése indul meg *(221. ábra)*. Az eredmény az, hogy a kristály felületével párhuzamosan fejlődő rácssík aránylag gyorsan növekszik. Ha a fejlődő rácssík elérte a lap határát, növekedésében kis szünet áll be, mielőtt az új rácssík képződése megindulna, mivel energetikailag megint csak kedvezőtlenebb lépések lehetségesek, mint az előző rácssík növekedését, ill. befejeződését eredményező lépések voltak.



221. ábra. A leválási energiák nagysága szabályos rendszerbe tartozó homöopoláros kristály kockalapjának különböző pontjain

KOSSEL—STRANSKI elmélete eszerint ugyanazon eredményre vezet, mint amit VOLMER állapított meg: a kristály rácssíkonként, lökésszerűen növekszik.

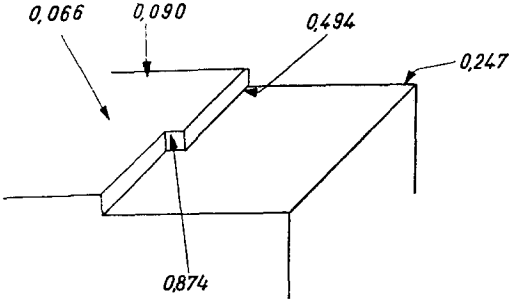
Egyszerű köbös rácsban a kockalapon a legkisebb az új rácssíkot kezdő atom leválási energiája, tehát e lapnak a legkisebb a merőleges irányú növekedési sebessége. Tércentrált rács esetén a rombtizenkettős, lapon centrált elemi test esetén az oktaéderlap növekszik a leglassabban, ezért a gyémántnak leggyakoribb kristályalakja az oktaéder.

Heteropoláros kristályok növekedése másképpen megy végbe. Ezeket ugyanis ellentétes töltésű ionok építik fel. Lényeges eltérés a homöopoláros kristályokkal szemben, hogy az ellentétes töltésű ionok között fellépő vonzóerőn kívül az azonos töltésű ionok között taszítóerők is fellépnek, ennek következtében a leválási energia nemcsak a szomszédos ionok számától, hanem azok előjelétől is függ.

Miután az elektrosztatikus erők törvénye ismert, a heteropoláros kristályokban a leválási energiák pontosan kiszámíthatók, ha ismerjük a szomszédos ionok egymástól való távolságát (r).

A heteropoláros kristályok közül a szabályos rendszerbe tartozó kősó-típusú kristályok növekedési viszonyai a legegyszerűbbek. Vizsgáljuk a leválási viszonyokat ismét egy kockalap felületén, és nézzük meg, milyen módon történik a továbbnövekedés egy hiánytalanul kifejlődött lap (rácssík) felett.

A kocka esetében a csúcson a legnagyobb a leválási energia, mivel a környezetből itt hiányoznak az azonos töltésű, taszító hatású ionok. Itt a leválási energia 0,247 $\frac{e^2}{r}$. Az első ion leválása itt történik, az új rácssík kialakulása innen indul ki *(222. ábra)*. A következő, ellentétes töltésű ion az első mellé telepszik, a harmadik a második mellé, tehát a felület szélén egy ionláncsor keletkezik. Mikor ez az ionláncsor elérte a kristálylap határát, mellette új lánc kezdődik és növekszik. Amint a fejlődésben levő rácssík a kristálylap szélétől 2—3 rácsállandó távolságra ért, a fejlődő ionláncsor mellett a leválási energia állandóvá válik 0,874 $\frac{e^2}{r}$ értékkel, és állandó marad mindaddig, míg a rácssík fejlődése befejezetté nem válik. Ez az érték jóval nagyobb, mint a felület bármely más pontján uralkodó leválási energia. Az ionoknak a megkezdett rácssíkkal párhuzamos irányú leválása tehát a legelőnyösebb. Ha egy ion nem a megkezdett ionláncsort folytatva válna le, hanem valahol a lapfelületen, az előbbi energiának csak 1/13-ad része szabadulna fel. A felülettel párhuzamos növekedés valószínűsége tehát a heteropoláros kristályok esetében is nagyobb, mint a felületre merőleges növekedésé. A szabályos rendszerbe tartozó heteropoláros kristályok tehát szintén rácssíkonként növekszenek, de az egyes rácssíkok növekedése nem a felület belsején, hanem a felület csúcsán kezdődik meg.



222. ábra. Leválási energiák szabályos rendszerbe tartozó heteropoláris kristály kockalapjának különböző pontjain

A *Kossel—Stranski*-elmélet alapfeltevései roppant egyszerűek, de a valóságos viszonyokat a legnagyobb mértékben idealizálják. Tudjuk, hogy a természetben növekedő kristályok távolról sem fejlődnek zavartalanul, az elmélet alapfeltevésének megfelelő módon, és tökéletesen, hibátlanul fejlett kristály csak ritkán fordul elő a természetben. Kedvező körülmények között növekedett, nagyobb kristályokon mindig csak a legegyszerűbb kristályformák lapjaival találkozunk. Magas indexű, ritkább kristályformák lapjai csak hirtelen növekedett, kisebb kristályokon jelennek meg. A lapok egyenetlen felülete növekedési rendellenességre mutat.

A kristályok növekedése az előbbiek szerint mindig a legalacsonyabb indexű, tömegpontokkal legsűrűbben megterhelt lapok irányában a leglassúbb, az élek

és a csúcsok irányában a leggyorsabb. Igen szépen látható ez a nagyon hirtelen növekedett kristályokon, pl. a hókristályon. Mindegyik kristályka hatágú csillag: a csillagok ágai a hatszöges oszlop éleinek metsződési irányába, a leggyorsabb növekedés irányába mutatnak. Ezek a kis hókristálykák nem kész kristályok, hanem kristályvázak, mint ahogyan a jégvirágok is. Ezekhez hasonló kristályvázak az ásványok világában is előfordulnak mint hirtelen, befejezetlen növekedés eredményei. Különösen a termésfémek: arany, ezüst, réz gyakoriak levél, toll, utánzó, gyakran többszörösen ikresedett vázkristályok alakjában *(223. ábra)*.



223. ábra.
Termésezüst vázkristály (Freiberg)

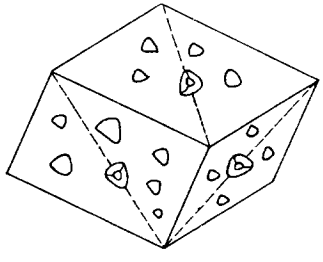
Ha a kristály élei, csúcsai tökéletesen, lapjai viszont csak hiányosan fejlettek, a lapok közepük felé lépcsősen vagy egyenetlenül bemélyednek, hiányosságot mutatnak, akkor a kristály tökéletlenül fejlett. A leggyorsabb növekedés irányában növekedését befejezte, a lassú és leglassúbb növekedés irányában azonban anyaghiány vagy a fizikai-kémiai viszonyok megváltozása következtében tovább nőni már nem tudott. A hiányosan növekedett kristályoknak számos példáját ismerjük; legszebbek közé tartoznak a selmecbányai és a porettai kvarckristályok.

14. A KRISTÁLYRÁCS LEBOMLÁSA

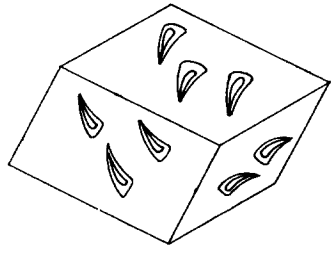
Ha a kristályt hevítjük, a rácspontokban ülő részecskék mind hevesebb rezgésbe jönnek, míg egy bizonyos hőfokon mozgási energiájuk legyőzi a rácsenergiát, a kristályrács szétesik, az anyag megolvad. Ha a kristály telítetlen oldattal vagy olvadékkal kerül érintkezésbe, a rács ugyancsak lebomlik, a kristály oldódik. Az oldódás a növekedéssel ellentétes irányú vektoriális sajátság. Az előbbiekből következik, hogy a rács lebomlásakor, oldódáskor és megolvadáskor mindig a leglazábban kötött részecskék szakadnak le a rácsról. Ha van megkezdett, de be nem fejezett rácssík, úgy először ez épül le, utána az oldószer a kristály éleit, csúcsait támadja meg, az oldódó (olvadó) kristály élei, csúcsai legömbölyödnek, helyüket számtalan apró, homályos felületű, igen magas indexű vicinális lapocska foglalja el. Amennyiben a kristály egységét repedések, hasadások bontják meg, úgy a rács leépülése ezek mentén halad előre.

Az oldószer a kristály lapjait is megtámadja, az eredetileg fényes lap elhomályosodik, leépítődik. Ha az oldószer kíméletesen, lassan hat, úgy a kristálylapok felületén igen apró, selymes fényt előidéző, lassanként növekvő bemélyedések, oldódási vagy étetési idomok keletkeznek, annak jeléül, hogy az oldódás a nem egyenértékű irányokban eltérő sebességgel megy végbe. Sokszor már szabad szemmel kivehető az étetési idomokból a kristály szimmetriája.

A lapba mélyülő idomokat lehetséges kristálylapok határolják, és az idomok orientációja, a kristálylapok felületén való elhelyezkedése a kristály finomabb, belső szerkezetét árulja el. A berillnél említett, a *c* kristálytani tengely irányában húzódó csatornácskák falain szintén igen gyakran találunk ilyen étetési idomokat.



224. ábra. Étetési idomok kalcit romboéderlapján



225. ábra. Étetési idomok dolomit romboéderlapján

Ha a kalcit és a dolomit annyira hasonló megjelenésű alapromboédereinek lapjain fellépő, természetes vagy mesterségesen létesített étetési idomokat vizsgáljuk, azonnal észrevesszük, hogy ezek a kalcit romboéderlapján magasabb szimmetriát mutatnak, mint a dolomitén *(224. és 225. ábra)*. A kalcit étetési idomai az osztály vertikális szimmetriaviszonyainak megfelelően szimmetrikusak, a dolomit romboéderlapjain találhatók aszimmetrikusak.



226. ábra.
Étetési gödrök galenit kockalapján

A kristályok belső szerkezetének röntgenográfiai vizsgálata előtt a kristályok sem szabad szemmel, sem optikai úton nem észlelhető finomabb belső szimmetriája csak étetéssel tárult fel. Így pl. az apatit hatszöges kristályainak bázislapján jelentkező, hatszög alakú étetési idomok arra mutattak, hogy az ásvány nem tartozhat a holoéderes osztályba, csak a dipiramisos hemiéderesbe, mint ahogy ezt később a röntgenvizsgálatok is megerősítették.

Ha az oldódás előrehalad, úgy a lapok felületén az étetési idomok gödrökké növekednek *(226. ábra)*, majd ezek is összefolynak, és kiemelkedő étetési dombok jelennek meg.

Míg tehát a növekvő félben levő kristályokat jól fejlett, éles éleik és csúcsaik árulják el, az oldódó kristályok csúcsai és élei mindig megtámadottak, legömbölyödöttek.

15. ÁLALAKOK (PSZEUDOMORFÓZÁK)

A kristály külső alakja és fizikai sajátságai között a legszorosabb összefüggés van, hiszen a külső alak is, és a fizikai sajátságok összessége is a belső szerkezet függvénye.

Előfordulnak azonban a természetben olyan kristályok is, amelyek külső alakja és fizikai sajátságai között összefüggés nem fedezhető fel, tehát az ásvány nem a kristályszerkezetének megfelelő alakot mutatja. Ilyen esetekben álalakkal *(pszeudomorfózá*val) van dolgunk. Egy később keletkezett, fiatalabb ásvány megtartotta, illetve felvette egy másik, idősebb ásvány kristályalakját. Megtartották a kristályalakot a *paramorfózák* és a *kémiai álalakok*, felvették az idősebb ásvány kristályalakját a *mechanikai álalakok*.

Paramorfóza akkor képződik (lásd polimorfia), amikor egy és ugyanazon anyagnak két heteromorf módosulata közül az egyik álalakot mutat a másik után, pl. a rombos kén a monoklin kén után, vagy a kalcit az aragonit után.

Kémiai álalakok vagy *átalakulási pszeudomorfózák* úgy keletkeznek, hogy egy idősebb ásvány anyagának részbeni felhasználásával egy fiatalabb ásvány képződik, mely az idősebbnek a kristályalakját megtartja.

Kialakulhat álalak *anyagleadással*. Mikor pl. a kupritból (Cu_2O) redukció révén természréz keletkezik, akkor a réz a kuprit kristályformájának megtartása mellett álalakot mutat a kuprit után.

*Anyagfelvétel*lel keletkező álalak pl. a kuprit átalakulása malachittá:

$$\underset{\text{kuprit}}{Cu_2O} + H_2O + CO_2 + {}^1/_2\,O_2 = \underset{\text{malachit}}{CuCO_3 \,.\, Cu(OH)_2}.$$

Az egyhajlású rendszerbe tartozó szép mályvazöld malachit a kuprit kristályalakját mutatja: álalak a kuprit után.

Anyagcsere történik pl., mikor a pirit, kristályalakjának megtartása mellett limonittá alakul át:

$$2\,\underset{\text{pirit}}{FeS_2} + 5\,H_2O + 7\,{}^1/_2\,O_2 = 2\,\underset{\text{limonit}}{FeO(OH)} + 4\,H_2SO_4.$$

A pirit oxidációja során végső fokon limonit és kénsav képződik. A limonit igen gyakran jelenik meg a pirit utáni álalakokban: kockában, ötszögtizenkettősben.

Teljes anyagkicserélődéssel keletkeznek a *kiszorítási álalakok*, pl. a sziderit álalakok kalcit után:

$$\underset{\text{kalcit}}{CaCO_3} + Fe^{2+} = \underset{\text{sziderit}}{FeCO_3} + Ca^{2+}$$

A kalcitra ható vastartalmú oldatok hatására a kalciumionok oldatba mennek, a vas(II)ionok pedig belépnek a kristályrácsba. A sziderit oxidáció útján limonittá alakul át, mely a kalcit eredeti kristályalakját megtartja.

A kémiai álalakok gyakoriak az ásványvilágban, de mindig csak a felszínen, illetve felszínközelben, a kémiai mállás övében fordulnak elő. Míg a kémiai álalakok mindig összefüggésben vannak az idősebb ásvánnyal, amiből keletkeztek, a mechanikai álalakoknál ez az összefüggés nincsen meg.

Mechanikai álalakok keletkezhetnek bekérgezés és üregkitöltés révén. Egy idősebb ásvány kristályait vékony kéregben bevonja egy fiatalabb ásvány, és a vékony kéreg a beborított kristály alakját mutatja; bekérgezési álalakot képez. A két ásvány között semmi kémiai összefüggés nincs. Ha egy kristályt valamely plasztikus anyag burkol be, és körülötte megkeményedik, úgy ez felveszi a kristály alakjának a negatívját. Ha most a kristály kioldódik, és a negatívot egy másik, idegen anyag tölti ki, felvéve ennek alakját, kitöltési álalak jön létre.

Újabban a mechanikai álalakokat nem is tartják valódi álalakoknak.

16. ALAKTALAN (AMORF) ÁLLAPOT

Az alaktalan (ún. amorf) ásványok külsőleg nem kristályosak és fizikai sajátságaikban többnyire teljesen izotropok. Hevítéskor fokozatosan lágyulnak meg, nincs határozott olvadáspontjuk. Összetételük sem állandó, kémiai képlettel nehezen jellemezhetők. Ezek a sajátságok az ásvány gömbös, fürtös, cseppköves külső alakjában mutatkoznak meg.

Míg vizsgálatok céljaira csak a mikroszkóp állt rendelkezésre, az amorf anyagokról feltételezték, hogy szerkezetük nem rendezett. Ma a röntgenvizsgálatok eredményeként tudjuk, hogy az amorf anyagok jelentékeny hányada szubmikroszkópos kristálykák tömegéből áll, tehát nem valóságos, hanem statisztikus értelemben izotrop, ami a rendkívül apró kristálykák rendszertelen elhelyezkedéséből adódik.

Az amorf és kristályos anyagok szerkezet szempontjából nem jelentenek két elvileg különböző állapotot, hanem csak annyit, hogy bennük az alkotóelemek rendezettségi foka különböző. A két állapotot folytonos átmenet köti össze. Az amorf állapotnak végeredményben széles skálája létezik a rendezetlen molekuláris állapottól a viszonylag jelentős rendezettséget jelentő kristályos halmazokig.

A folyadékokban (olvadékokban) sincsenek a részecskék teljesen rendezetlen állapotban; a higany, a fémolvadékok a legtömöttebb szabályos vagy hatszöges szerkezethez hasonló, a víz tetraéderes elrendeződést mutat, amely azonban kevéssé stabilis. Ha egy viszkózus folyadék túlhűlve hirtelen merevedik meg, akkor a részecskéknek nincs idejük szabályos rács alkotására, a folyékony és szilárd test határán álló, nemstabilis rendszer, *túlhűtött olvadék* keletkezik. Ilyen túlhűtött olvadékok a mesterséges és természetes (vulkáni) üvegek, az obszidiánok. Mivel ezek a túlhűtött olvadékok metastabilis állapotban vannak, igyekeznek stabilis, kristályos állapotba kerülni. Tekintve az anyag igen jelentős viszkozitását, ez a stabilizálódás azonban csak igen lassan halad előre.

Régi üvegtárgyakon néha homályos, zavaros pontok észlelhetők. Az üveg „devitrifikálódik", kristályos állapotba megy át. Ugyanígy az obszidiánok anyaga is igen lassan kristályossá válhat. Meggyorsítjuk e folyamatot, ha a túlhűlt olvadékot többször lassan hevítjük.

Az ásványok világában előforduló amorf anyagok megszilárdult kolloidok, lassan vizüket vesztő gélek. Leggyakoribb közöttük a kolloidális kovasav, mely kocsonyás állapotból vízvesztéssel szilárd kolloid kovasavvá, opállá alakul: ez a szilárd kolloid anyag azonban lassan előrehaladó további vízvesztéssel kristályos szerkezetet vesz fel: vízmentes kovasavvá, gél eredetű, rendkívül finom rostos-sugaras, mikrokristályos kvarcváltozattá, kalcedonná lesz.

A vasas oldatokból a felszínen kicsapódó $Fe(OH)_3$-gél rendkívül nagy térfogatú kocsonyás anyag, amely éppen nagy térfogata miatt jelentős mennyiségű idegen anyagot adszorbeál. Lassú vízvesztéssel mind kisebb víztartalmú, rendkívül apró kristályos, majd finom sugaras-rostos barnavasérccé alakul, végül kristályosodott, meghatározott összetételű és képletű tűvasércbe ($FeO \cdot OH$) megy át.

A kőzetüvegek és az ásványi kolloidok egyaránt csak a Föld felszínén, illetve a felszín közelében találhatók. A nagyobb mélységben, lassú lehűléssel keletkezett ásványok mind kristályos állapotban vannak.

Utólag váltak kristályosból alaktalanná radioaktív sugarak hatására az úgynevezett *metamikt ásványok* (lásd Radioaktív ásványok).

III. KRISTÁLYFIZIKA

A kristályok fizikai sajátságait belső szerkezetük határozza meg. A kristályos szerkezet anizotrópiájából adódóan legtöbb sajátságuk az iránytól függő, vektoriális, pl. a rugalmasság, optikai, hőtani, mágneses sajátságok. Az iránytól független, szkaláris sajátság pl. a sűrűség, a fajhő.

A) SZKALÁRIS SAJÁTSÁGOK

a) A sűrűség

A *sűrűség* a térfogategységben (cm^3) foglalt tömeg (g); vagyis egy test sűrűsége tömegének (m) viszonya térfogatához (V):

$$\varrho = \frac{m}{V} \ (g/cm^3).$$

A tömeg egysége 1 cm^3 víz tömege 4 C°-on és 760 torr nyomáson. Ez esetben a víz sűrűsége 1 g/cm^3 volna. Pontos mérések alapján azonban megállapították, hogy adott körülmények között a víz sűrűsége 0,999 972 g/cm^3. Az egységtől való eltérés általában elhanyagolható, pontos méréseknél azonban tekintettel kell lenni arra, hogy ilyen esetekben a térfogategység nem a köbcentiméter, hanem a milliliter (ml) (1 ml = 1,000 028 cm^3).

A *fajsúly* valamely test súlyának viszonya azonos térfogatú víz súlyához 4 C°-on és 760 torr nyomáson. A sűrűség egységéül a tiszta víz sűrűségét választjuk 4 C°-on és 1 atmoszféra nyomáson, g/ml-ben kifejezve. Ez esetben a sűrűség és a fajsúly számszerűen azonosak.

A sűrűség függ a kristályszerkezettől, így polimorf anyagok heteromorf módosulatainak sűrűsége sokszor igen lényeges eltérést mutat (32. táblázat).

A jobb térkitöltésű, tömöttebb rácsú változat sűrűsége mindig nagyobb. Igen jelentős az eltérés egyazon anyag sűrűsége között kristályos és izotrop (olvadt) állapotban:

kvarc	2,65,	olvadéka 2,2,
adulár	2,55,	olvadéka 2,36,
augit	3,23—3,52,	olvadéka 2,84.

32. táblázat

Vegyjel	Ásvány	Sűrűség	Ásvány	Sűrűség	Ásvány	Sűrűség
C	Grafit	2,2	Gyémánt	3,52		
$CaCO_3$	Kalcit	2,71	Aragonit	3		
HgS	Cinnabarit	8	Metacinnabarit	7,6		
TiO_2	Rutil	4,2	Anatáz	3,9	Brookit	4,14
SiO_2	Kvarc	2,65	Tridimit	2,3	Krisztobalit	2,27

Közismert kivétel a víz, amelynek kristályos állapotban kisebb a sűrűsége, mint cseppfolyósban, és a hozzá hasonlóan viselkedő bizmut.

Legnagyobb a termésállapotban előforduló fémek sűrűsége: az iridiumé 21,6—22, a platináé 17—19 (tiszta Pt 21,5), az aranyé 15,6—19,2 (tiszta Au 19,28), a higanyé 13,5, ezüsté 10—12.

A termésfémek sűrűsége azért ennyire változó érték, mivel a termésállapotban előforduló fémek mindegyike változó összetételű ötvözet, csak a termés-higany fordul elő általában tisztán.

A nagy sűrűségű ásványok közé tartoznak az ércek, amelyek sűrűsége nagyrészt 4—7,5 közé esik (az uránszurokércé 9,7). A nemérces ásványok, közöttük a legfontosabb kőzetalkotó ásványok sűrűsége már kisebb, általában 2—3,5 közötti érték. Feltűnően nagy a barit sűrűsége: 4,6, erre utal a magyar neve: súlypát.

Az egyes ásványok sűrűsége néha jelentősen eltér a szakmunkákban közölt értékektől. Ennek az az oka, hogy az ásványok nem homogének, izomorf hozzáelegyedések, mechanikai szennyezések, főként zárványok zavarják az ásvány homogenitását. Ezért a sűrűség meghatározásához mindig gondosan válogatott, amennyire lehet, homogén anyagot használunk.

Az ásványok először meghatározott fizikai állandója a sűrűség volt. Az első sűrűségméréseket egy arab tudós, ALBIRUNI végezte a XI. század elején. Piknométerrel meghatározott, bámulatosan pontos eredményeiből közlünk néhányat összehasonlítva a mai értékekkel:

	Albiruni adata	*Mai érték*
Zafír	3,97	3,93—4,3
Rubin	3,85	3,94—4,1
Smaragd	2,75	2,75
Lazurkő	2,6	2,4
Hegyikristály	2,6	2,65

Az ásványokra annyira jellemző sűrűségnek a meghatározása történhet közvetlen és közvetett úton. Közvetlen úton *Archimedes*-elve alapján határozzuk meg piknométeres eljárással, *Jolly*-féle spirálmérleggel vagy hidrosztatikai mérleggel, közvetve az úgynevezett lebegtetési eljárással.

b) A fajhő

A fajhő az a hőmennyiség, amely valamely anyag 1 grammjának hőmérsékletét 1 C°-kal emeli. Az anyag fajhőjének és atom-, illetve molekulasúlyának szorzata az *atom-*, illetve *molekulahő*.

Az ásványok fajhője függ a hőmérséklettől és mindig kisebb a vízénél. A fémek fajhője, ugyanígy a fémes fényű érceké is, alacsonyabb, mint a nemfémes fényű ásványoké. Pl.

	cal/fok
az arany fajhője	0,01,
az antimoné	0,05,
a gyémánté	0,11,
a kéné	0,2,
a gipszé	0,26.

Homogén kristályos anyagok fajhője alacsony hőmérsékleten gyorsan csökken, és az abszolút nullpontnál zérus értékhez közeledik az alábbi törvény szerint:

$$c = a \cdot T^3$$

(Debye-törvény), ahol c a fajhő, a anyagi konstans, T az abszolút hőmérséklet.

Emelkedő hőmérséklettel minden szilárd (kristályos) elem atomhője egyező érték, hat kalória *(Dulong—Petit*-szabály).

A *Neumann—Kopp*-szabály kimondja, hogy a szilárd vegyületek molekulahője a vegyületben szereplő elemek atomhőjének összege.

B) VEKTORIÁLIS SAJÁTSÁGOK

A vektoriális sajátságok közül néhány, kohézióval kapcsolatos sajátság hirtelen, ugrásszerűen változik az iránnyal, pl. a hasadás, a transzláció.

A fizikai sajátságok nagyobb része azonban fokozatosan változik az iránnyal: ezeknek a sajátságoknak a kristályon mért értékei egy ellipszoidot határoznak meg. Ilyenek pl. a fénytani, hőtani, mágneses sajátságok.

Az ellipszoid szimmetriája legalább akkora, mint a kristályosztályé, melybe a vizsgált kristály tartozik, de rendesen nagyobb ennél, mert minden ellipszoidnak van szimmetriaközpontja és minden főtengelye digír. Az ellipszoid két-két főtengelyén átmenő tükörsíkot *főmetszet*nek nevezzük.

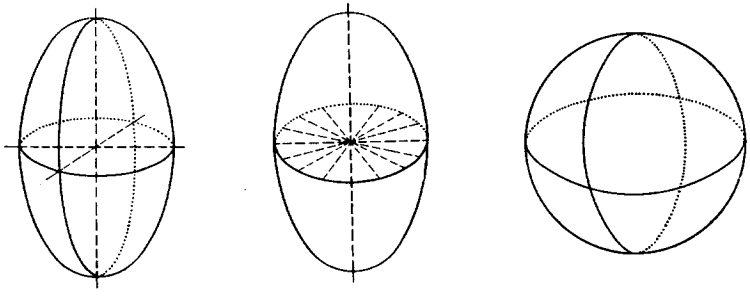
A háromhajlású, egyhajlású és rombos rendszerbe tartozó kristályok kristálytani tengelykeresztjének három szára különböző hosszúságú, jelezve, hogy a kristály sajátságai a tér három irányában eltérők. Ennek megfelelően a kristály fizikai sajátságai *háromtengelyű ellipszoidot* határoznak meg; a három főtengely különböző értékű.

A háromhajlású rendszerben a kristálytani tengelyek közül egy sem esik egybe az ellipszoid főtengelyeivel. Minden egyes, a háromhajlású rendszerbe tartozó ásvány ellipszoidos fizikai sajátságai maximumának, illetve középső értékének és minimumának irányát külön-külön kell meghatározni.

Az egyhajlású rendszerben a *b* kristálytani tengely minden esetben egybeesik az ellipszoid egyik főtengelyével. Az *a* és *c* kristálytani tengelyek egy síkban feküsznek az ellipszoid másik két főtengelyével, de velük nem esnek egybe. *(227. ábra.)*

A rombos rendszerben a három kristálytani tengely mindig egybeesik az ellipszoid főtengelyeivel.

A főtengelyes rendszerekben (négyzetes, háromszöges, hatszöges) a melléktengelyek egymás között egyenértékűek, a főtengely azonban geometriailag és

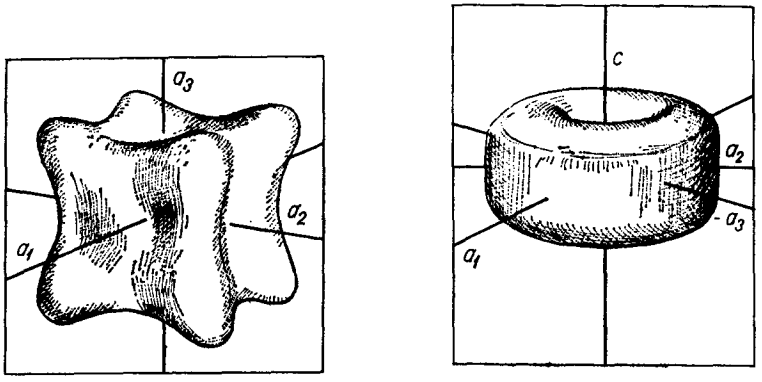


227. ábra. Ellipszoidok
a) háromtengelyű ellipszoid, *b)* rotációs ellipszoid, *c)* gömb (mint az ellipszoidok speciális esete)

szimmetriaértékét tekintve is eltérő. Ha egy főtengelyes rendszer tengelykeresztjét a főtengely körül forgatjuk, a melléktengelyek végei kört írnak le. A főtengelyes rendszerek elliptikus fizikai sajátságainak az irányokkal változó értékei *rotációs ellipszoid*ot adnak. A rotációs ellipszoidnak a forgástengelye mindig egybeesik a kristálytani főtengellyel, és értéke a reá merőleges és egymás között egyenértékű másik két, ill. három tengely értékétől eltérő.

A rotációs ellipszoid forgástengelyére merőleges metszet kör, minden más irányú metszete ellipszis. Az elliptikus fizikai sajátságok értéke tehát a kristálytani melléktengelyek irányában egyező, a melléktengelyek és a főtengely között pedig az értékük egy minimum- és egy maximumértéken belül fokozatosan változik.

A szabályos kristályrendszerben a három kristálytani tengely geometriailag nem különbözik. A fizikai sajátságokat kifejező ellipszis tengelyei itt egybeesnek a kristálytani tengelyekkel. Ebből ered az ide tartozó kristályok fizikai izotrópiája: a kristály fizikai sajátságai a tér minden irányában azonosak; ezért az ellipszis itt gömbbé módosul *(227/c ábra)*.



a) b)

228. ábra. a) Arany rugalmassági felülete, *b)* cink rugalmassági felülete

A fizikai sajátságok túlnyomó része *bipoláros*, azaz egy bizonyos irányban és ellenirányban a kristály fizikai behatással szemben azonosan viselkedik. Ismerünk azonban csak poláros kristálytani tengelyű kristályokon jelentkező olyan fizikai sajátságokat (pl. piro- és piezoelektromosság), amelyek adott irányban és ellenirányban nem azonos értékűek: ezek *poláros* fizikai sajátságok.

1. A KRISTÁLYOK MECHANIKAI SAJÁTSÁGAI

Közönséges hőmérsékleten és nyomáson a kristály egyensúlyban van a környezetével. Rácsában minden részecskének megvan a maga helye, az anyag részecskéi egymástól bizonyos, meghatározott távolságban helyezkednek el. Ha külső erők a részecskék közötti összetartással szemben hatnak, azt meg akarják változtatni, a kristály ennek a törekvésnek ellenáll. Ez az ellenállás a *kohézió*.

Ha a kristály hőmérsékletét emeljük vagy a reá ható egy atmoszféra nyomást minden irányban növeljük, azaz hidrosztatikai nyomás hat a kristályra, úgy a rács — homogenitását megtartva — alkalmazkodik a megváltozott viszonyokhoz, homogén deformációt szenved. A hő hatására bekövetkező változásokkal „Az ásványok hőtani sajátságai" című fejezetben foglalkozunk.

A hidrosztatikai nyomás növekedésének hatására a kristály összehúzódik, térfogata csökken. A kompresszibilitás növekvő iontávolságokkal nő, növekvő iontöltéssel pedig csökken.

a) Elasztikus deformáció

Ha a kristály nincsen minden irányban igénybevéve, hanem csak egy irányból hat rá nyomó- vagy húzóerő, akkor irányított igénybevételről (nyomás, húzás) beszélünk.

Kisebb mértékű irányított igénybevétel hatására a kristály alakja megváltozik, de a hatás megszünte után visszanyeri eredeti alakját, amennyiben az igénybevétel a rugalmas változás határán belül maradt. Ha az igénybevétel megszűnése után az alakváltozás is megszűnik, *elasztikus deformáció*ról beszélünk. Az olvadáspont közelében minden anyag elveszti rugalmasságát.

A rugalmasságot a kristályból különböző irányokban kivágott pálcikák megnyújtása, összenyomása, hajlítása, csavarása révén állapítják meg. Ha egy l hosszúságú és q keresztmetszetű pálcán P húzóerő Δl megnyúlást idéz elő, mely az erő megszűnésekor eltűnik, a rugalmassági modulusz (E):

$$E = \frac{l}{\Delta l}\frac{P}{q},$$

vagyis a rugalmassági (tágulási) modulusz az egységnyi hosszúságú és keresztmetszetű pálcára ható húzóerő és az általa előidézett megnyúlás viszonya.

Kis deformációk arányosak az erőkkel (*Hook*-féle törvény), D elasztikus deformációk esetén a deformációval szemben ható, a D-vel arányos P feszültségek lépnek fel.

A kristályban a különböző irányokban meghatározott E modulusokat vektorként ábrázolva, és a végpontokat összekötve az ún. *rugalmassági felület*et, illetve egy-egy kristálylapra vonatkozóan a *rugalmassági görbé*t kapjuk. Mivel a rugalmasság poláris sajátság, így minden rugalmassági felületnek — bármely kristályosztályba tartozó kristályról legyen is szó — legalább szimmetria-

centruma van. Rugalmasság szempontjából tehát kevesebb szimmetriaosztály adódik, mint a geometriai szimmetria szerint.

b) Plasztikus deformáció

A kristályok képlékenységének igen nagy szerepe van a természetben és technikában. A kősó és gipsz pl. magasabb hőmérsékleten hajlítható, alakítható. Nagy kősótelepek gyűrődése alkalmával a kősó plaszticitásának igen jelentős szerepe van. A gleccserjég mozgásában ugyancsak lényeges a jégkristályok plasztikus volta. Különösen nagy jelentőségű a technikában a fémek képlékenysége (plaszticitása). E sajátságuk alapján a fémek dróttá húzhatók, illetve lemezekké, fóliákká hengerelhetők.

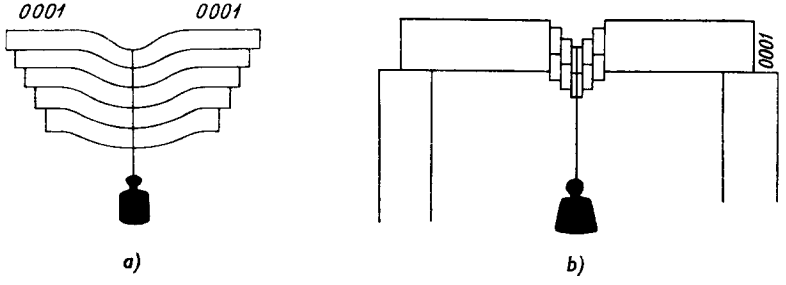
A kristályok plaszticitása lényegében két elemi folyamatra vezethető vissza: a mechanikai transzlációra és a mechanikai ikerképződésre.

Mechanikai transzláció

A rugalmas alakváltozás határát meghaladó erő hatására plasztikus, maradandó alakváltozás következhet be, meghatározott síkok mentén a rácsrészek szerkezeti összefüggésük megszűnése nélkül egymáshoz képest elmozdulnak. Az elsiklatott rácsrész tömegpontjai csak más helyre kerülnek, de környezetük változatlan marad.

Az elmozdulás síkját, illetve irányát a transzláció síkjának, illetve irányának mondjuk. A transzláció síkja mindig tömegpontokkal sűrűn betöltött hálósík, a transzláció iránya tömegpontokkal sűrűn megterhelt rácsegyenes, fontos övtengely. A transzláció síkját, illetve a transzláció irányát a kristályrács felépítése szabja meg, nem pedig külső, mechanikai hatások. A transzláció mértéke csak a kristályra ható erő nagyságától függ.

Bármely természetes jégkéreg, egymás mellé sorakozott hexagonális prizmákból áll, ahol a bázislap (0001) alkotja a felületet. Ha a bázislappal párhuzamosan kivágott és kétoldalt alátámasztott jégoszlopot megterheljük, meghajlik *(229/a—b ábra)*. Ha a bázislapra merőlegesen vágunk ki egy oszlopot a tó

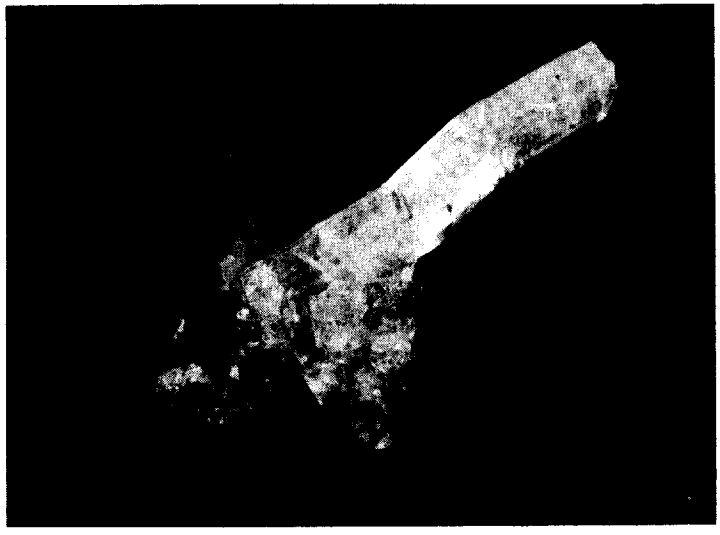


229. a) A (0001) lappal párhuzamosan kivágott jégoszlop terhelésre meghajlik, *b)* mechanikai transzláció a (0001) lapra merőlegesen kivágott jégoszlopon

jegéből, és ezt két végén, a *c* kristálytani tengelyre merőlegesen alátámasztjuk, majd a bázislappal párhuzamosan átvetett kötélre kötött súllyal terheljük, az oszlop nem törik el, de a megterhelt rész a terhelés mértékétől függően elsiklik.

A gleccserek jégtömege azért követi törés nélkül az alap egyenetlenségeit, azért folyhat egységes jégtömbként a völgybe, mert a reá nehezedő súly hatására transzlációt szenved.

A rétegráccsal rendelkező kristályok transzlációja általában a rétegrács síkjában következik be (grafit, molibdenit, vivianit, csillámok stb.). A transzlációra hajlamos kristályok a transzláció síkjában igen gyakran görbülnek (pl. gipsz, vivianit, antimonit) *(230. ábra)*.



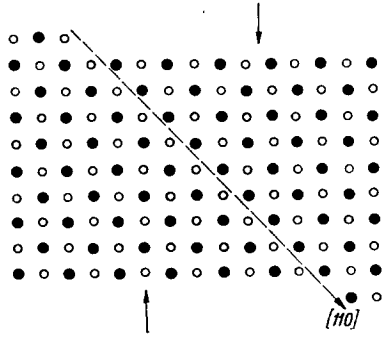
230. ábra. A transzláció síkjában görbült gipszkristály

A transzlációs síkon belül a transzláció nem mehet végbe bármely irányban, pl. az antimonitnál a transzláció síkja a (010) lap, iránya a *c* kristálytani tengellyel párhuzamos. Ugyanebben a síkban, de a *c* tengelyre ferde vagy merőleges irányban az antimonit nem siklatható, ezek az irányok ugyanis kristálytani szempontból nem egyenértékűek a *c* tengely irányával. Viszont a jégnek a (0001) transzlációs síkon belül több egyenértékű iránya van, mert a *c* tengelyre merőleges irányok egyenértékűek. A transzláció általában bivektoriális sajátság, de a háromhajlású cianitnál (Al_2SiO_5) csak poláros.

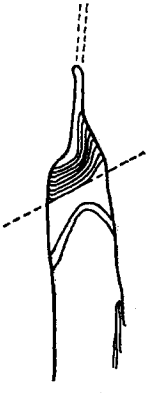
Igen érdekes a kősó transzlációja. Transzlációs sík az (110), a rombtizenkettős lapja, a transzláció iránya az [110] zónatengely iránya *(231. ábra)*. Hatalmas kősótömzsök, különösen kissé magasabb hőmérsékleten rendkívül plasz-

tikusak, a kristályok transzlációs sajátságaiból kifolyólag törés nélkül gyűrődnek. Ugyanígy viselkednek a gipsz- és anhidrittömzsök is.

Ionrácsok esetén a transzláció gyakran olyan rácssíkok szerint történik, melyek felváltva csak kationokat, majd csak anionokat tartalmaznak. Ezek a síkok egymáson elcsúszva éppen úgy vonzzák egymást, mint a transzláció megtörténte előtt.



231. ábra.
A kősó rombdodekaéderes transzlációja



232. ábra. Dróthúzásnál a transzlációs sík a húzással párhuzamos irányt vesz fel

A legkiválóbban transzlatálhatók a nagyon tömött rácsú és nagy koordinációs számú fémkristályok, ezen alapszik nyújthatóságuk, kalapálhatóságuk. A legjobban és legkönnyebben megmunkálható fémek rácsa a legtömöttebb szabályos rács, melynek, mint említettük, négy transzlációs síkja van, a négy oktaéderlap iránya. Kevésbé megmunkálhatók a legtömöttebb hatszöges rácsú fémek, mivel ezeknek csak egy transzlációs síkjuk van, a (0001) bázis iránya.

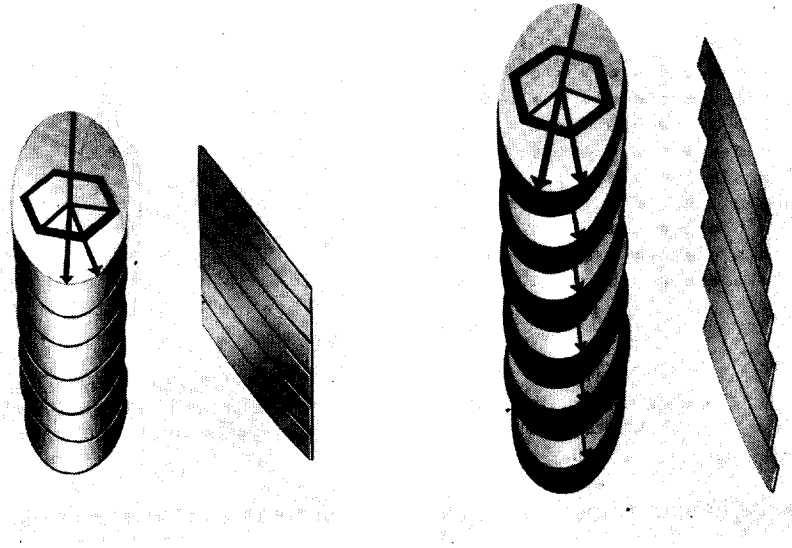
Mikor fémből drótot húznak, a transzlációs sík a húzással párhuzamos irányt vesz fel, tehát a megmunkálással új helyzetbe megy át *(232. ábra)*.

A hőmérséklet emelkedésével a nemfémes és a fémes anyagok transzlációképessége egyaránt gyorsan emelkedik. Hidegmegmunkálással a kristályszerkezet kevésbé stabilis helyzetbe jut, aminek hatására átrendeződés következik be. Ezt a folyamatot gyorsítani lehet utólagos felhevítéssel, amikor is a kényszerszerkezet sajátságai (szilárdsági viszonyok, vezetőképesség, vegyi ellenálló-képesség) megváltoznak. Gyenge igénybevétel esetén durvánszemcsés, erős megmunkáláskor pedig finom szemcséjű anyaghalmaz keletkezik.

FRENKEL szerint a kristály egésze rétegnyalábokra oszlik, s ezek határain az egyes atomi síkok a felettük és alattuk levőkhöz viszonyítva elmozdulhatnak *(233. ábra)*.

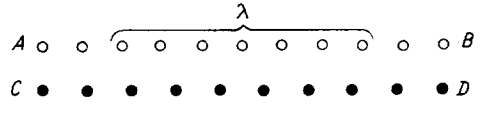
A fémek kitűnő transzlációs sajátságai FRENKEL szerint úgy alakulnak ki, hogy nem egy egész ionsor együttesen siklik el az alatta levő, mozdulatlan ion-

sor felett, hanem az elmozdulás az ionok egyenként haladó mozgása révén jön létre; a mozgás ionról ionra adódik át, s így végső fokon az egész ionsor elmozdul *(234. ábra)*. E feltevés szerint jóval kisebb energia szükséges a transzlációhoz, mintha a rácssíkok együtt mozdulnának el.



233. ábra. Hatszöges egykri[illegible] mechanikai transzlációjának modellje

Az alsó CD ionsor ionjai egyenlő távolságban, mozdulatlanul állnak. A felső AB ionsor ionjai longitudinális elmozdulást végeznek. A λ diszlokációs területtől balra levő ionok már elmozdultak jobbra, az ettől jobbra levők még eredeti helyükön vannak. A diszlokáció pozitív, ha benne az elmozdult ionok az alsó sorhoz viszonyítva sűrűsödnek (az ábrán ez a helyzet), negatív az ellenkező esetben. Az ionok egymás utáni elmozdulása folytán a diszlokáció az ionsor mentén tovább halad.

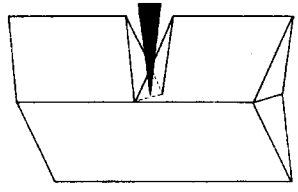


234. ábra. Frenkel transzlációelmélete

A relatíve kis rádiuszú fémionok mozgásával, a diszlokáció tovahaladásával szemben a fémionokat körülvevő elektrongáz csak csekély elektromos ellenállást tanúsít, mechanikai ellenállást azonban nem. A fémek nagy transzlációképessége így a fémes rács elektrongázának e sajátságával is összefügg.

Mechanikai ikerképződés

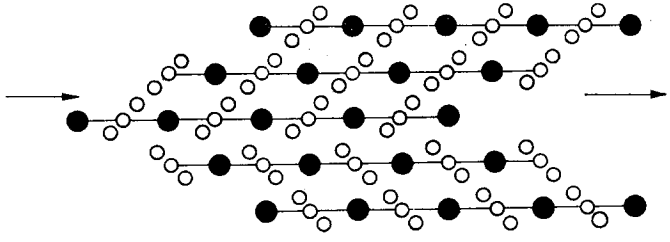
Ikersiklatás esetén a siklatás értéke határozott, és mint szögérték pontosan lemérhető. Az ikersiklatás legismertebb példája a kalciton végrehajtott kísérlet (BAUMHAUER). Ikerlemezektől mentes kalcit hasadási romboéderének tompa élére késpengével gyenge nyomást gyakorlunk, mire a kristály egy része törés nélkül ikerhelyzetbe ugrik át *(235. ábra)*. Az ikersík (egyben siklatási lap) a $(01\bar{1}2)$, annak a romboédernek a lapja, mely a hasadási romboéder tompa metsződési élét tompítaná.



235. ábra.
Ikersiklatás kalcitkristályon

Ez esetben a siklatás bizonyos kristályrácssíkokhoz viszonyítva szimmetrikusan történt, tehát ikerkristály, éspedig nyomási iker keletkezett. A kristály a reá ható erő elől ikerképzéssel tért ki.

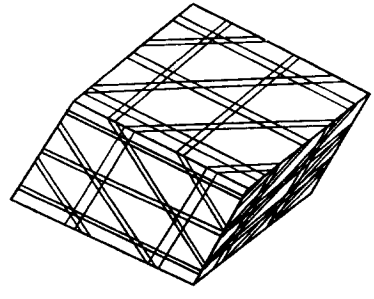
Szerkezeti szempontból ez a jelenség úgy értelmezhető, hogy a rácsban elhelyezkedő CO_3-gyökök kétféle helyzetben (normál- és ikerhelyzetben) is megfelelhetnek a szerkezet követelményeinek. Az ikerállásba ugrás után a rácspontoknak egymáshoz való távolságában és viszonyában változás nem történt.



236. ábra. A kalcit ikersiklatásának szerkezeti magyarázata

Ferde igénybevétel esetében a $(01\bar{1}2)$ romboéder mindhárom lappárja szerint keletkezhet nyomási iker *(236. ábra)*.

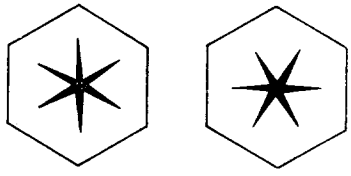
Nyomási ikrek esetén igen gyakori a finom lemezes poliszintetikus ikerképződés. Nagy nyomás alatt átkristályosodott mészkövet, márványt polarizációs mikroszkópban vizsgálva, kalcitszemcséin szembetűnnek a három irányú, poliszintetikus ikerlemezkék *(237. ábra)*. A kalciton kívül a dolomit, hematit, bournonit, anhidrit, karnallit, galenit, rutil stb. ásványokon észleltek nyomási ikreket.



237. ábra.
Nyomási ikerlemezek kalciton

Plasztikus deformációval, transzlációval és ikersiklatással hozhatók kapcsolatba az *ütési és nyomási idomok*. Ha egy kősókristály kockalapjára hegyes tűt szorítunk, és erre hirtelen kis ütést mérünk, úgy a lapon egy keresztalakú *ütési idom* keletkezik. A kereszt két szára a rombtizenkettős lapok, a transzláció síkjai irányába mutat. Kalcit hasadási romboéderének lapjain az ütési idom két-két, a romboéder éleivel párhuzamos egyenes, közöttük a romboéderlap hosszabb átlójával párhuzamos, $(01\bar{1}2)$ szerinti finom ikerlemezek láthatók *(237. ábra)*.

Csillámok (001) lapján az ütési idom hatágú csillag, a csillámok álhatszöges kristályalakjának *(238. ábra)* megfelelően. A csillag egyik ága, amely a szimmetriasíkkal, tehát az *a* kristálytani tengellyel párhuzamos, hosszabb a másik kettőnél: ez a vezérvonal. A másik két ág az (110) lapokkal fut párhuzamosan. A vezérvonal segítségével bármilyen kis csillámlemezt kristálytani szempontból orientálni tudunk.



a) *b)*

238. ábra. Ütési (*a*) és nyomási (*b*) idom csillám (001) lapján

Ha a csillámlemezkére nem hirtelen ütést mérünk, hanem egy tompa, kb. 3 mm vastag üvegpálcával erősebb nyomást gyakorlunk, úgy ismét hatágú csillag keletkezik, de ennek ágai az ütési idom ágaihoz mérten 30°-kal elfordultak. Ezt az idomot *nyomási idom*nak nevezzük.

Az igénybevétel növekedtével képlékeny ásványoknál is elérkezünk a plasztikus változás határához, és e határt átlépve a kristály szilárd összetartása megszűnik, a kristály elhasad vagy eltörik.

c) Hasadás, törés

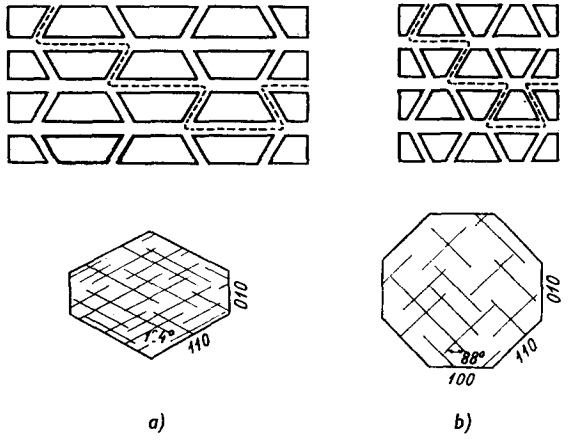
Ha mechanikai behatásra (ütés, nyomás, húzás) a kristály meghatározott síkok, kristálylapok mentén válik részekre, akkor a kristály hasad.

A hasadás annak a következménye, hogy a kristályrácsban az összetartó erő (kohézió) irányok szerint változó. A hasadás a legkisebb összetartó erő irányára (a kohézióminimumra) merőleges, a hasadás iránya tehát szerkezetileg adott.

A hasadáskor keletkezett sík, a hasadási lap, tömegpontokkal mindig igen sűrűn terhelt, tehát alacsony indexű kristálylap. E síkban érvényesül a legnagyobb összetartó erő (kohéziómaximum).

A mondottakból következik, hogy *csak kristály hasadhat*, de viszont nem minden kristály hasad. Mindig hasadnak a láncrácsú és rétegrácsú kristályok, mivel előbbiek rácsában az erős ion-, illetve atomkötés a térnek csak egy, utóbbiakéban csak két irányában hat. Láncrácsú kristályok a lánc húzódásával párhuzamosan két irányban hasadnak, pl. a piroxének és az amfibolok az (110) forma lapjai szerint. Az SiO_4-tetraéderek által alkotott láncok a *c* kris-

tálytani tengellyel húzódnak párhuzamosan. A láncokon belül erős ionos-kovalens összetartó erők hatnak, más irányokban már csak gyengébb erők érvényesülnek. Így a hasadás a *c* kristálytani tengely irányában futó láncok mentén fog bekövetkezni. Piroxéneknél a *c* kristálytani tengellyel párhuzamosan futó hasadási irányok 87° szöget zárnak be (*b*), míg a zárt láncokkal rendelkező amfiboloknál a hasadási irányok által bezárt szög értéke 124° (*a*) *(239. ábra)*.



a) b)

239. ábra. a) Amfibol és *b)* piroxén hasadásának magyarázata

A rétegrácsú kristályokban a rétegeken belül erős kötőerők hatnak, az egyes rétegek között azonban csak gyenge *van der Waals*-erők. Ezek a kristályok a rétegekkel párhuzamosan egy irányban kitűnően hasadnak, így pl. a grafit, molibdenit, brucit a (0001), a csillámok a (001) lap szerint.

A kristályrácsok túlnyomó részében a kötőerő kiterjed a térnek mind a három irányába. Az ilyen szerkezetű kristályok közül a fémes rácsúak nem hasadnak, ezek — mint erről már szó volt — nyújthatók.

Már Bravais kifejtette, hogy a tömegpontokkal legsűrűbben megterhelt és egymástól viszonylag nagyobb távolságra levő rácssíkok (kristálylapok) jöhetnek számításba mint hasadási lapok. Ez a geometriai összefüggés a rácsszerkezet és a hasadás között valóban fennáll, de csak olyan kristályokra, melyekben az alkotóelemek között heteropoláros erők nem hatnak. Utóbbi erők esetén a hasadási irányokat már nem egyedül a geometriai viszonyok határozzák meg.

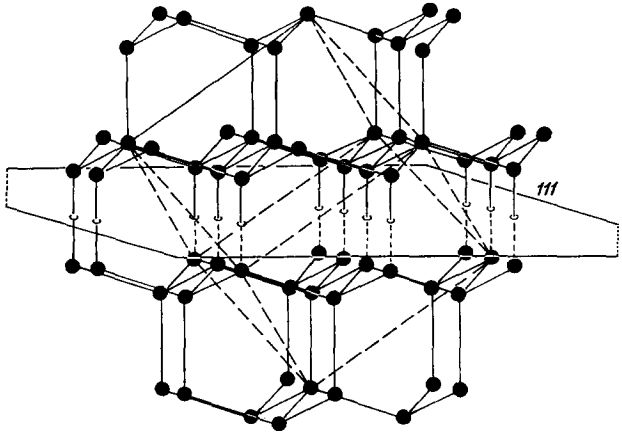
A gyémánt jellegzetes homöopoláros kristályaiban a hasadás értelmezhető a régi *Bravais*-féle felfogás szerint is, amennyiben a tömegpontokkal legjobban megterhelt rácssíkok az (111) lapokkal párhuzamosak, és ezekre a lapokra merőlegesen érvényesül a leggyengébb kötőerő.

A felületegységre (Å^2) eső hatékony kötések számát, különböző irányokban, az egymás mellé eső hálózati síkok között az alábbi táblázat tünteti fel.

Hálózati sík	A felületegységre ($Å^2$) eső C—C-kötések két szomszédos sík között
(111)	0,18
(110)	0,22
(221)	0,25
(100)	0,32

Nyilvánvaló, hogy a fentiek értelmében a gyémántnál az (111) a kitűnő hasadás síkja. Találtak még hasadást az (110) szerint is, ami a fentiekből szintén érthető *(240. ábra)*.

A szfalerit rácsa a gyémántrácsból vezethető le oly módon, hogy a C-atomokat felváltva Zn- és S-atomokkal cseréljük fel. A felületegységre eső Zn—S-



240. ábra. Gyémántrács a hasadás síkjával

-kötések száma tehát pontosan egyezik a gyémántnál a különböző síkokra vonatkozóan megállapított C—C-kötések számával. Olyan kristályoknál azonban, amelyek rácsában heteropoláros kötésjelleg is megnyilvánul, nem feltétlenül azon síkok mentén fog bekövetkezni a hasadás, amelyek között felületegységenként legkevesebb a kötések száma. Az ilyen ionos kötésű kristályoknál nemcsak az szükséges, hogy hasításkor viszonylag a legkevesebb kötést szakítsuk fel, hanem az is, hogy a hasadási sík mentén a rácsrészek egymás melletti eltolása révén azonos töltésű ionok jussanak egymáshoz minél kisebb távolságra, hogy az így érvényesülő taszítóerő a kristályt a hasadási sík mentén mintegy szétvesse.

A szfaleritnél az (111) síkokkal párhuzamosan történő bármely irányú eltoláskor mindig csak Zn- és S-atomok fognak a szomszédos hálózati síkokban egymás mellé kerülni. Az (111) tehát nem hasadási, ellenben igen jó transzlá-

ciós sík, amely mentén a kristály egyes részei az összetartás megszűnése nélkül elsiklathatók egymás mellett.

Ha a rács egy részét az (110) síkban a $[\bar{1}12]$ irányban $\frac{a}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}$ távolságra toljuk el, úgy azonos előjelű ionok kerülnek egymás mellé a lehető legrövidebb távolságra. Itt tehát elektrosztatikus taszítóerő érvényesül. Ez a hatás olyan erős, hogy jóllehet az (110) sík szerint a felületegységenkénti hatékony kötések száma több, mint az (111) síkkal párhuzamos szomszédos hálózati síkok között, a hasadás mégis az (110) szerint fog bekövetkezni.

A kősó tökéletesen hasad az (100) és kevésbé jól az (110) lap szerint. A kősórácsban minden Na^+-iont hat Cl^--ion, és minden Cl^--iont hat Na^+-ion koordinál. Ha most az (100) síkot nézzük, látható, hogy minden egyes ion hat kötéséből 4 az (100) síkban fekszik, és csak egy kötés irányul a szomszédos (100) sík felé. Ezt a kötést metszi át a hasadási sík. Kiszámítva a felületegységkénti ($Å^2$) kötések számát, a különböző síkokkal párhuzamosan, két-két hálózati sík között, a következő értékeket kapjuk:

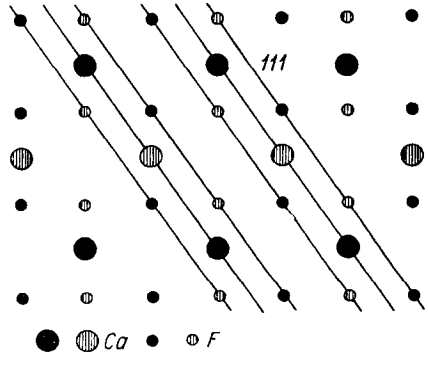
Hálózati sík	*AX-kötések felületegységenként* ($Å^2$), *két szomszédos hálózati sík között*
(100)	0,126
(110)	0,180

Minthogy az (100) irányában a legkisebb a felületegységenként ható kötések száma, érthető, hogy amennyiben a másik feltétel is teljesül, a hasadás ebben az irányban fog bekövetkezni. $a/2$ méretű eltolással az (100) és az (110) irányban is a két kristályfélben azonos előjelű ionok kerülnek egymás mellé, melyek taszítják egymást, a hasadás tehát bekövetkezhet. Minthogy azonban az (100) síkok között kevesebb a kötések száma, mint az (110) síkok között, a hasadás az (100) szerint fog bekövetkezni.

A fluorit (CaF_2) igen jól hasad az (111) lapokkal párhuzamosan. Az (111) síkkal párhuzamosan a következő módon váltakoznak a csak egy-egy ionfajjal terhelt rácssíkok

↓ ↓
... F—Ca—F—F—Ca—F—F— ...

A síkokat a zavartalan kristályban a Ca—F-kötések szilárdan összekapcsolják. Ha azonban a kristály egyik fele a másikhoz viszonyítva az (111) síkkal párhuzamosan a $(\bar{2}11)$ vagy



241. ábra. A fluoritrács (110) szerinti vetületben

az (112), illetve ($1\bar{2}1$) irányban $a\sqrt{\frac{1}{6}}$-mértékben eltolódik, úgy az egyik rácsfél F^--ionjai a másik rácsfél F^--ionjaihoz a legrövidebb távolságra kerülnek, s az azonos töltésű részek taszító hatása következtében a kristály az (111) sík mentén igen jól hasad *(241. ábra)*.

A most tárgyalt *Stark*-féle hipotézist Jagodzinsky cáfolja: szerinte a fő feltétel ionkristályok hasadása esetében, hogy a hasadás révén keletkezett két fél elektromosan kiegyenlített legyen.

A hasadás az ásványok egyik legkönnyebben meghatározható és igen jellemző fizikai sajátsága.

Minősége szerint a hasadás lehet:

tökéletes, ha a rendkívül könnyen nyerhető hasadási lapok kifogástalan simák, jól tükrözők, pl. a csillám, gipsz, galenit, kősó, kalcit, topáz hasadása;

jó, ha a még könnyen nyerhető hasadási lapok simák, de csak gyengén tükrözők, pl. a barit, földpát, augit hasadása;

rossz, ha a már nehezebben nyerhető hasadási lapok nem teljesen simák, és nem vagy alig tükrözők, pl. a gránát hasadása.

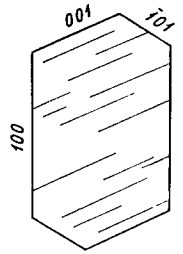
A hasadás végbemehet egy vagy több kristályforma lapjai szerint. Az egy kristályformához tartozó hasadási lapok egyenértékűek, a különböző kristályformákhoz tartozó hasadási lapok minőségileg különböznek egymástól. Pl. a galenit három irányban hasad az (100) lapjai szerint, a gyémánt négy irányban az (111) lapjai szerint. A galenit, illetve a gyémánt hasadási alakját határoló lapok egymás közt egyenértékűek. A barit az (110) és a (001) lapjai szerint, összesen három irányban hasad. Az (110) szerinti hasadási lapok egymás közt egyenértékűek, de a (001) szerinti hasadási lapokkal már nem egyenértékűek.

A hasadás szolgáltathat zárt formát, pl. a szabályos rendszerben az (100), az (110), az (111) szerinti, a háromszöges rendszerben az ($10\bar{1}1$) szerinti hasadás.

Az itt felsorolt egyszerű zárt formákon kívül egyes, kisebb szimmetriájú kristályrendszerbe tartozó ásványok hasítása révén kombináció alkotta zárt formát is kaphatunk, pl. a (001) és (110) szerint hasadó baritnál, a (001) és (010) szerint jól, az (110) szerint rosszul hasadó földpátnál. A legtöbb hasadás révén keletkezett kristályforma nyílt forma, éspedig rendszerint véglap vagy prizma, pl. a piroxének és amfibolok (110) szerinti két irányú hasadása prizmalapokat, a csillámok (001), a topáz (001), az euklász (010) szerinti egy irányú hasadása véglapokat szolgáltat.

A tökéletesen és részben a jól hasadó ásványokon a hasadási irány gyakran igen finom repedések alakjában mutatkozik meg. A tökéletesen hasadó ásványok ezekre a látható hasadási irányokra merőlegesen gyakran mutatnak gyöngyházfényt, melyet a rendkívül finom repedésekbe benyomult, igen vékony levegőrétegeken bekövetkező interferenciajelenségek okoznak. Egyes jól hasadó, nem fémes fényű ásványokat *„pát"* névvel illetnek, pl. kalcit = mészpát, sziderit = vaspát, barit = súlypát, földpát. Jól hasadó ásványok alapformáiként vagy véglapokként rendszerint hasadási lapokat választottak.

Mikroszkópi vizsgálatok céljaira készített vékony metszeteken a hasadási irányok az ásvány szemecskéit átszelő, a hasadás minőségétől függően éles vagy kevésbé éles vonalak alakjában jelentkeznek *(242. ábra)*. E hasadási irányok az ásványszemecske kristálytani orientációjának meghatározását nagymértékben megkönnyítik. A finom repedésekbe benyomuló víznek igen nagy szerepe van az ásvány mállásában.



242. ábra. Hasadási irány a szanidinkristály (010) lapján

Törik az ásvány, ha mechanikai behatásra kristálytani irányoktól függetlenül megjelenő, egyenetlen felületek mentén válik részekre. Minél tökéletesebben hasad valamely ásvány, annál nehezebb kristályán törési felületet nyerni.

A törési felület lehet:

kagylós, pl. az opálé. A felületen a kagyló héjához hasonló bemélyedéseket látunk;

egyenetlen, pl. a berill, kalkopirit, pirrhotin törése. A felület ilyenkor teljesen szabálytalan;

egyenes, pl. a jászpiszé. A felület többé-kevésbé sima;

szálkás, pl. a tűzkőé. A felületen apró szilánkokat, szálkákat látunk;

horgas, pl. a fémeké. A felületen kis, görbült szálak, horgok állanak ki;

földes, pl. a kaolin esetében. A fénytelen felületen finom por marad vissza.

Az ásványoknak mechanikai behatásokkal (ütés, szakítás, nyomás, csavarás) szemben tanúsított ellenállása, szilárdsága technikai szempontból gyakran jelentős. Mikor az ásványt részekre hasítjuk vagy darabokra törjük, a kristályt összetartó rácsenergiát kell legyőzni. Mivel a kötőerő legyőzéséhez szükséges energia ismerete sok esetben technikai szempontból fontos érték, igyekeztek ezt az értéket kísérleti úton meghatározni. E kísérletek során arra a meglepő eredményre jutottak, hogy egyrészt a kísérleti úton nyert értékek sokszor erősen különböztek egymástól, másrészt, hogy ezek az értékek csak töredékét adták az elméleti úton, az illető kristály rácsenergiájából számított értékeknek.

A 33. táblázat a gyakorlati és elméleti szakítási szilárdságot mutatja be kg/cm²-ben, SMEKAL szerint.

33. táblázat

Ásvány	Gyakorlati középérték	Elméleti érték	Elméleti érték / Gyakorlati érték
Kősó	24	40 000	1700
Fluorit	221	90 000	450
Kvarc,			
c tengellyel párhuzamosan	1160	100 000	90
c tengelyre merőlegesen	850	80 000	90

A nyomással, szakítással és csavarással szemben kifejtett ellenállás értéke is lényegesen különbözik egymástól, de ezek az értékek — mint az anizotrop testeknél várható — az irányoktól is függnek. A kvarcon észlelt értékeket BERNDT szerint a 34. táblázat mutatja be.

34. táblázat

A szilárdság minősége	*c* tengellyel párhuzamos (kg/cm²)	*c* tengelyre merőleges (kg/cm²)
nyomási	25 000	22 800
szakítási	1 160	850
csavarási	1 400	920

Mindezek az értékek azonban messze a számított értékek alatt maradnak. Az elméleti és a gyakorlatban észlelt értékek közötti igen nagy különbségnek az okai a rácsszerkezet „építési hibái", a rácsba betelepült idegen ionok, a rácsból hiányzó építőkövek, a kristály mozaikkristály volta. A természetben előforduló kristályok túlnyomó részben nem *ideális*, hanem úgyszólván kivétel nélkül *reális* kristályok, mindegyikük rácsában előfordulnak hibák, hiányosságok. Már az ideális és reális kristályokról szóló fejezetben említettük, hogy ezek, a műszerekkel rendszerint nem észlelhető hibák a legtöbb fizikai sajátságot (fajsúly, optikai sajátságok stb.) nem befolyásolják, annál inkább a szilárdságot. Apró repedések, a kristály felületének sérülései, zárványok szintén befolyással vannak a szilárdságra. Ha szakítási kísérlet előtt a kristály felületét óvatosan leoldjuk, és a kísérlethez fokozatosan kisebb átmérőjű kristálypálcát használunk, akkor a kísérletileg talált szakítási érték rohamosan emelkedik, és mindjobban megközelíti az elméleti értéket, mint ezt STRANSKI-nak a kősókristályokból hasított pálcikákon végzett szakítási kísérletei bizonyítják.

A természetben néha egyes ásványok, melyekre egyáltalában nem jellemző a finom szálas megjelenés, igen vékony, hajszerű képletekben jelennek meg. Ezeket whiskereknek nevezzük. A whiskerek 0,05—60 mμ átmérőjű egykristályok. Fémek, különleges körülmények között keletkezett sók képezhetnek whiskereket, s ezek húzási, szakítási, csavarási értékei már közel megfelelnek a számított értékeknek. A whiskereknek az ideális kristályokat erősen megközelítő jó sajátságai a növekvő átmérővel rohamosan csökkennek. A whiskerek jóval nehezebben oxidálódnak, nehezebben szenvednek korróziót, mint ugyanazon anyag polikristályos példányai. Különösen nagy a whiskerek fontossága a szupravezetés jelenségének tanulmányozásánál. A technikában való elterjedésüket rendkívül kicsiny voltuk (1—2 cm hosszúság mellett legfeljebb 25 mμ átmérő) gátolja.

d) Keménység

A keménység az az ellenállás, amelyet a kristályos test felülete mechanikai behatásokkal szemben tanúsít. A keménység az ásványoknak igen jellemző, a technika szempontjából nagyon lényeges sajátsága. A keménység vektoriális sajátság, és nagymértékben függ a hasadástól.

Az ásványok keménységét különböző módokon határozhatjuk meg, és e szerint a keménységnek különböző változatait ismerjük: karcolási, csiszolási, nyomási, fúrási keménységet. Az ásványtanban a legrégebben és leggyakrabban a karcolási keménységet határozzák meg.

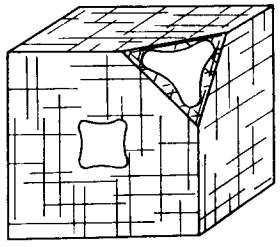
Több, mint száz éve, hogy MOHS standard ásványokból egy tíz tagú skálát állított össze, amelyben minden nagyobb sorszámú ásvány karcolja az előtte álló, nála kisebb sorszámúakat. A *Mohs-féle skála:*

1. talk (zsírkő), körömmel könnyen karcolható;
2. gipsz, körömmel nehezebben karcolható;
3. kalcit, körömmel nem, tűvel könnyen karcolható;
4. fluorit, tűvel nehezen, késsel könnyen karcolható;
5. apatit, tűvel nem, késsel nehezebben karcolható, reszelő könnyen fogja;
6. földpát, késsel nem karcolható, reszelő fogja;
7. kvarc, üveget karcolja, acéllal szikrázik;
8. topáz, üveget karcolja;
9. korund, üveget karcolja;
10. gyémánt, üveget karcolja.

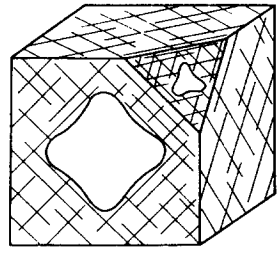
Annak az ásványnak a keménységét, amelyé pl. a kalcité és a fluorité közé esik, 3,5-del jelöljük.

Már HUYGENS észlelte a XVII. században, hogy egyazon ásvány keménysége az iránytól függ. A XIX. század eleje óta (SEEBECK) az irány szerint változó keménységet külön e célra szerkesztett műszerekkel, a *szklerométerekkel* határozzák meg. A szklerométer egy terhelhető, igen kemény (acél vagy gyémánt) tű, mely alatt a vizsgálandó ásványnak sima, a tűre merőlegesen elhelyezett darabja könnyen gördülő kocsin elmozdítható. A tűt megterheljük, hogy rászoruljon a kristály sima lapjára, utána a kocsihoz erősített, egy csigán átvezetett drót végén levő serpenyőt addig terheljük súllyal, míg a kocsit elhúzza, miközben a tű az ásvány felületén karcot ejt. Minél lágyabb az ásvány, annál kevesebb súly kell az ásvány elmozdításához. A karcolás előidézéséhez szükséges súly tehát arányos a keménységgel. Ha a kristálylemezt vízszintes síkban elforgatva, rajta a keménységet különböző irányokban megmérjük, s a kapott értékeket vektorokként ábrázoljuk, megkapjuk a *keménységi görbét* (*243.* és *244. ábra*). A keménységi görbék szemléletesen mutatják, hogy a keménység leginkább a jól hasadó ásványoknál függ az iránytól, tehát a keménység változását a hasadás jelentősen befolyásolja. A keménység mindig a hasadási lapon a legkisebb, reá merőlegesen a legnagyobb. Különösen feltűnő ez a jelenség a

cianit nevű ásványnak (100) szerint kitűnően hasadó kristályain. A hasadási lapon, a *c* tengely irányában a keménység 4,5, reá merőlegesen 7. A gyémántköszörűsök is régen észrevették már, hogy a gyémánt keménysége a hasadási

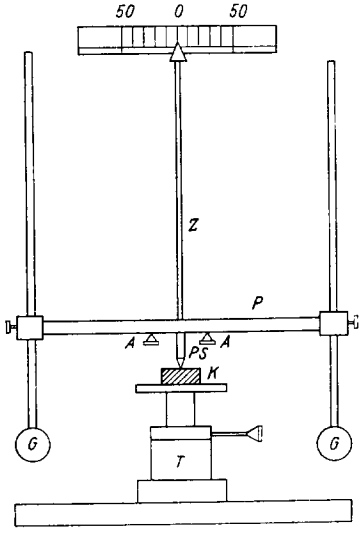


243. ábra. Keménységi görbék a kősó (100) és (111) lapján



244. ábra. Keménységi görbék a fluorit (100) és (111) lapján

lapon (111) kisebb, mint a csúcsokon és az éleken. Az egy irányban kitűnően hasadó ásványok, pl. csillámok hasadási lapján a keménységi görbe kör, e lapra merőleges lapokon ellipszis, melynek kisebb tengelye a hasadási lappal párhuzamos, a nagyobb viszont merőleges reá. Ha a kristály több irányban hasad, a legnagyobb keménységet mindig két hasadási irány metszésének irányában kapjuk. Amennyiben a hasadási irány merőleges a vizsgált kristálylapra, úgy a keménység a hasadási irányra merőlegesen jobb- és balfelé azonos értéket ad. Ha azonban a hasadás iránya a keménységre vizsgált kristálylappal 90°-tól eltérő szöget zár be, akkor a hegyesszög irányában nagyobb, a tompaszög irányában kisebb a keménység értéke.



245. ábra. Kusnetzov- és Lavrentjeva-féle inga

Kusnetzov és Lavrentjeva a keménységet ingamódszerrel mérte *(245. ábra)*. A kb. 1 kg súlyú ingarúd egy, a középpontjában elhelyezett, igen kemény acélból készült ékre támaszkodik. Az ék élét a vizsgálandó kristály lapjára helyezzük, az ingát kilendítjük, és megfigyeljük lengéseinek csillapodását. Minél kevésbé hatol be az ék a kristályba, minél kevésbé roncsolja ennek felületét, annál kisebb lesz a csillapodás. A lengés csillapodásának idejéből a keménység számítható.

A nyomási keménység meghatározására adott méretű, igen kemény acélgömböcskének (Brinell) vagy egy gyémántoktaéder csúcsának (Vickers) a kristálylapba való benyomásához szükséges erőt mérik. Utóbbi módszer jobb, mert a nyert nyomási piramisok oldalhossza mik-

roszkóp alatt könnyen mérhető. Ezt a módszert általában mikroszkópos érc- és fémvizsgálatra alkalmazzák.

PFAFF és JAGGAR fúrási módszere szerint állandó méretű gyémántcsúcs forog egyenletes sebességgel a kristálylemezen, és ezt egyenlő terheléssel egyenlő mélységig fúrja. A fúrás időtartama függ az ásvány ellenállásától, tehát alkalmas a keménység mérésére.

A csiszolási vagy koptatási módszert ROSIWAL dolgozta ki. A keménységet a vizsgálandó ásvány 4 cm^2 felületű darabjának standard körülmények között végzett csiszolásával előállott súlyveszteség, illetve térfogatcsökkenés reciprok értékével állította arányba 100-nak választva a kvarc (0001) lapján mért csiszolási értéket.

35. táblázat

Ásvány	Relatív csiszolási keménység	Ásvány	Relatív csiszolási keménység
talk (tömött)	0,59	apatit ($10\bar{1}0$)	5,19
gipsz (010)	0,36	ortoklász (001)	17,2
kősó (100)	1,18	ortoklász (010)	25,7
kősó (111)	1,35	ortoklász (100)	27,7
kalcit (középérték)	2,90	kvarc (0001)	100
fluorit (111)	2,83	topáz (001)	86,6
fluorit (100)	3,05	topáz (110)	121
apatit (0001)	3,30	korund (középérték)	949

A gyémánt ROSIWAL szerint 140-szer keményebb a korundnál.

A fúrási és csiszolási keménységet inkább a technikában használják, a nyomási keménységet a fém- és ércvizsgálatban.

Egyenlő keménységű anyagok közül a ridegebbek könnyebben fúrhatók, csiszolhatók, mint a szívósak és rugalmasak. Csiszolás esetében a csiszolóanyag benyomul a kristály felületébe, és onnan darabkákat szakít ki. Mivel ez a munka a határfelület feszültsége ellen történik, a csiszolási keménységet nagyban befolyásolja a csiszolásnál használt folyadék minősége. Így pl. a fémek megmunkálása vizes szappanoldatban a legkönnyebb, a kvarc csiszolási keménysége oktilalkohol alkalmazásakor csak fele oly nagy, mintha vizet használnának.

A keménység függését a rácsszerkezettől már a hasadással való szoros kapcsolat is mutatja, de legélesebben bizonyítja ezt a szénnek két eltérő rácsszerkezetű kristályos változata, a grafit és a gyémánt keménysége közötti óriási különbség. Más polimorf anyag változatai is mutatnak kisebb-nagyobb eltérést a fizikai sajátságokban, így keménységükben is.

A keménység az atomok, illetve ionok távolságával fordítva arányos. Míg a gyémánt rácsában a szénatomok egymástól való távolsága mindig 1,54 Å, a grafit rácsában a rétegek közötti távolság ennek több mint kétszerese, 3,40 Å. A nagyobb atomok, illetve ionok magától értetődően távolabb esnek egymás-

tól, mint a kisebbek, ezért teljesen azonos rácstípus és kötésmód mellett a rádiusz növekedésével csökken a rács tömöttsége és evvel együtt a keménység is, pl.:

Ásvány	*Atomtávolság*	*Keménység*
gyémánt	1,54	10
karborundum	1,89	9
szilícium	2,35	8
germánium	2,43	6

Ionrács esetében az ionok távolsága (az ionrádiusz nagysága) hasonló módon befolyásolja a keménységet. Az alábbi, kétvegyértékű ionokból álló, kősóráccsal bíró vegyületek keménysége az ionok távolságával a következő módon változik:

Vegyület	*A—B távolság*	*Keménység*
MgO	2,10	6,5
CaO	2,40	4,5
SrO	2,57	3,5
BaO	2,77	3,3

Nő a keménység a vegyértékekkel, mint az alábbi, kősó típusú ráccsal rendelkező, közel azonos iontávolságú vegyületek mutatják:

	NaF	MgO	ScN	TiC
A—B távolság, Å	2,3	2,1	2,2	2,2
Keménység	3,2	6,5	7,5	8,5
vagy	NaCl	CaS		
A—B távolság, Å	2,81	2,84		
Keménység	2	4		

Általában tehát a keménység növekvő vegyértékkel és csökkenő iontávolsággal növekszik, az ezek kapcsán növekedő elektrosztatikai vonzás ugyanis tömöttebbé, szilárdabbá teszi a rácsot. A karcolási keménység értéke változik a hőmérséklettel. A jég keménysége olvadáspontja közelében 1,5—2, —44C° hőmérsékleten 4.

Meg kell említenünk, hogy az azonos rácstípusú, de növekvő vegyértékű anyagoknak a keménységgel együtt olvadáspontja is nő. E tények szintén a rács növekvő ellenállóképességére mutatnak.

A gyenge *van der Waals*-kötés igen kis keménységet eredményez, a molekularácsú kristályok lágyak. Kicsi a keménysége a kristályvizet tartalmazó ásványoknak is, a kristályvíz-molekulák ugyanis semlegesek, és így csak gyenge molekulakötéssel kapcsolódhatnak.

Csökkenti a keménységet transzlációs síkok jelenléte is, mert a siklatható kristályrészek egymás mellett könnyen elmozdíthatók.

A szerkezet és a keménység összefüggése alapján nagyjából érvényes következtetéseket vont le SZÁDECZKY KARDOSS E. az egyes vegyület- és szerkezettípusokra vonatkozólag, egy ásványrendszeren belül.

1. A terméselemek közül a fémes rácsú elemek kis vagy közepes keménységűek, mert egy vagy több transzlációs síkjuk van. A kén és a grafit lágy, mivel előbbinek molekula-, utóbbinak rétegrácsa van. A kis szénatomokból felépített gyémánt a legkeményebb anyag.

2. A szulfidok túlnyomó hányada kicsi, legfeljebb közepes keménységű (2—4), mert az anion rádiusza (S^{2-} = 1,78 Å) nagy, és viszonylag nagyok a kationok ionrádiuszai is. Csak a vascsoport szulfidjai keményebbek (4—7) az e csoportba tartozó elemek kis ionrádiusza folytán. Különösen lágyak a rétegrácsú (molibdenit) és molekularácsú (auripigment) szulfidok.

3. Az oxidok általában kemények, az O^{2-} ionrádiusza ugyanis 1,32 Å, tehát kisebb a kénionénál. A legkeményebbek a kis kationok (Al^{3+} 0,57 Å, Be^{2+} 0,34 Å) oxidjai, pl. a korund Al_2O_3 keménysége 9, a krizoberill $BeAl_2O_4$ keménysége 8,5. A hidroxidok keménysége kisebb, mert az OH-ion csak gyenge kötéseket létesít.

Az összetett ionokat (SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, NO_3^- stb.) tartalmazó ásványok keménysége a gyökök nagyságától és vegyértékétől függ.

4. A szilikátok általában kemények, átlagos keménységük 5—7, mert az SiO_4-gyök négy vegyértékű. Különösen kemények a tömött rácsú és kis kationt tartalmazó nezo- és cikloszilikátok (berill $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, topáz $Al_2F_2SiO_4$, fenakit Be_2SiO_4, K = 8). Általában lágyabbak a kevésbé tömött rácsú tektoszilikátok, különösen a zeolitok. Leglágyabbak a rétegrácsú, kitűnően hasadó filloszilikátok.

5. A foszfátok és rokon vegyületek közepes (3—5) keménységűek, a PO_4-gyök ugyanis csak három vegyértékű.

6. Ugyancsak kis keménységűek a szulfátok és rokon vegyületek is, mert a SO_4-gyök két vegyértékű. A kristályvizet tartalmazó szulfátok keménysége kisebb a kristályvizet nem tartalmazókénál.

7. A karbonátok keménysége általában valamivel nagyobb, mint a szulfátoké, mert a CO_3-gyök valamivel kisebb, mint az SO_4-gyök. A karbonátok osztályába tartozó nitrátok kis keménységűek, mert az NO_3-gyök egy vegyértékű.

8. A halogénvegyületek lágyak vagy közepes keménységűek, mert a halogén anionok ionrádiusza nagy. Mivel a Cl^- ionrádiusza 1,8 Å, a F^--é 1,3, a kloridok lágyabbak, mint a fluoridok.

9. Az organikus vegyületek molekularácsúak, tehát lágyak.

Mivel a drágakövektől szépség és ritkaságon kívül ellenállóképességet is megkövetelünk, a gyémánt mellett legértékesebb drágakövek a legkeményebb oxidok és a nemes szilikátok közül kerülnek ki. Ugyanezen ásványok kevésbé szép példányait rendkívüli keménységük miatt a technika hasznosítja csiszoló-, vágó-, fúrókészülékekben. A leglágyabb, rétegrácsú ásványokat (grafit, talk) régebben a gyakorlatban mint súrlódáscsökkentő anyagokat használták.

2. A KRISTÁLYOK FÉNYTANI (OPTIKAI) SAJÁTSÁGAI

Az ásványok fizikai sajátságai közül a fénnyel szemben tanúsított viselkedésük, fénytani sajátságaik a legfontosabbak. Részben azért, mert ezek a sajátságok egészen apró kristálytöredékeken is biztosan és gyorsan meghatározhatók, részben, mert a nyert eredmények pontos számadatokkal jellemezhetők, s így ezek az adatok az ásványok meghatározására használhatók fel. A kristályoptika tehát az általános ásványtannak egyik legfontosabb része.

A FÉNY SAJÁTSÁGAI

A különböző energiafajták, amelyek Földünkön a szervetlen és szerves világ jelenségeiben megnyilvánulnak és egymásba átalakulnak, végeredményben a Napból származnak. A Nap energiája sugárzás révén kerül földünkre. Az a sugárzás, mely a Nap energiáját közvetíti hozzánk, ellentétben pl. a hangsugárzással, nemcsak anyagban (gáz, folyadék, szilárd test), hanem vákuumban is tovább terjed. A Nap energiájának terjedése sugárzás révén, hullámszerűen történik, ezeket a hullámokat elektromágneses hullámoknak tekintjük. A különböző hosszúságú elektromágneses hullámok különböző természetűek. A 0,0004 mm és 0,0008 mm (400—800 mμ) hullámhosszú sugárzást szemünkkel észlelhetjük, ezek a látható fénysugarak. A rövidebb hullámhosszú sugarak 0,0001 mm-ig az ultraibolya, a hosszabb, 0,3 mm-ig terjedő sugarak az ultravörös vagy hősugarak.

A sztratoszférában a napsugárnak
43%-a hősugár, 52%-a fénysugár, 5%-a ibolyántúli sugár.
A felszínen a napsugárnak
60%-a hősugár, 39%-a fénysugár, 1%-a ibolyántúli sugár.

A fény mibenlétét NEWTON kísérelte meg magyarázni az 1704-ben közzétett, úgynevezett korpuszkuláris elméletével, melynek értelmében a fény olyan rendkívül finom anyag, melyet a fénylő testek lövelnek ki magukból. Míg NEWTON a fénynek anyagi természetet tulajdonított, addig kortársa, HUYGENS szerint (1690), kinek elméletét FRESNEL fejlesztette tovább (1817), a fény a mindent kitöltő, hipotétikus éterrészecskéknek a fény terjedési irányára merőleges (transzverzális) rezgése. A rezgésbe jutó éterrészecskék sora a fénysugár. Ezzel az elmélettel sikerült FRESNEL-nek a kristályoptika minden fontos jelenségét megmagyaráznia.

Mindazok a fényjelenségek, amelyeket a klasszikus fizika ismert, és amelyekre előbb a *Newton*-féle korpuszkuláris, majd a *Huygens—Fresnel*-féle hullámelmélet keresett magyarázatot, leírhatók voltak a *Maxwell*-féle elektromágneses fényelmélettel, mely a fényt mint váltakozó elektromos és mágneses tér rezgése folytán keletkező és tovaterjedő hullámmozgást fogja fel. A fényt eszerint v

rezgésszáma (frekvenciája) és c terjedési sebessége (vákuumban $c = 2{,}997\,76 \cdot 10^{10}$ cm/sec) határozza meg. A terjedési sebesség és frekvencia hányadosa a fény λ hullámhossza, melynek egysége a millimikron (1 mμ = 10^{-7} cm) vagy az Ångström (1 Å = 10^{-8} cm.).

A huszadik század elejétől kezdve váltak ismertté olyan fényjelenségek (a fekete test sugárzása, a fotoelektromos jelenség, a folytonos röntgensugárzás, a *Compton*-effektus), amelyekben a fény atomokkal és molekulákkal lép kölcsönhatásba. Ezeket a jelenségeket, amelyekben az atom alapvető kvantumos szerkezetének van szerepe, többé nem lehetett a fény elektromágneses elméletével sem megmagyarázni. MAX PLANCK ismerte fel, hogy a felsorolt jelenségek is leírhatók, ha pl. hevítéskor az anyag által kibocsátott ν rezgésszámú sugárzást $h\nu$ nagyságú *energiakvantumok*ból, tehát korpuszkulákból állóknak tekintjük, ahol h a *Planck*-féle hatáskvantum ($6{,}624 \cdot 10^{-27}$ erg·sec). Mint azt már az anyag szerkezetének rövid ismertetésekor kifejtettük (123. oldal), az anyagi rendszer (atom vagy molekula) energianívói közötti különbség egyenlő a kisugárzott színképvonal energiájával (*Planck—Einstein*-egyenlet):

$$E_n - E_m = h\nu.$$

A fény $h\nu$ nagyságú kvantumait *fotonok*nak nevezzük.

A fénynek itt vázolt ún. kvantumelmélete látszólag ismét ellentétbe került a XX. század első negyede táján felismert és kísérletileg is igazolt elektroninterferencia jelenségével, mely azt mutatta, hogy a még kisebb anyagi részecskéknek tekintett elektronoknak is hullámtermészetük van, mert ugyanúgy létrehoznak interferenciajelenséget fémfóliákon, mint a röntgensugarak kristályrácsokon.

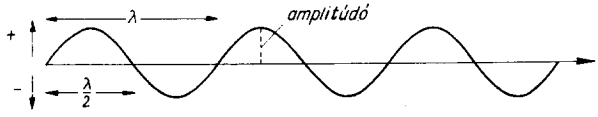
A fénynek ez a kettős (dualisztikus) természete azonban egységesen magyarázható DE BROGLIE azon megállapítása alapján, mely szerint minden anyagi részecskéhez, így a fénykvantumhoz vagy az elektronhoz is megfelelő rezgésszámú hullám tartozik (*anyaghullámok*). Eszerint a fény $h\nu$ korpuszkulái a ν frekvenciának megfelelő hullámhosszú fényhullámot képviselnek $\left(\text{ahol } \lambda = \frac{h}{mv}\right)$.

A kristályoptika keretében tárgyalandó jelenségek legegyszerűbben a fény hullámelmélete alapján értelmezhetők, ezért ezeket a jelenségeket a hullámelmélet szerint tárgyaljuk. A fényt mint hullámot, mint térben és időben változó mennyiséget fogjuk fel. A polarizáció jelensége a fényhullámok transzverzális voltát bizonyítja, így a fény a periodikusan változó fényvektorral jellemezhető, melynek iránya a tér minden pontjában merőleges a fény terjedési irányára. (Ha a fény lineárisan poláros, a fényvektor megállapodás szerint a fény rezgési síkjában van.) A transzverzális hullámok véges c fénysebességgel terjednek. A fény terjedési sebessége bármely közegben kisebb, mint vákuumban. Azokat a testeket, amelyekben a belépő fénysugár sebessége az előző közeghez viszo-

nyítva csökken, *optikailag sűrűbb* közegnek, azokat, amelyekben a fénysebesség növekszik, *optikailag ritkább*nak mondjuk. A fénysebesség (c), hullámhossz (λ), illetve rezgésszám (ν) közötti összefüggést a

$$c = \nu \cdot \lambda$$

egyenlet fejezi ki. Hullámhosszon (λ) értjük a két legközelebbi, azonos fázisban levő pont távolságát. A rezgésidő (T) az egyes rezgés megtételéhez szükséges időtartam, melynek reciprokja a rezgésszám vagy frekvencia (ν). A rezgés amplitúdója E_0 *(246. ábra).*



246. ábra. A fénysugár mint transzverzális hullámmozgás

A látható fény hullámhossza 4000 Å (ibolya) és 8000 Å (vörös) közé esik. A fehér fényben együttesen szerepelnek a különböző hullámhosszú színek, míg a monokromatikus fénynek meghatározott hullámhossza van. A fehér fény tehát heterogén, különböző hullámhosszú, míg az egyes színeknek megfelelő sugarak homogének, azonos hullámhosszúak. A kristályoptikai méréseket mindig monokromatikus, meghatározott hullámhosszú fényben végezzük. Ilyen sugarakat vagy a fehér fény monokromátorral való felbontásával, vagy valamely elem gőze segítségével (lángfestés útján) állítunk elő.

A fénysugár valamely testbe belépve vagy nagyobb távolságra halad, akkor a test *átlátszó,* vagy hamarosan intenzitását elveszti, akkor a test *átlátszatlan,* opak. Utóbbi esetben a fényt a test *abszorbeálja.*

a) A fény terjedése izotrop, illetve anizotrop közegben

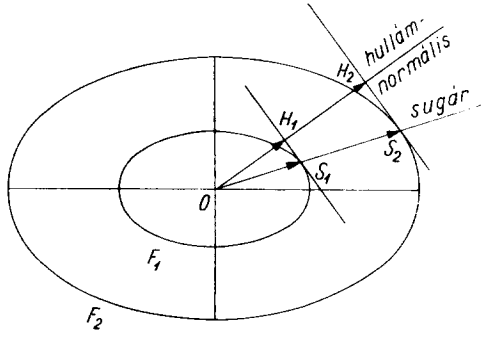
Izotrop közegben egy pontszerű fényforrásból minden irányban azonos sebességgel terjedő fényhullámok bizonyos idő alatt a különböző irányokban azonos távolságra jutnak el. Ezen pontok összessége a *hullámfelület,* mely vakuumban, optikailag izotrop közegben (gázokban, a legtöbb folyadékban, üvegekben, szabályos rendszerbe tartozó kristályokban) *gömbfelület.* Optikailag anizotrop közegben (a szabályos rendszer kivételével minden más kristályrendszerbe tartozó kristályban) a fényhullámok irány szerint változó sebességgel haladnak, így a hullámfelület általában *ellipszoid.*

A hullámfelület egy-egy pontjához érintősíkot szerkesztve megkapjuk a *hullámfrontot,* melyre a hullámfelület középpontjából emelt merőleges a *hullámnormális.*

A fénysugár lényegében az a geometriai vonal, amely mentén a hullámmozgás a kiindulási ponttól egy másik pontig eljut, az az irány, amelyben a fényenergia tovaterjed.

A *Huygens*-féle elv értelmében minden pont, ahová a fény eljut, egy elemi hullám kiindulópontjának tekinthető. Így pl. izotrop közegben a hullámfelület (gömbfelület) minden pontja felfogható mint új gömbhullám kiindulópontja. Hasonló módon egy sík hullámfront minden egyes pontja is új gömbhullám kiindulási pontjának tekinthető. Ezen gömbhullámok közös érintősíkja az új hullámfront. A gömb sugara és az érintősíkhoz a centrumból húzott merőleges (hullámnormális) egybeesik.

Anizotrop közegben a hullámfelület ellipszoid lévén a hullámnormális és a sugár általában nem esik egybe *(247. ábra)*. Ellipszoid felület (vagy metszetben ellipszis) esetén csak az ellipszoid (ellipszis) kis-, illetve nagytengelye irányába eső sugár merőleges az érintősíkra és esik egybe az adott ponthoz húzott érintősíkra emelt normálissal, minden más ponthoz húzott érintősík esetében a sugár és a normális eltérnek egymástól.



247. ábra. Hullámfelület

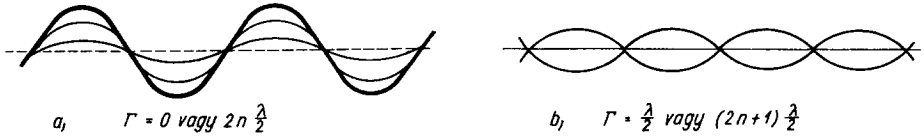
A kristályoptikában általában a normális sebességet használják. Legyen F_1, illetve F_2 a hullámfelület t_1, illetve t_2 idő után $(t_2 > t_1)$. A sugár S_1 ponttól $t_2 - t_1 = \Delta t$ idő alatt S_2 pontba jut. Az $\overline{S_1S_2}/\Delta t$ a sugársebesség. Az F_1 felület S_1, valamint az F_2 felület S_2 pontjához szerkesztett érintősíkra (hullámfrontra) a hullámfelület középpontjából emelt merőleges az S_1S_2 sugárhoz tartozó hullámnormális. A $\overline{H_1H_2}/\Delta t$ a sugársebességtől eltérő hullámsebesség.

b) A fény interferenciája

Egy fényforrásból származó, azonos irányban haladó, egymáshoz képest késéssel induló azonos rezgésszámú fényhullámok egymással találkozva új hullámmá tevődnek össze: interferálnak. Az eredő hullám sajátságai az interferáló hullámok amplitúdójától és útkülönbségétől függnek *(248/a—b. ábra)*.

Ha az útkülönbség a két hullám között a fél hullámhossz páros számú többszöröse $(2n\lambda/2)$ — hullámhegy hullámheggyel találkozik —, a két fénysugár erősíti egymást, az amplitúdó és vele a fényerősség nő. Ha az útkülönbség a hullámhossz felének páratlan számú többszöröse $/(2n + 1)\lambda/2/$ — hullámhegy hullámvölggyel találkozik —, a két fénysugár gyengíti egymást, az amplitúdó

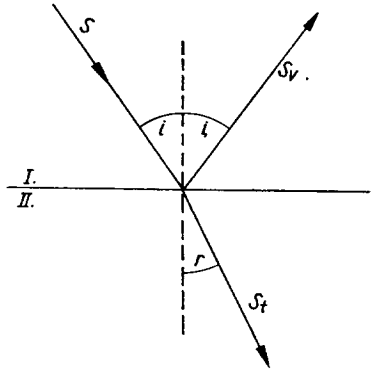
és ezáltal a fényerősség csökken, sőt, amennyiben az interferáló hullámok amplitúdója egyenlő, a két fénysugár kioltja egymást.



248. ábra. a) Azonos hullámhosszú, különböző amplitúdójú sugarak interferenciája, *b)* azonos hullámhosszú, különböző amplitúdójú sugarak félfázis eltolódással

c) A fényvisszaverődés

Ha fénysugár esik valamely izotrop közeg felületére, erről részben visszaverődik, részben pedig behatol a közegbe. Hogy a fényenergia hányadrésze hatol be a közegbe, és hányad része verődik vissza ennek felületéről, ez függ a közeg fénytörésétől, a beesési szögtől, a közeg felületének állapotától. A beeső sugárnak a beesési merőlegessel bezárt szögét beesési szögnek nevezzük. A beeső sugáron és a beesési merőlegesen át fektetett sík a beesés síkja *(249. ábra)*. A visszaverődő sugárnak ugyancsak a beesési merőlegessel bezárt szöge a visszaverődési szög.



249. ábra.
Fénytörés és fényvisszaverődés

A fényvisszaverődésre (reflexióra) a következő törvény érvényes: a visszavert sugár a beesési síkban van; a visszaverődési szög egyenlő a beesési szöggel.

d) A fénytörés

A fénysugár az egyik közegből a másikba jutva a határfelületen megváltoztatja sebességét és irányát. Ez a jelenség a fénytörés vagy refrakció. A fénytörésre érvényes a *Snellius—Descartes-féle törvény*, mely szerint a megtört sugár a beesési síkban van; a beesési szög (i) (incidencia) és a törési szög (r) (refrakció) színuszának hányadosa a beesési szögtől független és a két közegre jellemző állandó:

$$\frac{\sin i}{\sin r} = n,$$

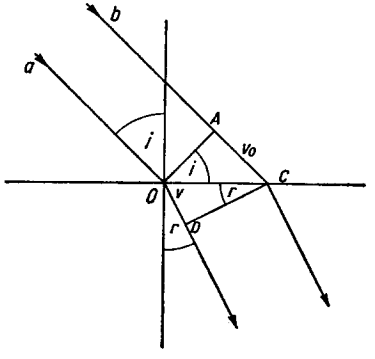
ahol n az anyag törésmutatója.

Amennyiben a fénysugár optikailag ritkább közegből optikailag sűrűbb közegbe hatol, úgy a beesési merőlegeshez törik, amennyiben optikailag sűrűbb közegből optikailag ritkábba megy át, úgy a beesési merőlegestől törik.

A fénytörés értékét a levegőre mint egységre vonatkoztathatjuk. Tulajdonképpeni egység a légüres tér, azonban a levegő fénytörése, 1,0009 csak a negyedik tizedesben tér el a légüres térre vonatkoztatott, abszolút egységet jelentő törésmutatótól, s ez a kis eltérés már a kísérleti hibák határán van.

A levegőre vonatkoztatott törésmutató — homogén fényt alkalmazva azonos hőmérsékleten és nyomáson — minden anyagra 1-nél nagyobb, az illető anyagra jellemző érték. Mivel optikailag izotrop közegben a fény sebessége minden irányban azonos értékű, a fénytörés is minden irányban egyenlő. Valamely anyag törésmutatója egyenlő a fény közegbeli sebességének reciprok értékével:

$$n = \frac{1}{v}.$$



250. ábra. A törési együttható és a sebesség összefüggése

Érkezzen a levegőből egy közeg határára i beesési szöggel párhuzamos sugárnyaláb *(250. ábra)*, az O ponthoz tartozó hullámfront OA. Mikor az O-ban levő sugár már belép a második közegbe, a másik sugár A-nál még a levegőben halad. Mire ez a sugár is elérkezik a második közeg határához, az első sugár az OD utat tette meg a második közegben. Jelöljük az $\overline{AC}$ távolságot (sebesség a levegőben) v_0-lal, az $\overline{OD}$ távolságot (sebesség a közegben) v-vel, akkor

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{\frac{\overline{AC}}{\overline{OC}}}{\frac{\overline{OD}}{\overline{OC}}} = \frac{\overline{AC}}{\overline{OD}} = \frac{v_0}{v} = \frac{\text{sebesség a levegőben}}{\text{sebesség a közegben}} = \frac{1}{v} = n.$$

A törésmutató tehát a fény vákuumban, illetve levegőben való terjedési sebességének viszonya valamely más testben való normálsebességhez.

A gyémánt törésmutatója kereken 2,42. A fénysugár levegőhöz viszonyított sebessége a gyémántban tehát $\frac{1}{2,42}$, azaz 0,4.

Azok az ásványok, amelyeknek törési együtthatója 1,5-nél kisebb, gyenge, amelyeké 1,5—1,75 között van, közepes, és amelyeké 1,75 felett van, erős fénytörésűek. A legtöbb ásvány közepes fénytörésű.

e) A teljes visszaverődés

Optikailag ritkább közegből optikailag sűrűbbe a fénysugár mindig behatolhat, fordított esetben azonban már nem. Ha a fénysugár optikailag sűrűbb közegből ritkábba lép, a beesési merőlegestől törik. Az így törő fénysugár egy bizonyos (a két közeg törési együtthatójának viszonyától függő) beesési szög mellett eléri a 90°-os törési szöget, és a két közeg határán halad végig. Azt a beesési szöget, melynek 90°-os törési szög felel meg, a *teljes visszaverődés*, (totális reflexió) *határszög*ének mondjuk. E határszögön túl érkező beeső sugarak már nem tudnak behatolni az optikailag ritkább közegbe, hanem teljesen visszaverődnek. Ha az optikailag sűrűbb közegnek a ritkább közegre vonatkozó törésmutatóját n-nel jelöljük ($n > 1$), a határszög a fénytörés törvénye szerint:

$$\sin t = \frac{\sin 90°}{n} = \frac{1}{n}.$$

A teljes visszaverődés határszöge (levegőre vonatkoztatva) gyengén fénytörő ásványok esetében nagy, az erősen fénytörőkre kicsi, a gyémánt, az egyik legerősebben fénytörő ásvány esetén 24°30′.

A törésmutató meghatározására szolgáló és a totális reflexió jelenségét felhasználó berendezések az úgynevezett *refraktométerek*.

f) A színszórás

A különböző hullámhosszú, tehát különböző színű fénysugarak egyik közegből a másikba való behatolás alkalmával különbözőképpen törnek meg. Legkevésbé törik meg a legnagyobb hullámhosszú vörös, legjobban a legkisebb hullámhosszú ibolya sugár. A heterogén fehér fény tehát homogén színekre szóródik: diszpergál.

Ha fehér fény planparalel lemezen halad át, akkor a lemezből való kilépés alkalmával a homogén színek ismét egyesülnek, együtt folytatják útjukat, a lemezből fehér fény lép ki. Ha azonban a fénysugár olyan átlátszó testen (pl. prizmán) halad keresztül, melynek lapjai szöget zárnak be egymással, akkor az eltérő hullámhosszú homogén sugarak különböző szöggel törnek meg, és színszóródás, *diszperzió következik be.*

Mivel a különböző hullámhosszú sugarak törése eltérő, a törési együttható értékét mindig meghatározott hullámhosszú, monokromatikus fényre adjuk meg. Az ásványok optikai állandóinak megállapításához rendszerint a Na 589 mμ hullámhosszú sárga vagy a Li (670 mμ) vörös fényét használjuk.

A gyémánt erős fénytörése, teljes visszaverődésének alacsony szögértéke és nagy színszóró képessége együtt adják ennek az értékes drágakőnek remek „tüzét", melynek érvényesülését a brilliáns forma igen elősegíti.

g) A poláros fény

A különböző fényforrásokból közvetlenül kilépő természetes fényben a fényvektor iránya a tér minden pontjában merőleges a fény terjedési irányára.

Amint két harmonikus mozgás összegeződhet egy újat létrehozva, hasonlóan bármely harmonikus mozgás megfelelő berendezések segítségével két egymásra merőleges komponensre bontható. Az ilyen fényt nevezzük síkban — vagy másként — *lineárisan poláros fény*nek. Megállapodás szerint a fényvektor a fény *rezgési síkjában* van (az E elektromos vektor síkja), a *polarizáció síkja* merőleges a rezgés síkjára. Az a poláros fény, ahol a fényvektor végpontja a tovaterjedés során egy elliptikus csavarvonalat ír le, *elliptikusan poláros fény*, míg ha a fényvektor végpontja körpályát fut be, *cirkulárisan poláros fény*ről beszélünk. A kristályoptikai vizsgálatokat általában lineárisan poláros fényben végezzük.

A természetes fény polarizációja következik be visszaverődésnél, törésnél átlátszó izotrop anyagok esetében is, de polarizáció lép fel anizotrop közegben *kettőstörés* folytán is.

Átlátszó, izotrop közeg felületére tetszés szerinti szögben eső és onnan visszaverődött sugár részlegesen poláros. Teljesen poláros lesz a fény, ha a fény egy, a közeg törésmutatójától függő, meghatározott szög (a polarizáció szöge) alatt esik a közeg felületére. A polarizáció szögének megfelelő beesés mellett a megtört és a visszaverődött sugár merőleges egymásra. A polarizáció szöge és a törésmutató összefüggését a *Brewster*-féle törvény adja meg:

$$i + r = 90°,$$

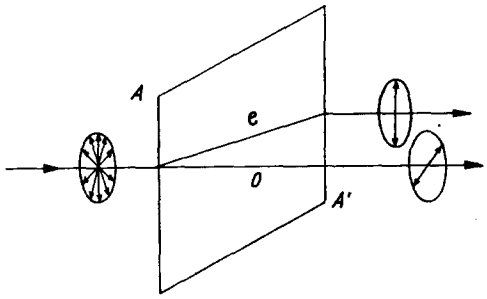
$$\frac{\sin i}{\sin r} = \operatorname{tg} i = n.$$

A visszaverődött poláros fény rezgési síkja a beesés síkjára merőleges. A megtört, a közegen áthaladó fény részlegesen poláros, rezgési síkja merőleges a visszaverődés útján előállott poláros fény rezgési síkjára.

A KETTŐSTÖRÉS ÉS A KRISTÁLYOK CSOPORTOSÍTÁSA OPTIKAI SAJÁTSÁGAIK ALAPJÁN

Fektessünk víztiszta kalcit- (izlandi pát) romboédert egy jellel ellátott papírlapra, és nézzünk át a romboéderlapon: a jelet kettősen látjuk. Az egyik kép az optikailag izotrop testen, pl. üvegen át nézett kép helyén, a másik kép valamivel feljebb látszik. A kalcit és minden optikailag anizotrop kristály a fényt általában kettősen töri; minden, a kristályba belépő fénysugár két sugárra bomlik.

A kettőstörés jelenségét ERASMUS BARTHOLINUS fedezte fel (1669) az Izland szigetéről származó víztiszta kalcitkristályokon, az izlandi páton.



251. ábra. Kalcitromboéderen áthaladó fénysugár kettőstörése

Ha a fénysugár merőlegesen esik az izlandi pát romboéderének egyik lapjára, az egyik sugár (az ábrán *o*) törés nélkül halad át a kristályon, míg a másik (az ábrán *e*) a belépéskor is és a kilépéskor is az irányát változtatja. A két sugár a kilépés után párhuzamos, intenzitásuk egyenlő. A kristályon töretlenül áthaladó sugár az *ordinárius* (*o*) vagy rendes *sugár*, a másik az *extraordinárius* (*e*) vagy rendellenes *sugár (251. ábra)*.

A kristályt a beeső sugár körül elforgatva a kristály alá helyezett papírra rajzolt pont kettős képe közül az egyik helyben marad, a másik körülötte forog. Az ordinárius és az extraordinárius sugár teljesen lineárisan poláros, a két sugár rezgési síkja egymásra merőleges. Az ordinárius sugár követi a *Snellius—Descartes*-féle törvényt, az extraordinárius sugár nem, mert nem a beesési síkban van, hanem a beesési merőlegesen átfektetett síkban.

Az ordinárius sugárban a fényvektor rezgése merőleges a főmetszet síkjára, az extraordinárius sugárban pedig benne fekszik a főmetszetben.

A kettőstörés oka, hogy a kristályban a két sugár sebessége a különböző irányokban (egy, illetve két meghatározott irány kivételével) más és más. Így az izlandi pát kristályaiban is különböző a két sugár sebessége. Az ordinárius sugárra vonatkozó törésmutató minden irányban és minden beesési szögre ugyanaz: 1,65. Az extraordinárius sugár sebessége az iránytól függ: így az izlandi pátnak az extraordinárius sugárra vonatkozó törésmutatója is változik, éspedig a kristálytani főtengellyel párhuzamosan 1,65 (mint az ordinárius sugáré), a kristálytani főtengelyre merőlegesen pedig 1,48.

Minthogy a kristálytani főtengely irányában haladó sugarak esetében a két sugár sebessége azonos, a kalcitnak a két sugárra vonatkozó törésmutatója kö-

zött különbség nincsen, ebben az irányban kettőstörés nem lép fel, a kristály a fénnyel szemben ebben az irányban optikailag izotrop közegként viselkedik. Az optikai izotrópia irányát *optikai tengely*nek nevezzük.

Az optikailag anizotrop kristályok optikai szempontból két csoportba oszthatók. Az egyik csoportot alkotják a főtengelyes rendszerekbe (hexagonális, trigonális és tetragonális rendszerbe) tartozó kristályok, amelyek egy irányban, a kristálytani főtengely irányában viselkednek a fénnyel szemben izotrop közegként, ezek az *egy optikai tengelyű kristályok*. Az egy optikai tengelyű kristályokban az optikai tengely iránya egybeesik a kristálytani főtengely irányával.

A triklin, monoklin és rombos rendszerbe tartozó kristályokban két irány határozható meg, melyekben a kristály a fénnyel szemben izotrop közegként viselkedik, amely irányokban tehát nem lép fel kettőstörés. Ezek a *két optikai tengelyű kristályok*.

Az amorf testek, valamint a szabályos rendszerbe tartozó kristályok kivételével tehát valamennyi kristályra jellemző, hogy az optikai tengely, ill. tengelyek irányát kivéve minden más irányban kettőstörés lép fel.

Megjegyzendő, hogy a kristályoknál fellépő természetes kettőstörésen kívül külső behatásra (egyoldalú nyomás, feszülés) különben optikailag izotrop anyag is anizotroppá lehet, és ez esetben mesterséges kettőstörés léphet fel. Ilyen, mikroszkópi vizsgálatoknál rendkívül zavaró és káros jelenség léphet fel pl. ha a mikroszkóp lencséiben rossz hűtés vagy a foglalat egyoldalú nyomása következtében feszülési kettőstörés áll elő.

Optikai sajátságaik alapján az előbbiek szerint a kristályokat a következőképpen csoportosíthatjuk:

I. *Optikailag izotropok*

az amorf testek és a szabályos rendszerbe tartozó kristályok

II. *Optikailag anizotropok*

1. Egy optikai tengelyűek a hexagonális, trigonális és tetragonális rendszerbe tartozó kristályok.
2. Két optikai tengelyűek a triklin, monoklin és a rombos rendszerbe tartozó kristályok.

a) A törésmutató meghatározása

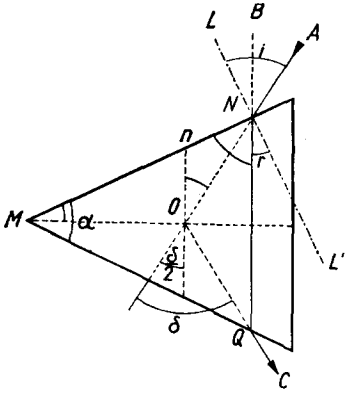
A törésmutató minden egyes ásványfajnak jellemző állandója; meghatározására több módszert dolgoztak ki. *Közvetlen módszerek:* a prizmamódszer és a totálrefraktométeres módszerek. *Közvetett módszer:* a beágyazási módszer.

A törésmutató meghatározása mindig határozott hullámhosszú, monokromatikus fényben történik.

α) KÖZVETLEN MÓDSZEREK

1. Prizmamódszer. Alkalmazásához legalább néhány mm-es teljesen átlátszó kristályra van szükség. A kristályból, ha nincsen rajta természetes prizmaszög, orientált prizmát kell csiszolni, jól tükröző lapokkal.

A prizmát törőélével merőlegesen megerősítjük a goniométer asztalán, és törőszögét pontosan megmérjük (α). Ha most a prizmalapra ferdén eső sugarat bocsátunk, akkor ez a prizma belsejében a beesési merőlegeshez törik, majd a másik prizmalapon való kilépésekor a beesési merőlegestől törik. A fénysugár tehát a prizmán keresztülhaladva eltért eredeti irányától. Eltérése abban az esetben a legkisebb, ha a prizma belsejében a sugár iránya merőleges a prizma törőszögének felezőjére. A legkisebb eltérés vagy *minimális deviáció* szögét (δ) megmérve, az anyag törésmutatója a következőképpen számítható ki (*252. ábra*):



252. ábra. Fénytörés meghatározása prizmás módszerrel

$$i = \frac{\alpha + \delta}{2} \qquad r = \frac{\alpha}{2}$$

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{\sin \frac{\alpha + \delta}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}},$$

ahol α a prizma törőszöge, δ a legkisebb eltérítés szöge.

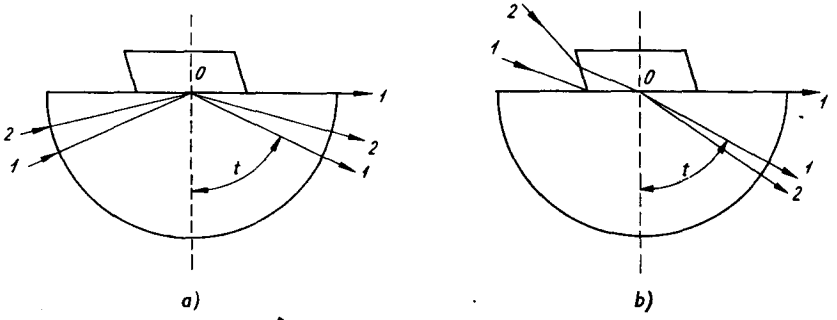
Optikailag izotrop kristályokból készült prizma orientációja tetszőleges. Egy optikai tengelyű kristályoknál a prizma törőélének párhuzamosnak kell lennie az optikai tengellyel (a kristálytani főtengellyel). Két optikai tengelyű kristályoknál legalább két prizmára van szükségünk, hogy a fő törésmutatók értékét meghatározhassuk. Az α törőszög nem lehet tetszőlegesen nagy, az alábbi feltételnek kell teljesülnie:

$$\sin \frac{\alpha}{2} \leq \frac{1}{n}.$$

2. *Totálrefraktométeres módszer.* A mérést e célra készített műszer, a totálrefraktométer segítségével végezzük. A műszer legfontosabb kelléke egy erősen fénytörő üvegfajtából készített, fenn fényesre polírozott síklappal határolt félgömb, melynek fénytörését (*N*) pontosan ismerjük.

A műszerrel csak az üvegfélgömbénél kisebb törésmutatójú ásványok törésmutatója határozható meg, mert kell, hogy az üveg a fénytanilag sűrűbb közeget képviselje. A félgömb vízszintesen fekvő, sima lapjára nagy fénytörésű folyadékot cseppentünk, erre helyezzük az ásványt fényes, természetes kristálylapjával, ennek hiányában csiszolt és fényezett felületével.

Az erősen fénytörő folyadék planparalel lemezt képezve kiküszöböli a levegőréteget. A folyadék fénytörése az ásvány várható fénytörésénél nagyobb, az üvegfélgömbénél ellenben kisebb legyen. Az üvegfélgömb egyik oldalát monokromatikus fénnyel megvilágítva, a fényforrásból az üvegfélgömbön keresztül az ásványig érkezett sugaraknak azon része verődik vissza ennek sima felületéről, mely a teljes visszaverődés határszögén érkezett *(253/a, b)*. A megfigyelő



253. ábra. Sugármenet sémája a totálrefraktométerben
a) alsó megvilágításnál, *b)* felső megvilágításnál

távcsövet úgy állítjuk be, hogy a látótér egyik felét a teljes visszaverődés következtében beérkező sugarak megvilágítsák, a másik fele sötét maradjon. A látótér két felét elválasztó vonal jelzi a teljes visszaverődés határszögét. Ezt a szöget (t) lemérve, az ásvány törésmutatója $n = N \cdot \sin t$.

Úgy is eljárhatunk, hogy a fénysugarat a félgömb síklapjával párhuzamosan bocsátjuk a kristályra. A kristályon természetesen ilyenkor is tükröző lapra van szükségünk. Ennél az eljárásnál az üvegfélgömbnek a teljes visszaverődés határszögén túl eső része marad teljesen sötét. Az előbbi esethez képest a megfigyelő távcső látóterében a sötét és világos felek felcserélődnek. Most is a t szöget mérjük, és az előbbi egyenletet alkalmazzuk a fénytörés értékének kiszámítására.

Optikailag izotrop anyagok esetében a kristálylemezek egy helyzetében való mérés elegendő. Optikailag anizotrop ásványokból kivágott lemezt az üvegfélgömbbel együtt, ennek függőleges tengelye körül forgatnunk kell, hogy a sugarak különböző orientációban eltérő törésmutatóját meghatározhassuk.

A leírt eszközt, mellyel folyadékok törésmutatója is könnyen meghatározható, szerkesztői után *Abbé—Pulfrich*-féle totálrefraktométernek nevezzük.

β) KÖZVETETT MÓDSZER

Beágyazási (immerziós) módszer. A leggyakrabban használt eljárás, mivel segítségével a legkisebb ásványszemecske fénytörése is meghatározható. Keresztülviteléhez csak mikroszkópra és nagy törésmutatójú folyadékokra van szükségünk.

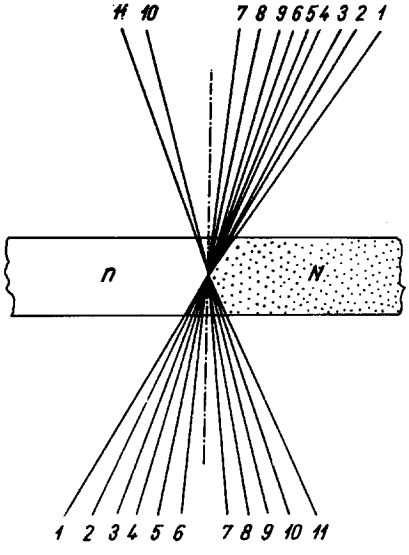
Ha minden átlátszó test törésmutatója azonos volna, akkor e testeket nem látnánk. Ágyazzunk üveget vele egyező törésmutatójú folyadékba, az üveg körvonalai eltűnnek, az üvegdarab láthatatlanná válik. Viszont a pohárba öntött szódavízből elszálló CO_2-buborékokat azért látjuk oly élesen, mert a CO_2-gáz törésmutatója a vízétől erősen különbözik. A beágyazási módszer a különböző törésmutatójú testek határán lejátszódó fényvisszaverődési jelenségeken alapszik.

Ágyazzunk tárgylemezen valamely folyadékba ennél gyengébben, egyenlően, ill. erősebben törő ásványszemecskét, és nézzük meg mind a hármat mikroszkóp alatt. A folyadékkal egyenlő fénytörésű ásványszemecske határvonalai eltűnnek, a szemcsét nem látjuk. Az eltérő fénytörésű szemcsék határvonalai élesen láthatók. De míg a gyengébben fénytörő ásványszemecske mintegy elsüllyedni látszik a folyadékban, addig az erősebben fénytörő kiemelkedik belőle. Minél nagyobb az ásvány és a beágyazó folyadék fénytörése közötti különbség, annál érdesebbnek látjuk az ásványszemecske felületét. Ez szintén a határfelületen lejátszódó fénytörési, elhajlási és visszaverődési jelenségek következménye.

Különböző, egymással jól elegyedő folyadékokból, éspedig

petróleum	$n = 1{,}450$,
monoklór-naftalin	1,639,
monobróm-naftalin	1,658 és
metilén-jodidból	1,740

sorozatot állítunk össze, amely sorozat tagjainak törésmutatója 1,450 és 1,740 közé esik. Ha egészen pontosan akarunk dolgozni, akkor a sorozatot úgy állítjuk össze, hogy az egymás után következő tagok törésmutatójának különbsége mindössze 0,0005 legyen.



254. ábra. Becke-féle vonal

Helyezzünk tárgylemezen a legalacsonyabb törésmutatójú folyadékba egy ásványszemcsét, és vigyük mikroszkóp alá. A látómezőt megvilágítva, a szemcsét éles határral látjuk. A határt jelző fekete vonal mellett egy vékony fénysávot is észlelünk *(254. ábra)*. Amennyiben az ásványszemecske törésmutatója nagyobb, mint a folyadéké, a mikroszkóp tubusát emelve, a fényvonal az ásványszemecske belseje felé vándorol. A mikroszkóp tubusát óvatosan süllyesztve, a fényvonal a kisebb törésmutatójú közegbe, jelen esetben a folyadékba nyomul.

Élesebben látjuk a jelenséget, ha a mikroszkóp tárgyasztala alatt elhelyezett íriszrekesz nyílását szűkítjük. A fényvonalat a jelenség első észlelőjéről, F. BECKE professzorról, *Becke-féle vonal*nak nevezzük. BECKE megállapítása szerint ez a vonal a tubus emelésével az erősebben, süllyesztésével a gyengébben fénytörő közeg belseje felé vándorol.

A jelenséget, 0,1 mm vagy ennél vastagabb mikroszkópi készítmények esetén, a teljes visszaverődéssel magyarázhatjuk.

A két, egymással érintkező, különböző fénytörésű közegre a mikroszkóp világító szerkezetéből fénysugarak érkeznek. A két közeg közül egyiknek nagyobb (N), a másiknak kisebb (n) a törésmutatója. A kisebb fénytörésű közegből a nagyobb fénytörésűbe a megvilágító tükörből érkező kúpos fénynyaláb minden sugara átmehet, viszont a nagyobb fénytörésűből a kisebbe csak azok a sugarak léphetnek át, melyek a teljes visszaverődés határszögén belül érkeznek, míg a teljes visszaverődés határszögénél nagyobb szöggel érkező sugarak teljesen visszaverődnek a nagyobb fénytörésű közeg belsejébe. A fény intenzitása tehát a nagyobb törésmutatójú közeg határán növekszik, keskeny, régebben *Becke*-vonalnak, ma SPANGENBERG után *fényfelület*nek nevezett fénysáv jelenik meg, mely a tubus emelésekor szélesedve azt a benyomást kelti, mintha a nagyobb fénytörésű test belseje felé vándorolna.

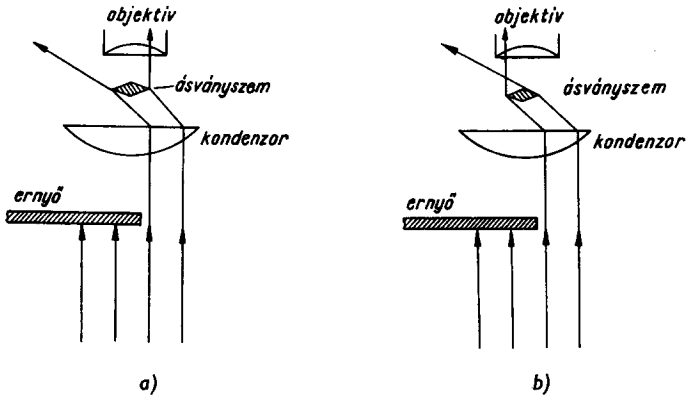
0,1 mm-nél vékonyabb készítményben a fényvonal létrehozásában az elhajlás jelenségének kell a főszerepet tulajdonítanunk.

A fényelhajlásnak szerepe van azonban a vastagabb lemezeken észlelhető fényjelenségekben is.

Egy vizsgálandó ásványszemecske fénytörésének meghatározása a következőképpen történik. A szemecskét beágyazzuk a folyadéksorozat egyikébe, és a *fényfelület* segítségével megfigyeljük, hogy a szemecske vagy a folyadék fénytörése erősebb-e. Amennyiben az ásványszemecskéé, úgy a folyadéksorozat erősebben törő tagjaival próbálkozunk mindaddig, amíg a két közeg fénytörése megközelítőleg egyező. Ekkor a folyadékot a tárgylemezen üvegpálcikával óvatosan a sorozat következő tagjával elegyítjük, míg az ásványszemecske körvonala teljesen el nem tűnik, jelezve, hogy a két közeg fénytörése pontosan egyenlő. Most a folyadék törésmutatóját totálrefraktométerrel meghatározva megkapjuk az ásványszemecske törésmutatóját is.

A két közeg közötti fénytörés különbségét a *Becke*-módszer helyett az úgynevezett ferde átvilágítású *(Toepler—Schroeder van der Kolk)* módszerrel is észlelhetjük *(255. ábra)*.

Becke módszerével lefedett kőzettani metszetekben is megállapíthatjuk két, a csiszolatban egymás mellett levő ásványszemecske relatív törésmutatóját. Különösen fontos ez, mikor egy ismert ásvány pl. kvarc mellett egy ismeretlen, meghatározandó ásványt találunk. Ezzel az eljárással azonnal meghatározhatjuk, hogy az ismeretlen ásványszemcse az ismertnél kisebb vagy nagyobb fénytörésű-e, és a kapott eredmény kiindulásul szolgálhat a további határozáshoz.



255. ábra. A *Schroeder van der Kolk*-féle fénytörés-meghatározás vázlata a beágyazó közegnél gyengébb (*a*) és erősebb (*b*) fénytörésű szemcse esetén

b) Egy optikai tengelyű kristályok

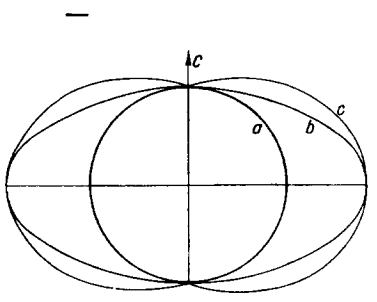
Az egy optikai tengelyű kristályokban a kristálytani főtengely irányát kivéve minden irányban két sugár halad eltérő sebességgel. A két sugár közül az egyik úgy viselkedik, mintha optikailag izotrop közegben terjedne, tehát időegység alatt gömbfelületre érkezik el. Ez a *rendes vagy ordinárius sugár, o*, sugárfelülete gömb. A másik sugár sebessége az iránytól függően változik, és az időegység alatt egy rotációs ellipszoid felületére érkezik el. Ez a *rendkívüli vagy extraordinárius sugár, e*, sugárfelülete rotációs ellipszoid. A kristálytani főtengely irányában a két sugár sebessége megegyezik, ebben az irányban a két hullámfelület érintkezik egymással, viszont erre az irányra merőlegesen (a mellék-tengelyek irányában) legnagyobb a két sugár között az útkülönbség. Az egy optikai tengelyű kristályok hullámfelülete tehát kéthéjú felület. Ha megszerkesztjük a kéthéjú hullámfelület talpponti felületét, megkapjuk a hullám-normális-sebesség kéthéjú felületét, mely gömb és forgási ovaloid. A gömb egybeesik a hullámfelülettel, a forgási ovaloid a forgási ellipszoiddal ennek kis és nagy tengelyei végpontjában érintkezik.

Amennyiben az extraordinárius sugár sebessége a főtengelyre merőlegesen nagyobb, mint az ordinárius sugáré, a gömb belül esik az extraordinárius sugárfelületen, a rotációs ellipszoidon. Ez esetben a kristály optikailag negatív jellegű *(256. ábra)*. Amennyiben az extraordinárius sugár terjedési sebessége a főtengely irányában a legnagyobb, úgy az extraordinárius sugárfelület esik az ordinárius sugárfelületen belül, a kristály optikai jellege pozitív *(257. ábra)*.

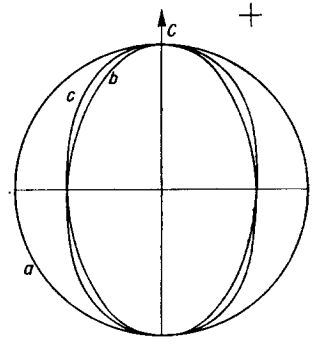
Egy optikai tengelyű kristályokban az *o* és *e* sebessége között legnagyobb a különbség, ha a két sugár tovaterjedése merőleges a főtengelyre. Ez esetben az extraordinárius sugár fényvektorának rezgése párhuzamos a főtengellyel.

Ha a kristályban két, egymástól eltérő sebességű sugár halad, úgy ezeknek

más és más a *fénytörésük* is. Az ordinárius sugárnak minden irányban azonos törési együtthatóját ω-val, az extraordinárius sugárnak az irányokkal változó törési együtthatójának az ordinárius sugárétól legjobban eltérő értékét ε-nal



256. ábra. Optikailag negatív, egy optikai tengelyű kristály kéthéjú sugár- és hullámfelülete



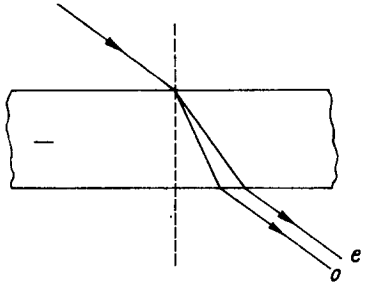
257. ábra. Optikailag pozitív, egy optikai tengelyű kristály kéthéjú sugár- és hullámfelülete

jelöljük (a közbeeső értékek jelölésére ε'-t használjuk). A törési együttható a legnagyobb sebesség irányában a legkisebb és megfordítva:

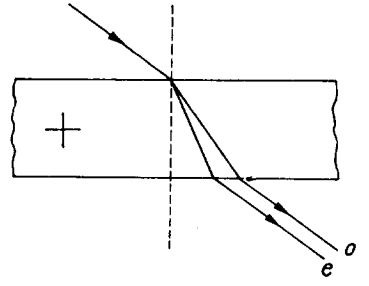
$$\omega = \frac{1}{o}, \quad \varepsilon = \frac{1}{e},$$

A mondottakból következik, hogy optikailag negatív kristály esetében $\omega > \varepsilon$, optikailag pozitív kristály esetében $\varepsilon > \omega$ (*258.* és *259. ábra*).

A törési együtthatókból szintén kéthéjú felület szerkeszthető, mely a hullámfelületnek fordítottja, és evvel ellentétben kívül fekszik az egységnyi sugarú körön (sebesség és törési együttható a levegőben). A kéthéjú felület neve *indexfelület*. Negatív kristályok esetében az ω érték adta körön belül fekszik az ε értékek szolgáltatta rotációs ellipszoid, pozitív kristályok esetében a kör



258. ábra. Kettőstörés optikailag negatív kristályban



259. ábra. Kettőstörés optikailag pozitív kristályban

fekszik az ellipszoidon belül. A két felület itt is érintkezik a főtengely irányában, ez irányban a két sugár törésmutatója megegyezik, viszont erre az irányra merőlegesen a legnagyobb közöttük a különbség. Ez a különbség adja meg az ásvány kettőstörésének mértékét.

Optikailag negatív kristályok esetében a kettőstörés mértéke: $\omega - \varepsilon$. Optikailag pozitív kristályok esetében a kettőstörés mértéke: $\varepsilon - \omega$.

Ha a két sugár törési együtthatója közötti különbség 0,01 — 0,02, akkor az ásvány gyengén, ha 0,02—0,03, akkor közepesen, ha 0,03 feletti, erősen kettőstörő. A fénytörés és a kettőstörés erőssége között nincsen összefüggés. Lehet erősen fénytörő ásvány gyengén kettőstörő és megfordítva.

Erős fény- és kettőstörő pl.

a cirkon $ZrSiO_4$, $\omega_{Na} = 1{,}960$, $\varepsilon_{Na} = 2{,}01$, $\varepsilon - \omega = 0{,}05$, $\varepsilon > \omega$, opt. +.

Gyenge, közepesen fénytörő, de igen erősen kettőstörő pl.

a kalcit $CaCO_3$, $\omega_{Na} = 1{,}6585$, $\varepsilon_{Na} = 1{,}4864$, $\omega - \varepsilon = 0{,}1721$, $\omega > \varepsilon$, opt. —.

Erősen fénytörő, de gyengén kettőstörő pl. a

korund Al_2O_3, $\omega_{Na} = 1{,}769$, $\varepsilon_{Na} = 1{,}761$; $\omega - \varepsilon = 0{,}008$, $\omega > \varepsilon$. opt. —.

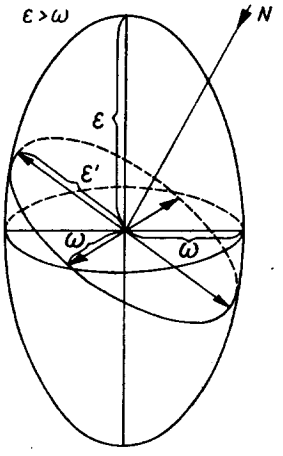
Az ordinárius és extraordinárius sugár törési együtthatójának értéke függ a hullámhossztól, tehát a fény színétől. A törési együttható azonban nem változik arányosan, tehát a kettőstörés értéke minden homogén fényre más és más. Ezt a jelenséget a *kettőstörés diszperziójának* nevezzük. Mindig meg kell tehát jelölnünk, hogy milyen színű fényben mértük meg a törési együtthatót és adtuk meg a kettőstörés értékét. Pl. az ónkő (SnO_2) törésmutatói ill. kettőstörése :

ω_{Li} : 1,9793,	ε_{Li} : 2,0799,	$\varepsilon - \omega = 0{,}1006$, opt.+
ω_{Na}: 1,9966,	ε_{Na}: 2,0934,	$\varepsilon - \omega = 0{,}0968$, opt.+
ω_{Ba}: 2,0115,	ε_{Ba}: 2,1045,	$\varepsilon - \omega = 0{,}0930$, opt.+

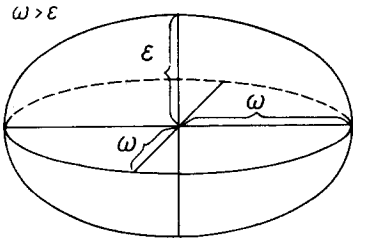
Az indikatrix

Az egy optikai tengelyű kristályok optikai sajátságai levezethetők egy egyhéjú felületből, melyet az illető kristály törési együtthatóinak értékeiből szerkesztettünk, s amelyet FLETSCHER után *indikatrix*-nak nevezünk. Egy pontból mint középpontból kiindulva mérjük fel minden irányban a rendkívüli sugár törésmutatójának (ε) egy meghatározott hullámhosszú fényben kapott értékét. A felmért távolságok egy forgási ellipszoidot adnak, melynek forgástengelye az optikai tengellyel (kristálytani főtengellyel) esik egybe. A forgástengely féltengelyhossza = ε, a reá merőleges átmérők félhossza = ω. Optikailag pozitív kristályok indikatrixa megnyúlt ellipszoid, mert ε értéke nagyobb, mint ω-é *(260. ábra)*. Optikailag negatív kristályok indikatrixa lapos ellipszoid *(261. ábra)*. Az indikatrixnak a forgási tengelyén átfektetett minden síkkal adott metszete *optikai főmetszet*, mely általában *ellipszis*. A forgási tengelyre merőle-

gesen a középponton átfektetett metszet *kör*, melynek sugara ω. Az indikatrixból bármely irányú sugár optikai viszonyai levezethetők. Legyen valamely hullámnormális iránya egy, a forgási tengellyel α szöget bezáró egyenes. Ha az indikatrix középpontján át erre az egyenesre merőleges síkot fektetünk, ez az indikatrixot egy ellipszisben metszi. Az ellipszis fél nagytengelyének, ε'-nek értéke ω és ε között van, ez az adott irányban haladó rendkívüli sugár törésmutatója. Az ellipszis kistengelye merőleges a forgási tengelyre, a fél kistengely hossza ω, a rendes sugár törési együtthatója. A két törési együttható reciprok értéke a két fényhullám sebességét, ezek iránya pedig a két sugár rezgésirányát adja meg. Bármekkora legyen is a frontnormális és a forgási tengely által bezárt szög, a frontnormálisra merőleges ellipszis egyik féltengelye mindig egyenlő ω-val.



260. ábra. Optikailag pozitív egy optikai tengelyű kristály indikatrixa



261. ábra. Optikailag negatív egy optikai tengelyű kristály indikatrixa

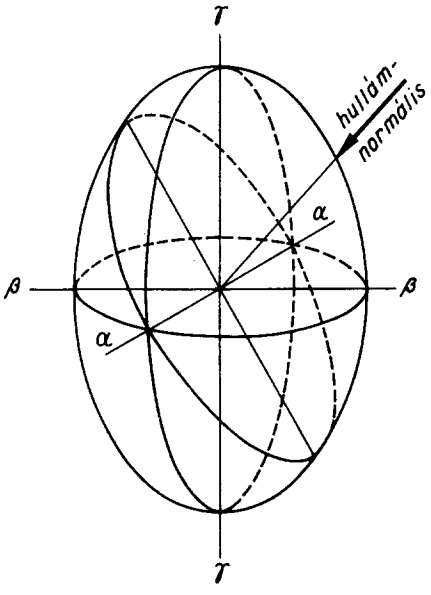
Ha a fényhullám a forgási tengellyel párhuzamosan halad, akkor az erre merőleges sík ω sugarú kör. Ebben a síkban nincs kitüntetett irány, az egy optikai tengelyű kristályok optikai tengelyének (kristálytani főtengelyének) irányában sem kettőstörés, sem polarizáció nincsen.

A forgási tengelyre merőlegesen az ellipszis két féltengelye közötti különbség az anyag kettőstörésének mértéke.

c) Két optikai tengelyű kristályok

A rombos, egyhajlású és háromhajlású kristályrendszerekbe tartozó kristályokba belépő fénysugár belépéskor két, egymásra merőlegesen polarizált sugárra bomlik. A két sugár egymástól eltérő sebességgel halad, és mind a két sugár sebessége változik az iránnyal. A két optikai tengelyű kristályoknál tehát nem beszélhetünk rendes (ordinárius) és rendkívüli (extraordinárius) sugárról. Ezeknek a kristályoknak az indikatrixa, amelyből a kristály összes optikai

sajátságai levezethetők, olyan háromtengelyű ellipszoid, melynek három, egymásra merőleges tengelye közül egyiknek a félhossza a γ-val jelzett legnagyobb, másiknak a félhossza az α-val jelzett legkisebb törésmutató értéke. A β-val jelzett harmadik féltengely értéke a kettő között van. *(262. ábra)*. Az indikatrix középpontján áthaladó síkmetszetek — két esetet kivéve — ellipszisek.



262. ábra. Két optikai tengelyű kristály indikatrixa

Az ellipszoid három tengelyét *optikai szimmetriatengely*eknek nevezzük. Ezek a rombos rendszerben egybeesnek a kristálytani tengelyekkel. Az egyhajlású rendszerben csak egyikük esik össze a kristálytani b tengellyel, a háromhajlású rendszerben az optikai szimmetriatengelyek és a kristálytani tengelyek között semmi összefüggés nincs.

Két optikai szimmetriatengelyen átfektethető sík az optikai szimmetriasík vagy *optikai főmetszet*. A három egymásra merőleges, ellipszis alakú főmetszet az α — γ, a β — γ és az α — β főmetszet.

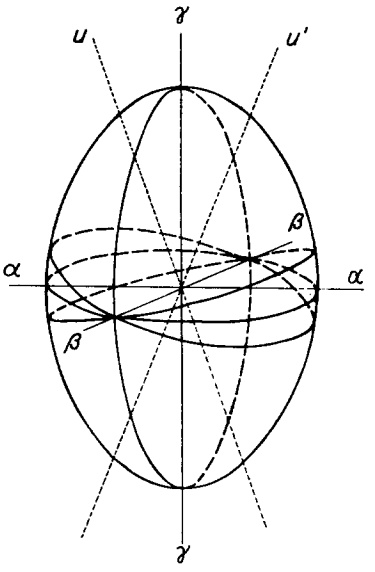
Az optikai szimmetriatengelyek iránya rezgésirányt is jelöl. Az α irányban mint hullámnormális-irányban terjedő két hullám egyike $\frac{1}{\gamma}$ sebességgel és γ-val párhuzamos rezgéssel, a másik $\frac{1}{\beta}$ sebességgel és β-val párhuzamos rezgéssel halad.

A β irányban terjedő két hullám közül az egyik $\frac{1}{\alpha}$ sebességgel és α-val párhuzamos rezgéssel, a másik $\frac{1}{\gamma}$ sebességgel és γ-val párhuzamos rezgéssel halad.

Végül a γ irányban terjedő két hullám egyike $\frac{1}{\alpha}$ sebességgel és α-val párhuzamos irányban, a másik $\frac{1}{\beta}$ sebességgel és β-val párhuzamos irányban halad.

Egy, az indikatrix határára tetszőleges irányban érkező hullám két sugarának optikai viszonyait itt is a hullám irányára merőleges, ellipszis alakú metszetből állapítjuk meg. Az ellipszis kis- és nagytengelye jelöli a metszet síkjára merőleges két síkhullám rezgési irányát, a tengelyek félhossza a sugarak törésmutatóját, fordított értékük pedig a két sugár normálsebességét adja.

Az $\alpha - \gamma$ főmetszetben haladó sugarakra merőleges, ellipszis alakú metszetek egyik féltengelye mindig β-val egyenlő. A másik tengely félhosszának értéke viszont α és γ között változik. Mivel β értéke α és γ közé esik, kell lenni e metszetek között két olyannak is, amelyeknek mind a két féltengelye β-val egyező érték, tehát a metszet nem ellipszis, hanem kör. E két körmetszetre merőleges irányban haladó síkhullámok sem kettőstörést, sem polarizációt nem szenvednek, úgy viselkednek, mintha izotrop közegben terjednének. Ez a két irány az optikai tengelyek iránya, az $\alpha - \gamma$ főmetszet, melyben a két optikai tengely benne fekszik, az *optikai tengelyek síkja (263. ábra)*. Az optikai tengelyek közti hegyesszöget, melyet $2V$-vel jelölünk, a *hegyes szögfelező* vagy hegyes biszektrix, a $180—2V$ tompaszöget a *tompa szögfelező* vagy tompa biszektrix felezi. A hegyes biszektrixet mint I., a tompát mint II. biszektrixet jelölik. A két szögfelező az optikai tengelyek síkjában fekvő legnagyobb és legkisebb törési együttható: α és γ. Optikailag +, két optikai tengelyű kristályok esetén γ, optikailag — kristályok esetében α a hegyes biszektrix. Az optikai tengelyek síkjára merőlegesen áll a harmadik optikai szimmetriatengely, β, melyet *optikai normális*nak nevezünk.



263. ábra.
Az optikai tengelyek síkja

Az optikai tengelyek helyzete, így a tengelyek bezárta szögek értéke is a körmetszetek helyzetétől, ez viszont az indikatrix alakjától függ. Utóbbit α, β és γ értéke határozza meg. Ennélfogva V és a törési együtthatók között összefüggésnek kell fennállnia. V értékét a törési együtthatókból kiszámíthatjuk a következő képletek valamelyikével:

$$\sin V = \frac{\gamma}{\beta}\sqrt{\frac{\beta^2 - \alpha^2}{\gamma^2 - \alpha^2}},$$

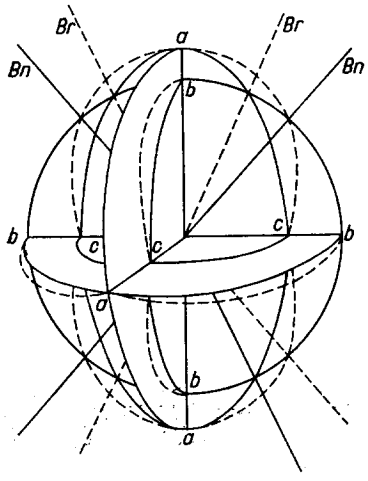
$$\cos V = \frac{\alpha}{\beta}\sqrt{\frac{\gamma^2 - \beta^2}{\gamma^2 - \alpha^2}},$$

$$\operatorname{tg} V = \frac{\gamma}{\alpha}\sqrt{\frac{\beta^2 - \alpha^2}{\gamma^2 - \beta^2}}.$$

Ha a törési együtthatók értéke nem túl magas, megközelítő értéket kapunk a *Mallard*-képlettel:

$$\sin V = \sqrt{\frac{\beta - \alpha}{\gamma - \alpha}}.$$

A két optikai tengelyű kristályok hullámfelülete komplikált kéthéjú felület; két, egymásba nyúló, ellipszoidszerű felületből áll *(264. ábra)*, amely felületek egymással négy pontban érintkeznek.



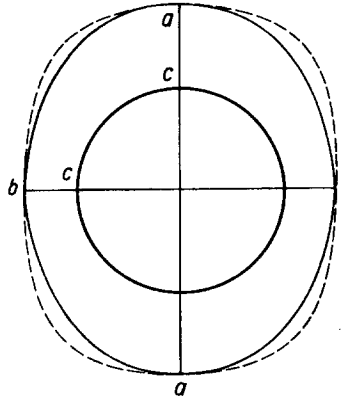
264. ábra. Két optikai tengelyű kristály hullámfelülete

A hullámfelületnek három, egymásra merőleges szimmetriasíkja van, ezek a hullámfelület optikai szimmetriasíkjai vagy főmetszetei. A három főmetszet egymást három egyenesben, az *a*, *b*, *c*-ben metszi. Az $a = \frac{1}{\alpha}$ a legnagyobb, $b = \frac{1}{\beta}$ a közepes, $c = \frac{1}{\gamma}$ a legkisebb sugársebesség iránya.

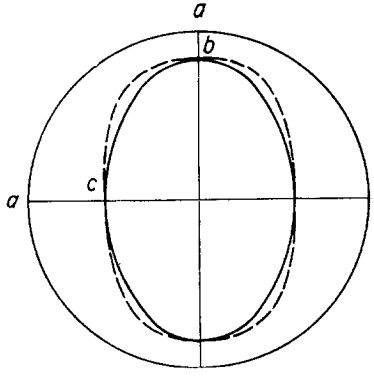
Nézzük a hullámfelület három főmetszetét.

Az *a*—*b* főmetszetben *(265. ábra)* haladó két sugár közül az egyik benne rezeg a főmetszetben. A sugár sebessége a legnagyobb és a közepes sebesség között változik az iránnyal. Az időegység alatt hullámfelületének síkmetszete ellipszis. A másik sugár a főmetszetre merőlegesen rezeg, sebessége állandóan a legkisebb, hullámfelületének síkmetszete kör. Az ellipszis féltengelyei *a* és *b*, a kör sugara *c*, a kör az ellipszisen belül fekszik.

A *b*—*c* főmetszetben *(266. ábra)* haladó két sugár közül az egyik benne rezeg a főmetszetben. A sugár sebessége az irányokkal a közepes és a legkisebb sebesség között változik. Hullámfelületének síkmetszete ellipszis. A másik sugár a főmetszetre merőlegesen rezeg, sebessége állandóan a legnagyobb, hullámfelületének síkmetszete kör. Az ellipszis féltengelyei *b*, *c*, a kör sugara *a*, a kör kívül fekszik az ellipszisen.

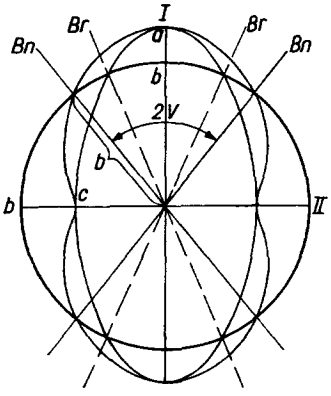


265. ábra. Az *a*—*b*-főmetszet



266. ábra. A *b*—*c*-főmetszet

Az $a - c$ főmetszetben *(267. ábra)* haladó két sugár közül az egyik benne rezeg a főmetszetben. A sugár sebessége az iránnyal a legnagyobb és legkisebb sebesség között változik. Hullámfelületének síkmetszete ellipszis. A másik sugár a főmetszetre merőlegesen rezeg, sebessége állandóan közepes, hullámfelületének síkmetszete kör. Az ellipszis féltengelyei a, c, a kör sugara b. A kör és az ellipszis négy pontban, a köldökpontokban metszi egymást. A szemben fekvő metszéspontokat összekötő egyenesek a *biradiálisok* vagy másodlagos optikai tengelyek. Ezek helyzete az indikatrixon meghatározott elsődleges optikai tengelyek helyzetétől csak kevéssé tér el.



267. ábra. Az $a-c$-főmetszet

Megszerkesztve az ellipszis talppontfelületét, a hullámnormális felületét, a kör és a nyert ovaloid szembenfekvő metszéspontjait összekötve megkapjuk az elsődleges optikai tengelyek vagy *binormálisok* irányát.

Annak következményeként, hogy az optikai tengelyre merőleges hullámfront a kéthéjú sugárfelületet nem egy pontban, hanem kör alakban érinti, az optikai tengely irányában beeső sugarak egy kúp palástjára divergálnak, és minden rezgési azimutot felvesznek, úgy, hogy az analizátor nem képes egyszerre az egész fényt kioltani, hanem minden állásban csak azokat a komponenseket, amelyek rezgésiránya éppen összeesik a saját rezgésirányával. Két optikai tengelyű kristályok esetén az optikai tengelyre merőlegesen készített csiszolat keresztezett nikolok között tehát soha sem teljesen sötét. Ez, az egy optikai tengelyű kristályoktól eltérő viselkedés a *belső konikus refrakció*. Az $a - c$ főmetszet az optikai tengelyek síkja, ebbe a síkba esik a hegyes vagy I. és a tompa vagy II. biszektrix, és erre a síkra merőleges az optikai normális.

Az egyik biszektrix a legkisebb törési együttható, α, a másik a legnagyobb törési együttható, γ iránya. Az optikai normális a közepes törési együttható, β iránya.

A három főmetszet mindegyikében más és más az ordináriushoz hasonlóan viselkedő sugár sebessége. E három sugársebesség reciprok értéke a két optikai tengelyű kristályok három *főtörésmutatója*

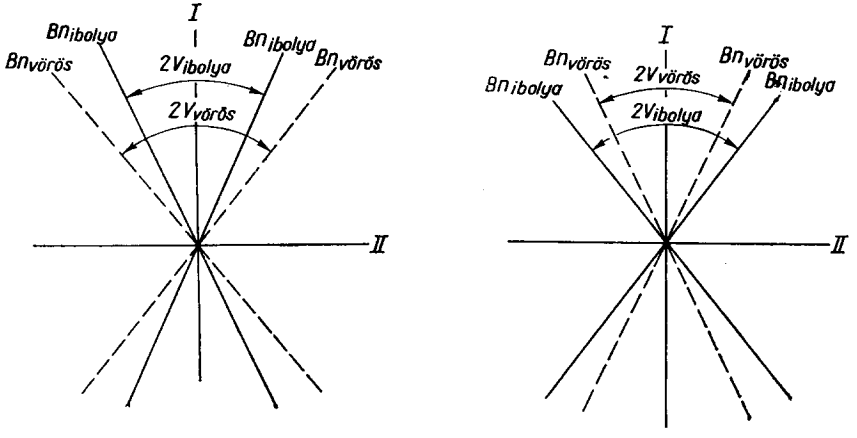
$$\frac{1}{a} = \alpha, \quad \frac{1}{b} = \beta, \quad \frac{1}{c} = \gamma$$

$\gamma - \alpha$ a kétoptikai tengelyű kristályok kettőstörésének mértéke.

Az optikai tengelyek diszperziója. A három főtörésmutató értéke minden határozott hullámhosszú, monokromatikus fényben más és más, és egymáshoz viszonyítva nem arányosan változik. A kettőstörés értéke eltérő hullámhosszú sugarakra vonatkozóan szintén különböző. Mivel az indikatrix két körmetszeté-

nek s evvel összefüggésben az optikai tengelyeknek a helyzete is az indikatrix méreteitől függ, különböző hullámhosszú sugarak esetén a tengelyek helyzete és az általuk bezárt szög változik: az optikai tengelyek diszpergálnak. Változik a homogén fényben mért törési együtthatók értéke a hőmérséklettel is, a hőmérséklet-változás hatására tehát az optikai tengelyek szintén diszpergálnak.

A két optikai tengelyű kristályok egy részénél a $2V$ értéke nagyobb hullámhosszú monokromatikus fényben nagyobb, mint kisebb hullámhosszúban, tehát vörös fényben nagyobb, ibolyában kisebb $\varrho > \mathrm{v}$ (ϱ = rouge = vörös, v = violet = ibolya). A kristályok másik csoportjában éppen fordított a helyzet, a kisebb hullámhosszú fényben nagyobb, a nagyobb hullámhosszúban kisebb a tengelyszög: $\mathrm{v} > \varrho$ *(268. ábra)*.



268. ábra. Az optikai tengelyek diszperziója

A rombos, egyhajlású és háromhajlású rendszerbe tartozó kristályok diszperzió szempontjából eltérően viselkednek, s ezen az alapon optikai úton megkülönböztethetők egymástól.

Mint ahogy a rombos rendszerbe tartozó kristályokban az optikai szimmetriasíkok vagy főmetszetek egybeesnek a kristálytani szimmetriasíkokkal, ugyanúgy az optikai szimmetriatengelyek egybeesnek a digírekkel. Az ebbe a rendszerbe tartozó kristályokon tehát csak a binormálisok diszpergálnak, de mivel kristálytani szimmetriasíkban feküsznek, csak e síkban mozdulhatnak el (mint nyitáskor az olló két szára). $2V$ értéke elmozdulásuk arányában változik.

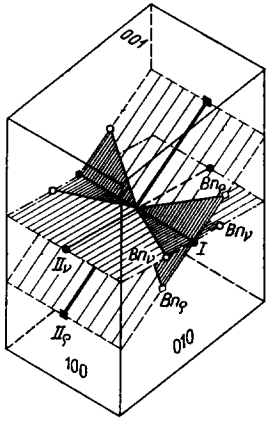
Az egyhajlású rendszerbe tartozó kristályokban az egyik optikai szimmetriasík egybeesik az egyetlen kristálytani szimmetriasíkkal, és az egyik optikai szimmetriatengely egyezik az egyetlen digírrel, a *b*-tengellyel. Nem mozdulhat ki tehát helyéből az egyik optikai szimmetriatengely, és csak síkban mozdulhatnak el a kristálytani szimmetriasíkba eső optikai tengelyek.

Az egyhajlású rendszerben az optikai tengelyek diszperziójának három esete lehetséges:

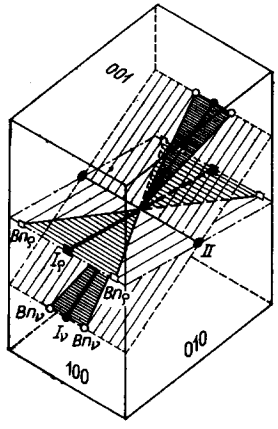
1. A kristálytani *b*-tengely a hegyes biszektrixszel esik egybe. Ez esetben a tompa biszektrix és az optikai normális benne feküsznek a szimmetriasíkban, és csak ezen belül diszpergálhatnak. Az optikai tengelyek síkja merőleges a szimmetriasíkra, tehát az optikai tengelyek a *b* kristálytani tengely körül, egymást keresztezve elfordulhatnak. Ez a *keresztezett diszperzió (269. ábra)*.

2. A kristálytani *b*-tengely a tompa biszektrixszel esik egybe. Ez esetben a hegyes biszektrix és az optikai normális feküsznek benne a szimmetriasíkban, és csak e síkban diszpergálhatnak. Az optikai tengelysík most is merőleges a szimmetriasíkra, a binormálisok az általuk bezárt hegyesszöget felező I. biszektrix horizontális mozgását követve vízszintesen, a horizontban mozdulnak el. Ez a *horizontális diszperzió (270. ábra)*.

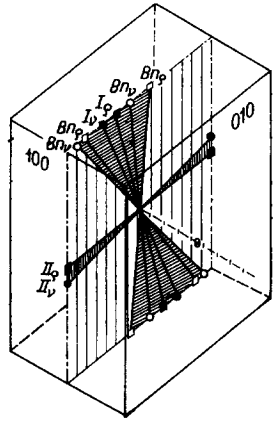
3. A kristálytani *b*-tengely az optikai normálissal esik egybe. Ekkor az optikai tengelyek síkja benne fekszik a kristálytani szimmetriasíkban. Tehát a binormálisok és a biszektrixek is csak a szimmetriasíkon belül mozdulhatnak el. Egymástól való eltávolodásuk, elhajlásuk tehát függőleges síkban történik, a diszperzió *hajlott diszperzió (271. ábra)*.



269. ábra.
Keresztezett diszperzió



270. ábra.
Horizontális diszperzió



271. ábra.
Hajlott diszperzió

A háromhajlású rendszerbe tartozó kristályoknak sem sík, sem tengely szerinti szimmetriájuk nincsen, itt tehát az optikai szimmetriaelemeket semmi sem köti, ezek diszperziója ásványonként változik.

ÖSSZEFÜGGÉS A RÁCSSZERKEZET ÉS A KRISTÁLYOK FÉNYTANI SAJÁTSÁGAI KÖZÖTT

Az elektromágneses fényelmélet értelmében egy átlátszó testen elektromágneses hullámok hatolnak át. Az elektromos mezők deformálják az anyagot felépítő részecskék elektronburkát (polarizáció), és az atomokban, illetve ionokban dipólusokat indukálnak, miáltal a fény sebessége az anyagban a vákuumhoz viszonyítva csökken.

A dipólusképződés nagysága és evvel a sebességcsökkenés mértéke függ az atomok, illetve ionok minőségétől és ezek elrendeződésétől a kristályban, mert a dipólusok egymást kölcsönösen befolyásolják. Szabályos rendszerű kristályokban, éppenúgy, mint az alaktalan testekben, ez a kölcsönhatás minden irányban azonos, a sebességnek és reciprokjának, a fénytörésnek az értéke minden irányban egyenlő, kettőstörés nem következik be. Ha azonban a kristály nem a szabályos rendszerbe tartozik, úgy a fénytörés értéke változik az iránnyal, a kristály kettősen törő. Ez esetben a hullámnormálisra merőlegesen két, rezgéseit egymásra merőlegesen végző hullám halad eltérő sebességgel, azaz eltérő törésmutatóval. Gázokra, valamint a legtöbb folyadékra az R *mólrefrakció* értéke egyenlő az egyes alkotóelemek mólrefrakciójának összegével:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{D},$$

ahol n a törési együttható,
M a molekulasúly
és D a fajsúly.

Az anionok refrakciója a kationokét messze felülmúlja, és növekvő ionméretekkel gyorsan emelkedik. Egy kristályban a mólrefrakció többé már nem pontosan additív, mert az ionok kölcsönhatása révén az általában nagy anionok refrakcióját a jelentősen kisebb kationok csökkentik, éspedig annál inkább, minél erősebb az elektromos mező (azaz minél kisebbek és elektromosan minél erősebben terheltek a kationok), és minél jobban polarizálható az anion. Másrészt, szabály szerint, a kationok refrakcióját emelik a szomszédos anionok, mégpedig annál inkább, minél erősebb az anion térerőssége és minél nagyobb a kation polarizálhatósága. A következő összeállításban feltüntettük a Cl^--anion refrakciójának csökkenését a Cl^--dal vegyült kation hatására:

	Cs^+	K^+	Na^+	Li^+	H^+,
a Cl^--ion refrakciója:	8,97	8,6	8,0	7,4	6,67.

A mólrefrakció képlete azt mutatja, hogy állandó molekulatérfogat mellett (D) a törési együttható emelkedő mólrefrakció esetében szintén emelkedik; ezt a NaCl-típusban kristályosodó alkáli-halogenidek példáján a 36. táblázat szemlélteti.

36. táblázat

	RbF	NaCl	LiBr	KF	LiCl	RbCl	KBr	NaI	NaBr	LiI
Mólrefrakció	6,74	8,52	10,56	5,16	7,59	12,55	13,98	17,07	11,56	15,98
Fénytörés	1,39	1,54	1,78	1,36	1,66	1,49	1,56	1,77	1,64	1,95
Móltérfogat	27,9	27,0	25,1	23,3	20,5	43,1	43,3	41,0	32,1	33,0

Látjuk, hogy növekvő nagyságú anionok egyre nagyobb mértékben emelik a kristály fénytörését. Mellettük a kationok befolyása alárendelt.

A mólrefrakció képletéből nyilvánvaló, hogy több, különböző, tömött illeszkedésű módosulatban kristályosodó vegyület esetén a tömöttebb illeszkedésű változatnak kell magasabb fénytörésűnek lennie. Mivel tömöttebb illeszkedés esetén a fajsúly nagyobb, s ennek következtében a molekulatérfogat (M/D) kisebb, kell, hogy a törésmutató nagyobb legyen, a mólrefrakció értéke ugyanis a különböző rácsszerkezet ellenére is nagyjából azonos, mint a 37. táblázat adatai mutatják.

37. táblázat

		Fajsúly	Közepes törésmutató
SiO_2	α-tridimit	2,26	1,471
	α-krisztobalit	2,32	1,486
	α-kvarc	2,65	1,549
Al_2OSiO_4	andaluzit	3,15	1,639
	szillimanit	3,23	1,666
	cianit	3,6	1,720
$CaCO_3$	kalcit	2,72	1,572
	aragonit	2,94	1,632
TiO_2	anatáz	3,84	2,524
	brookit	3,95	2,637
	rutil	4,24	2,760

Mivel a mólrefrakció nagyobb részét az anionok adják, hasonlítsunk össze lazán és tömötten illeszkedett O^{2-}-anionokat tartalmazó rácsú vegyületeket (38. táblázat).

38. táblázat

Tömött illeszkedés		Közepes törésmutató	Laza illeszkedés		Közepes törésmutató
Forsterit	Mg_2SiO_4	1,65	Ortoklász	$KAlSi_3O_8$	1,52
Cianit	Al_2OSiO_4	1,72	Albit	$NaAlSi_3O_8$	1,53
Spinell	$MgAl_2O_4$	1,72	Nefelin	$NaAlSiO_4$	1,54
Bromellit	BeO	1,73	Kvarc	SiO_2	1,55
Korund	Al_2O_3	1,77	Anortit	$CaAl_2Si_2O_8$	1,58

FAIRBAIRN és még néhány kutató megvizsgálta a törésmutató és az ionok illeszkedési tömöttsége közötti összefüggést. Bevezette az illeszkedési index fogalmát.

Egy kristály elemi cellájának az a százalékban kifejezett része, melyet a gömbszerűnek elképzelt ionok valóban kitöltenek:

$$\frac{\text{az egy elemi cellába tartozó ionok térfogatának összege} \cdot 100}{\text{az elemi cella térfogata}}.$$

FAIRBAIRN ezt a számot még 10-zel osztja, és az így kapott értéket nevezi *illeszkedési index*nek (Packungsindex). Ha tehát pl. azonos nagyságú részecskék legtömöttebb illeszkedése esetén az index 7,4, ez annyit jelent, hogy az elemi cella 74%-ban van a részecskékkel kitöltve.

Ha a különböző vegyületeket a növekvő illeszkedési index szerint csoportokba rendezzük, és összehasonlítjuk a közepes törésmutatók változását, akkor a törési együttható az illeszkedési index növekedésével általában emelkedik. Vagyis a nagy anionok jelentősen hozzájárulnak a törési együttható értékéhez, azonban bizonyos feltűnő eltérések is megfigyelhetők, melyek a kationnak vagy az anionnak a természetére vezethetők vissza. Így az Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{4+} és Zr^{4+} a törési együttható értékét jelentősen növeli, nagyobb mértékben, mint ionrefrakciójuk mértéke alapján várható volna. Ugyanakkor a K^+ és a B^{3-}, főként pedig a OH^- és F^- a törési együttható értékét csökkenti. Az utóbbihoz hasonló szerepe van a kristályvíznek is.

FAIRBAIRN vizsgálatai tehát azt bizonyítják, hogy kémiailag meglehetősen különböző kristályfajoknál is szoros összefüggés van a törési együttható és a rács építőköveinek illeszkedési tömöttsége között.

Az Fe^{2+}, Fe^{3+} és a Ti^{4+} szerepét a törésmutatóra és a kettőstörésre jól szemlélhetjük, ha a kalcit, sziderit, hematit, korund, rutil, illetve a kassziterit nevezett állandóit megfigyeljük (39. táblázat).

39. táblázat

	$FeCO_3$	$CaCO_3$	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	SnO_2
ε	1,613	1,486	2,87	1,760	2,903	2,093
ω	1,855	1,658	3,15	1,768	2,616	1,997
$\varepsilon-\omega$	−0,242	−0,172	−0,28	−0,008	+0,287	+0,096

A Fe^{3+} és Ti^{4+} által előidézett törési együttható és kettőstörés növekedése nagyobb, mint az a kationok ionrefrakciójából várható volt, mert eszerint pl. a sziderit törési együtthatójának kisebbnek kellene lennie a kalciténál.

Az eddigi példákban az anizotrop kristály két, illetve három törésmutatójából képeztük a közepes törésmutatót, hogy a fénytörés nagyságára általános felvilágosítást kapjunk.

Ha a törésmutató iránytól függő változását, azaz a kettőstörést vizsgáljuk, a következőket mondhatjuk:

Láttuk, hogy a kristályok optikai anizotrópiája lényegében a kristály rácsszerkezetére vezethető vissza. Tapasztalatból tudjuk, hogy erősen anizometrikus kristályrács esetében a fénysebesség és ezzel a törésmutató is a kristály különböző irányaiban változó. Egytengelyű, rétegrácsszerű és rétegráccsal rendelkező kristályok általában negatív kettőstörésűek, láncszerű és láncráccsal rendelkezők viszont pozitív kettőstörésűek. Ez más szavakkal annyit jelent, hogy a legtömöttebb illeszkedés irányában a leglassúbb hullám (legnagyobb törésmutató), míg a lazább illeszkedés irányában a leggyorsabb hullám (legalacsonyabb törésmutató) halad.

α) RÉTEGRÁCSOK ÉS RÉTEGSZERŰ RÁCSOK

1. Rétegrácsoknál a kettőstörés nagy. Ha a rétegek merőlegesek a *c* kristálytani tengelyre, a kettőstörés jellege negatív:

Például a csillámokon és a CdI_2-, $MgCl_2$-típusokhoz tartozó kristályokon kívül felsorolhatók még az PbO (négyzetes), HgI_2 (négyzetes), $CrCl_2$ és AsI_2. Kivételek: a $Mg(OH)_2$, γ-$Al(OH)_3$ és néhány klorit, melyeknek a kettőstörése pozitív, valószínűleg a OH-csoportnak a *c* tengely irányában történt cilindrikus deformáltsága miatt.

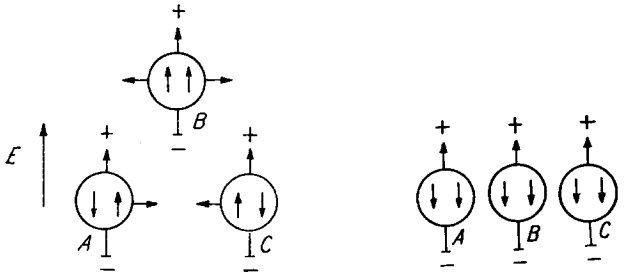
2. A rétegszerű rácsoknál, melyekben egymással párhuzamosan elrendeződő, erősen anizometrikus planáris komplex anionok lépnek fel, mint a CO_3, NO_3 vagy ClO_3, erős kettőstöréssel találkozunk.

A törésmutató ezeknek a komplex anionoknak a síkjában nagyobb, mint arra merőlegesen. Ha ezeknek a komplex anionoknak a síkja merőleges a kristálytani főtengelyre, akkor a kettőstörés erősen negatív, mint a kalcitnál és a vele izotíp kristályoknál ($NaNO_3$). A törésmutatónak az irányoktól függő változását a következő módon magyarázhatjuk:

Az elektromos tér hatására minden atom polarizáció révén elektromos dipólussá alakul. A kettőstörés a szomszédos dipólusok egymásra gyakorolt hatásával magyarázható. A kalcitnál a kettőstörést a CO_3-csoporthoz tartozó három O kölcsönhatása magyarázza, míg a Ca-nak a befolyása a fény elektromos terének irányától független, a szénatomé pedig elhanyagolható. A kalcit esetében a (0001) síkban a CO_3-csoportokban, az O-ek speciális elrendeződése folytán azok kölcsönhatása révén minden ion polarizációja erősen megnövekszik, míg a (0001)-re merőlegesen, vagyis a *c* tengely irányában a polarizáció csökken *(272. ábra)*.

A hosszú nyilak az elektromos momentumokat ábrázolják, melyek az elektromos tér hatására jönnek létre. Az A és a C is az elektromos tér hatására létrejött momentumon kívül a B-ben még egy momentumot hoz létre (a B körében két kisebb, de egyenlő hosszú nyillal jelölve) az elektromos tér irányában. B-nek A-ra gyakorolt hatásaként A-ban is létrejön bizonyos momentum az elektromos tér irányában, de egy erre merőleges irányban is. Az utóbbit kompenzálja egy, a C-ben B hatására A-hoz hasonlóan létrejött momentum, mely egyező nagy-

ságú, de ellentétes irányú (az A és a C ionoknál a két szembenéző nyíl). Az A és C kölcsönhatása folytán végül létrejön mindkét részben az elektromos tér irányával ellentétes irányú indukált komponens, mely kisebb, mint a B által A-ban és C-ben indukált tér. Végeredményben tehát minden oxigén polarizációja a szomszédok hatására erősebb lesz, ha az elektromos tér az oxigénionok síkja irányában hat *(272/a ábra)*.



272. ábra. A kalcit CO_3-gyökének O-ionjai elektromos térben;
a) az elektromos tér a CO_3-gyökök síkjában hat;
b) az elektromos tér a CO_3-gyökök síkjára merőlegesen hat

A deformációra tehát több energia használódik fel, így a fényhullám sebessége a karbonátcsoportok síkjában csökken, vagyis a törésmutató nagyobb lesz, mint a karbonátcsoportok síkjára merőleges irányban, azaz a *c* tengellyel párhuzamosan, mivel ez irányban az oxigénionok polarizációja kölcsönhatásuk következtében csökken *(272/b ábra)*.

Optikailag negatívok a rombos aragonit típusú kristályok is, mivel a karbonátcsoportok síkja merőleges a *c* tengelyre. A *c* irányába esik a legkisebb törésmutató, míg az *a*- és a *b*-tengely irányában az *a*—*b* síkban fekvő karbonátcsoportok miatt az n_β és n_γ egymástól csak kissé különbözik, azonban jelentősen nagyobbak, mint a *c* tengely irányában mért n_α. A fentiek igazolására néhány adatot közlünk az aragonit típusú kristályok törésmutatóira és kettőstörésére:

	n_α	n_β	n_γ	$n_\alpha - n_\gamma$
$CaCO_3$	1,530 *c*	1,681 *a*	1,686 *b*	— 0,156
$SrCO_3$	1,516 *c*	1,664 *a*	1,666 *b*	— 0,150
$BaCO_3$	1,529 *c*	1,676 *b*	1,677 *a*	— 0,148
$PbCO_3$	1,804 *c*	2,076 *b*	2,078 *a*	— 0,274
KNO_3	1,335 *c*	1,505 *a*	1,506 *b*	— 0,171

A törésmutatók utáni betűk a tengelyeket jelentik, amelyek irányában a hullám evvel a törésmutatóval rezeg.

β) LÁNCRÁCSOK ÉS LÁNCSZERŰ RÁCSOK

1. Láncrácsoknál ismét a rács építőkövei legtömöttebb illeszkedésének irányában találjuk a törési együttható legnagyobb értékét. A kettőstörés erős. Ha a láncok a kristálytani főtengely irányával párhuzamosak, a kettőstörés jellege természetszerűleg pozitív. A HgS, valamint a Se trigonális láncrácsa esetében, amelyekben párhuzamos atomok a főtengellyel spirális láncban rendeződnek el, a következő törésmutatókat találjuk:

HgS	3,201	2,854	+ 0,347
Se	4,04	3,0	+ 1,04

Ide tartoznak a paraffinok molekulaláncú kristályai is. A rombos piroxéneknél és amfiboloknál a legnagyobb törésmutató a *c* tengely irányába esik.

2. A kalomel (Hg_2Cl_2) tetragonális láncszerű rácsában a

$$\ldots Cl—Hg—Hg—Cl—Cl—Hg—Hg—Cl \ldots$$

csoportok a *c*-tengely irányában húzódnak; a kalomelnek erősen pozitív kettőstörése van: $\varepsilon - \omega = +0{,}683$. A rutilrácsban a TiO_6 koordinációs oktaéderek láncszerűen kapcsolódnak össze, és ez a lánc is a *c*-tengely irányában halad. A rutil kettőstörése: $\varepsilon - \omega = +0{,}287$.

Másrészt a KHF_2-ban vagy a KN_3-ban az F—H—F, illetve az N—N—N csoportok nem egy iránnyal párhuzamosak, hanem egy síkkal, amely sík merőleges a kristálytani főtengelyre. Itt már nem lehet szó lánc- vagy akár láncszerű rácsról. Ezekben az esetekben, amint várható is, a kettőstörés jellege erősen negatív, mivel ω, mely a *c*-re merőleges, természetesen nagyobb, mint ε. Ha viszont pl. a molekulaláncok sem egy iránnyal, sem pedig valamely síkkal nem párhuzamosak, hanem különböző irányokban helyezkednek el, mint pl. a CO_2 O—C—O molekulájában, természetesen nem léphet fel kettőstörés, a CO_2 tehát izotrop.

Ezekből látható, hogy a kettőstörés nagysága és jellege az anizometrikus csoportok kristályrácsbeli különleges helyzetétől függ.

γ) RÁCSOK IZOMETRIKUS CSOPORTOKKAL

1. Az előbbiekből érthető, hogy izometrikus csoportok jelenlétében, amilyenek pl. az SO_4-, ClO_4-, BO_4-, SiO_4-tetraéderek, ha ezek nem alkotnak láncokat vagy nem kapcsolódnak még tovább síkhálóvá, hanem mintegy „szigetet" alkotva lépnek fel, a kristályok kettőstörése kisebb lesz, mintha a rácsban anizometrikus paralel elrendezésű csoportok szerepelnének.

Optikailag csaknem izotrop tetraédercsoportokkal rendelkező rácsok pl. az NH_4ClO_4, $KClO_4$, $RbClO_4$, $CsClO_4$, $BaSO_4$ (barit), $PbSO_4$ (anglesit), Be_2SiO_4 (fenakit), $(Mg,Fe)_2SiO_4$ (olivin), $CaSO_4$ (anhidrit). Ezekben az O-ionok csaknem szabályos tetraédert alkotnak, melynek közepén foglal helyet a S, Cl, ill.

a Si. Ezek kettőstörése 0,004—0,04 közé esik, tehát jelentős mértékben kisebb, mint az erősen anizometrikus kristályoké.

2. Azoknak a rácsoknak a kettőstörése, amelyekben az SiO_4-tetraéderek az oxigénionokon át kapcsolódnak, tehát nem erősen anizometrikus láncot vagy réteget képeznek, és ezenfelül is lazább illeszkedésűek, mint pl. az olivin vagy a fenakit, tehát általában a nezoszilikátok, a kettőstörés még alacsonyabb, pl.

olivin ..... + 0,037	földpátok ..... — 0,010,
fenakit ..... + 0,016	kvarc ..... + 0,009.

Megállapíthatjuk tehát, hogy a szerkezet sok esetben felvilágosítást ad a fénynek a kristályban való terjedési módjára vonatkozóan. Azonban arra is rá kell mutatnunk, hogy még aránylag kevés kvantitatív adat áll rendelkezésünkre, úgyhogy a törésmutató értékére még nem adhatunk magyarázatot. Bizonyos, hogy a Fe- és Ti-kationok a fénytörés értékét mindig jelentősen emelik.

AZ ÁSVÁNYOK VIZSGÁLATA POLÁROS FÉNYBEN

α) LINEÁRISAN POLÁROS FÉNY ELŐÁLLÍTÁSA. A NICOL-FÉLE PRIZMA

Mint már szó volt róla, jól tükröző közeg felületéről már részben lineárisan polarizált fény verődik vissza. Ha a fényt üveglemez-sor veri vissza úgy, hogy a visszavert és a lemezekbe behatolt fénysugár által bezárt szög 90°, a fény polarizációja aránylag tökéletes. Ezen az úton poláros fényt ma már nem állítunk elő.

A trigonális rendszerbe tartozó turmalin (erősen kettőstörő cikloszilikát) átlátszó kristályaiból a főtengellyel párhuzamosan kivágott lemezek a főtengellyel párhuzamosan rezgő extraordinárius sugarakat nagyrészt átbocsátják, míg a főtengelyre merőlegesen rezgő ordinárius sugarakat elnyelik. A turmalinlemez tehát lineárisan polarizált fényt szolgáltat. Mint polározókészüléket nem használjuk, mert az így nyert poláros fény színes.

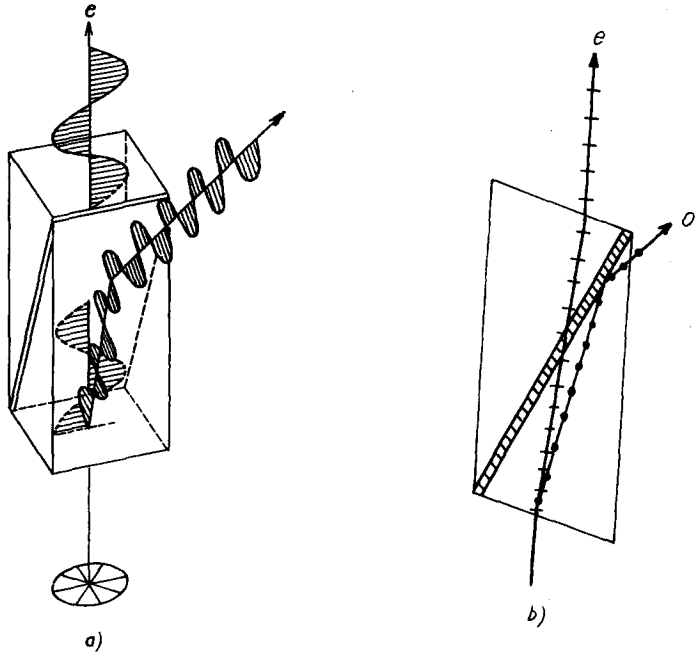
Tökéletes abszorpciós készségen alapszik a kininszulfát-perjodát, a *herapathit* ma már mind gyakoribb alkalmazása. Szükséges nagyságban és mennyiségben előállítható vékony kristálylemezei tökéletesen polarizált fehér fényt szolgáltatnak. A legtökéletesebb polarizáló eszköz ma is a *Nicol-féle prizma* vagy röviden *nikol* (felfedezője NICOL, 1829).

A nikol az igen erősen kettősen törő kalcit víztiszta kristályaiból (izlandi pátból) készül. Az izlandi pát megnyúlt hasadási romboéderének szemben fekvő keskeny lapjait 3°-kal lecsiszolják, a természetes 71°-os hasadási szög így 68°-ra csökken. A romboédert a rövid átló irányában elfűrészelik, és a két fényezett felet kanadabalzsammal ismét összeragasztják.

A nikolba behatoló fénysugár rendes és rendkívüli sugárra bomlik. A rendkívüli sugár a főmetszetben, a rendes sugár a főmetszetre merőlegesen rezeg. Mivel a kalcit optikailag negatív, az ordinárius sugár törik meg erősebben, az extraordinárius gyengébben. A sugarak törési együtthatója:

az ordinárius sugár törésmutatója	$\omega_{Na} = 1{,}6585,$
a kanadabalzsam törésmutatója	$n = 1{,}537,$
az extraordinárius sugár törésmutatója	$\varepsilon_{Na} = 1{,}4864.$

A két sugár a prizmában elérkezik a kanadabalzsam-rétegig, ahol az ordinárius sugár teljes visszaverődést szenved, mivel optikailag sűrűbb közegből a teljes visszaverődés határszögén túl lépne át optikailag ritkább közegbe. A kanadabalzsamnál alacsonyabb fénytörésű extraordinárius sugár a balzsam képezte planparalel lemezen áthaladva folytatja útját a nikol felső részében, s innen mint a főmetszet síkjában rezgő, lineárisan polarizált fénysugár lép ki *(273/a* és *b ábra)*. Fényereje fele az eredeti fénysugárénak.

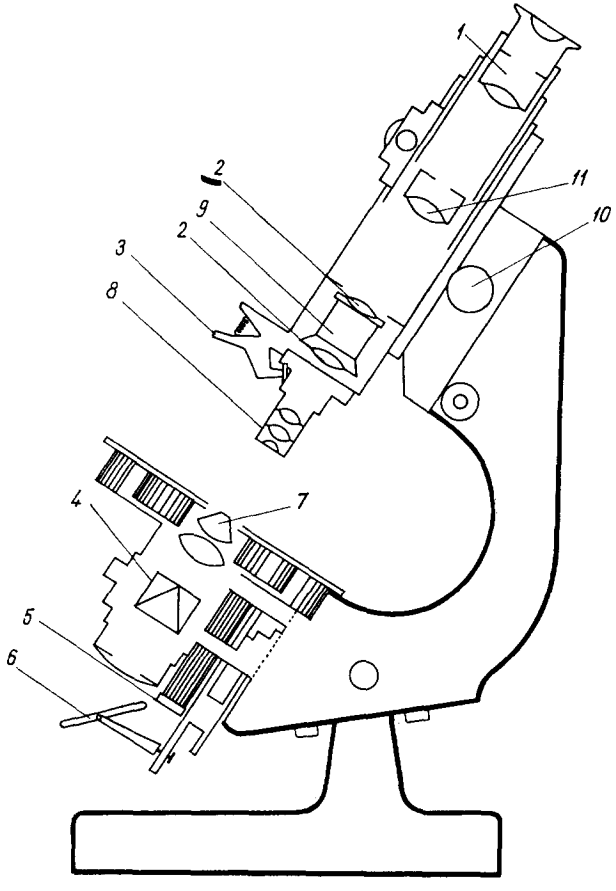


273. ábra. Lineárisan polarizált fénysugár előállítása nikolprizmával

Mivel nagyobb, víztiszta kalcitkristályok egyre ritkábbak lesznek, viszont nikolokban a kereslet rohamosan nő, nikolprizma helyett egyre gyakrabban alkalmazzák a herapathit lemezeket (HERAPATH, 1852), vagy — mint nevezik — polaroid szűrőket.

β) AZ ÁSVÁNYTANI VAGY POLARIZÁCIÓS MIKROSZKÓP

Az ásványok optikai vizsgálatát polarizációs mikroszkóppal végezzük. A polarizációs mikroszkóp *(274. ábra)* abban különbözik a nem ásványtani célokra használt közönséges mikroszkópoktól, hogy előbbiben lineárisan polarizált fénnyel dolgozunk. Lényeges kelléke két, lineárisan polarizált fény előállítására szolgáló eszköz, nikol vagy polaroid szűrő. Ezenkívül tárgyasztala forgatható és fokbeosztással ellátott. Az egyik nikol (ezentúl a polarizációs eszközöket általában nikol-nak nevezzük) a tárgyasztal alatt van elhelyezve, és mivel ez polarizálja a fényforrásból érkező fényt, *polarizátor* a neve. A másik nikol a tárgy-

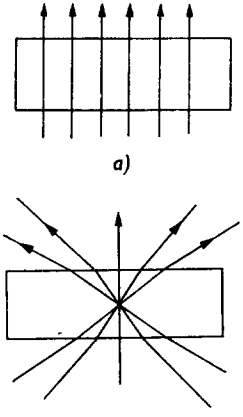


274. ábra. Polarizációs mikroszkóp vázlata. *1* — szemlencse, *2* — korrekciós lencsék, *3* — tárgylencse-befogó, *4* — polarizátor, *5* — kondenzor-emelőcsavar, *6* — megvilágítótükör, *7* — kondenzor, *8* — objektív, *9* — analizátor, *10* — durva csavar *11* — *Amici-Bertrand*-lencse

asztal felett, a mikroszkóp tubusába van kiiktathatólag beszerelve. Ha a fénysugár útjába iktatjuk, mintegy elemzi, analizálja a vizsgálandó ásványlemezből érkező fénysugarakat, ezért *analizátor*nak nevezzük.

Ha az analizátort a polarizátorral teljesen azonos helyzetben iktatjuk be a tubusban haladó fénysugár útjába, akkor a *nikolok állása párhuzamos.* Párhuzamos nikolállásnál a polarizátorból érkező, lineárisan polarizált fénysugár az analizátoron akadálytalanul halad keresztül, a látótér világos.

Fordítsuk most el az analizátort a polarizátorhoz képest 90°-kal: *keresztezzük a nikolokat.* Ebben az esetben a polarizátorból érkező, ennek főmetszetében rezgő extraordinárius sugár az analizátorba lépve nem ennek főmetszetében, hanem az erre merőleges síkban rezeg, tehát mint ordinárius sugár halad tova az analizátoron egészen a kanadabalzsam rétegig, amelyen teljes visszaverődést szenved. Az analizátorból így nem lép ki fény: keresztezett nikolállásnál az analizátor a fényt kioltja, a látótér sötét.



275. ábra. A vizsgálandó készítményen *a)* párhuzamos, *b)* konvergens sugárnyaláb halad át

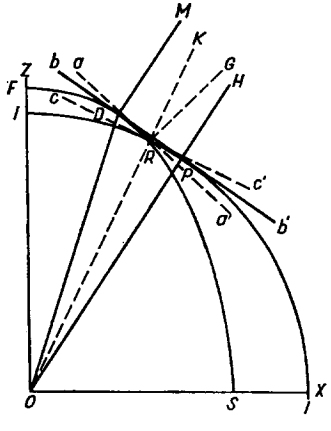
A polarizációs mikroszkóppal végrehajtott vizsgálatokat végezhetjük párhuzamos vagy konvergens poláros fényben *(275. ábra).* A párhuzamos poláros fénnyel működő polarizációs mikroszkópot *ortoszkóp*nak, a konvergens fénnyel működőt *konoszkóp*nak nevezzük. A vizsgálatokat áteső fényben végezzük, a vizsgálandó ásványoknak átlátszóknak, ill. áttetszőknek kell lenniök.

Mind az ortoszkópos, mind pedig a konoszkópos vizsgálatokhoz a vizsgálandó ásványból vékonycsiszolatot kell készítenünk. Az ásványt simára csiszolt felületével kanadabalzsammal tárgylemezre ragasztjuk, és belőle 0,03—0,02 mm vékony planparalel lemezt csiszolunk, majd a kész vékonycsiszolatra kanadabalzsamot cseppentve, fedőlemezzel lefedjük. A vékonycsiszolatot a mikroszkóp tárgyasztalára téve átvilágítjuk, és a mikroszkóp képsíkjában megkapjuk a reális, nagyított képet.

Opak ásványokat (fémek, fémes fényű ércek) későbbi tárgyalandó különleges berendezésű ércmikroszkóppal vizsgálunk.

a) Vizsgálatok párhuzamos poláros fényben

Tegyünk a tárgyasztalra optikailag izotrop ásványból készült vékonycsiszolatot. Az analizátort kiiktatva, a világos látótérben az ásvány szemcsehatárát, színét, hasadási irányait figyelhetjük meg. Iktassuk be az analizátort, keresztezett nikolok között kioltás következik be, a látótér a tárgyasztal egy teljes körülforgatása alatt változatlanul sötét. Optikailag izotrop anyagból készült planparalel lemezeken a fénysugár változatlanul halad keresztül. Ugyanezt észleljük egy optikai tengelyű kristályból a főtengelyre merőlegesen kivágott lemez esetében, mert a kristály a rajta optikai tengelye irányában áthaladó fénysugárral szemben izotropként viselkedik. Két optikai tengelyű kristályok esetében az optikai tengelyre merőlegesen készített csiszolat keresztezett nikolok között sohasem teljesen sötét. Ez az egy optikai tengelyű kristályoktól eltérő viselkedés az ún. *belső konikus refrakció*val magyarázható *(276. ábra)*.



276. ábra.
Belső konikus refrakció

Az ábrán *OP* az optikai tengely (binormális), *OR* a biradiális iránya. A *bb'* az *I—I* felület érintője *P* pontban és egyben az *F—S* felület érintője a *D* pontban, továbbá érintője azon folytonos körvonal mentén elhelyezkedő felületeknek, amely körmetszet átmérőjének szélső pontjai a *P* és a *D* pont által megadottak. Ez a kör merőleges az ábra síkjára.

Ha a kristálynak az *OP* irányra (optikai tengelyre) merőleges metszetével egy *O* pontban beeső sugárnyaláb derékszöget zár be, a fénysugár egy üres sugárkúpot képez, melynek csúcsa az *O* pontban van, alapját pedig a *DP* átmérőjű kör képezi. A *DP* távolság a metszet vastagságával, a tengelyszög nagyságával és az ásvány kettőstörésével növekszik. A sugárkúp különböző részeihez tartozó hullámnormálisok párhuzamosak az *OP* iránnyal, a rezgésirányok pedig mindenkor a körmetszet átmérője irányába esnek. Ennek folytán pl. az ábra síkjára merőleges rezgés az *OP* úton terjed és az *I—I* kör alakú hullámfelülettel jellemezhető, míg az ábra síkjával párhuzamos és az *OP* irányra merőleges rezgések *OD* irányban terjednek az *F—S* elliptikus hullámfelülettel. *OD* az ilyen hullámfelületű, *OP*-vel párhuzamos hullámnormálisú fény terjedési iránya. Minden más beeső sugár rezgési irányának megfelelően halad át a kristályon úgy, hogy a *bb'* síkot egy kör mentén súrolják, melynek átmérője *DP*. Minthogy minden sugár a sugárkúpban hullámnormálisának megfelelő irányban azonos sebességgel halad, a *DP* kört azonos pillanatban éri el. Kilépve a kristályból a *bb'* síkon át, mindegyik rész a kúp tengelye felé törik olyan mértékben, mint amilyen mértékű volt a törés a kristályba való belépéskor, így egy üres fényhenger képződik, melynek keresztmetszete a *DP* átmérőjű kör.

A sugárkúp képződése a kristályban a *belső konikus refrakció.*

Iktassuk ki megint az analizátort, és tegyünk a tárgyasztalra egy optikailag anizotrop kristályból a főmetszettel párhuzamosan készített vékonycsiszolatot.

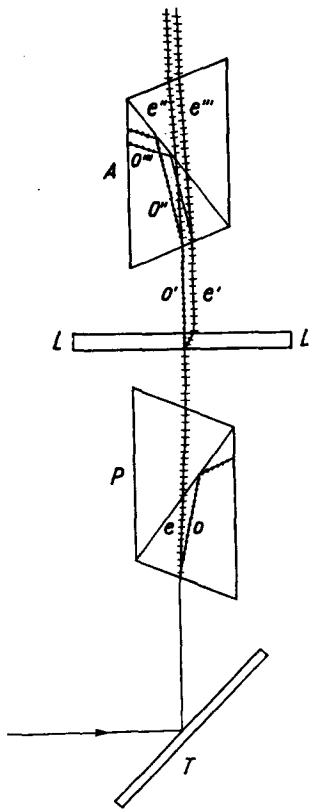
Anizotrop testek a beléjük hatoló fénysugarat két, rezgéseiket egymásra merőlegesen végző, lineárisan polarizált fénysugárra bontják. A két rezgési irányt az indikatrix megfelelő ellipszismetszetének hosszú és rövid tengelye adja meg.

Ha a polarizátor rezgési iránya, azimutja, összeesik a lemez egyik fő rezgési irányával, a lemez *normálállás*ban van, rajta a polarizátorból érkező, lineárisan polározott sugár változatlanul halad keresztül.

A kristály színe (lásd később „pleochroizmus"), a törésmutatótól függő reliefje, valamint felülete (chagrin) különböző irányokban különböző. Ha pl. az erősen kettőstörő kalcitnak az optikai tengelye irányában készült vékonycsiszolatát nézzük, akkor — amennyiben a *c* kristálytani tengely iránya a polarizátor rezgésirányával esik egybe — a lemezke mintegy bemélyed a kanadabalzsamba, mert ebben az irányban a törésmutató: $\varepsilon = 1{,}486$, sokkal alacsonyabb a kanadabalzsaménál (1,537). Ha most a tárgyasztalt a metszettel 90°-kal elforgatjuk, akkor a kalcit másik, *c* tengelyre merőleges rezgésiránya esik egybe a polarizátor rezgésirányával. Ebben az irányban a kalcit törésmutatója $\omega = 1{,}658$, ezért a lemez ilyenkor erősen érdes (chagrin) felülettel mintegy kiemelkedik a nála most alacsonyabb fénytörésű balzsamból.

Hagyjuk a lemezkét az utóbbi helyzetben, és iktassuk be az analizátort. Teljes kioltás következik be, a látótér elsötétül. A lemezkéből érkező sugár az analizátorban mint ordinárius sugár teljes visszaverődést szenvedett. A tárgyasztal egy teljes körülforgatása alatt a látótér 90°-onként négyszer sötétül el, valahányszor a kristálylemez normálállásba kerül. Kettősen törő anyagok rezgésirányait *kioltási irányok*nak is szokták nevezni.

Ha a kristálylemez rezgésirányai nem esnek egybe a polarizátoréval, úgy a polarizátorból a lemezkébe lépő fénysugár kettőstörést szenved *(277. ábra)*. A kristály két rezgésirányában tehát két sugár halad eltérő sebességgel, egyikük a másikhoz képest több-kevesebb késést szenved. A lemezkéből minden, eredetileg belépett sugár helyett két sugár lép ki, egy rendes: *o* és egy rendkívüli: *e*, amelyek között *útkülönbség* áll fenn. Mikor egyikük a lemez határához érkezik, a másik már kint halad a levegőben. Az analizátor határához érkező két sugár egyikének rezgésiránya nem esik egybe az analizátor rezgésirányával, tehát mind a két sugár kettőstörést szenved. Az analizátornak a kanadabalzsam alatti részében négy sugár: két *o* és két *e* halad. Közülük a két *o* a kanadabalzsam-rétegen teljes visszaverődést szenved, a két *e* pedig áthaladva az analizátoron, kilép a levegőbe és interferál egymással: a látótér megvilágosodik. Legerősebb a megvilágosodás, ha a lemezke és a nikolok főrezgésirányai egymással



277. ábra. Anizotrop ásványlemez diagonális állásban, keresztezett nikolok között

45° szöget zárnak be, azaz a lemezke állása diagonális. A polarizációs mikroszkópban, keresztezett nikolok között, anizotrop ásványok esetében észlelt jelenségek interferencián alapulnak.

Anizotrop ásványlemezkéből kilépő két fénysugár interferál egymással, ha:

1. a két sugár ugyanabból a lineárisan polározott sugárból keletkezik. A lineárisan polározott fénysugarat a polarizátor szolgáltatja, és

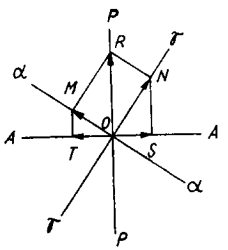
2. a két egymásra merőlegesen polározott fénysugár rezgéseit az analizátor azonos rezgési síkba hozza.

A fénysugarak útját a *278. ábra* magyarázza.

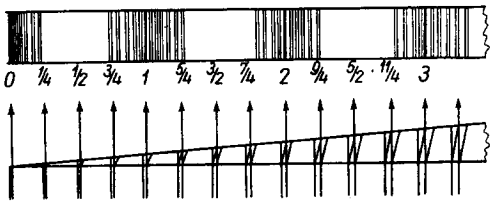
A polarizátorból a *PP* irányban rezgő sugár a kristálylemezkéhez érkezik, melynek rezgésirányai α—α és γ—γ. A sugár az erőparalelogramma törvényei szerint két komponensre (*OM* és *ON*) bomlik, ezek a lemezben különböző sebességgel haladnak, és közöttük útkülönbség lép fel. Az analizátorban mind a két sugár megint két komponensre bomlik, melyek közül csak az egyik (*A*—*A*) irányban rezgő sugarak haladhatnak át az analizátoron. *ON*, a kristálylemezben lassabban, *OM* a nagyobb sebességgel haladó sugár amplitúdója. Az *ON* sugárból csak az *OS*, az *OM*-ből pedig az *OT* komponens hatol át az analizátoron. Ezek a sugarak ugyanabban a síkban, de ellenkező irányban rezegnek. Ha nem állna fenn közöttük útkülönbség, valamely sík felületig érve interferencia folytán megsemmisítenék egymást.

Amint ez az ábrán is látható, a fényimpulzusvektorok összegeződése az analizátorban olyan természetű, hogy keresztezett nikolok között a polarizációs mikroszkópban minden hullámhosszra $\lambda/2$ útkülönbség áll elő.

Figyeljük meg a keresztezett nikolok között fellépő interferenciajelenséget először homogén fényben. Használjunk a gyengén kettőstörő kvarcból törőélével az optikai tengellyel párhuzamosan kimetszett éket *(kvarcék)*, melynek



278. ábra. A sugarak útja diagonális állásban levő anizotrop ásványlemezben



279. ábra. Kvarcék keresztezett nikolok között

hosszirányа a legnagyobb rugalmasság iránya. Helyezzük a kvarcéket diagonális állásban keresztezett nikolok közé. Az ék vastagságával nő a benne különböző sebességgel haladó sugarak által megtett út hossza, s ezzel együtt a közöttük fennálló útkülönbség is.

Az éket diagonális irányban lassan előretolva, benne sötét és a használt homogén fény színének megfelelő világos sávok váltakoznak *(279. ábra)*. Minde-

nütt kioltás következik be, ahol az útkülönbség $(2n + 1)\frac{\lambda}{2}$, és világos a látótér, ahol az útkülönbség $2n\frac{\lambda}{2}$, de ehhez a kristálylemezkében tényleg előállott útkülönbséghez keresztezett nikolok között mindig fennálló fél hullámhossz hozzáadandó (40. tábl.).

40. táblázat

Útkülönbség a lemezben	Útkülönbség a keresztezett nikolok révén	Eredő útkülönbség	Eredmény
$2n\frac{\lambda}{2}$	$+\frac{\lambda}{2}$	$(2n + 1)\frac{\lambda}{2}$	kioltás
$(2n + 1)\frac{\lambda}{2}$		$2n\frac{\lambda}{2}$	erősítés

Ha a kvarcékkel egymás után különböző hullámhosszú homogén fényben, keresztezett nikolok között vizsgáljuk az interferenciát, azt tapasztaljuk, hogy minél kisebb hullámhosszú a használt fénysugár, a sötét és világos sávok annál sűrűbben, minél nagyobb hullámhosszú, annál ritkábban követik egymást *(279. ábra)*.

Bocsássunk most az éken keresztül fehér fényt, toljuk át az éket diagonális állásban lassan keresztezett nikolok között; a spektrum színei jelennek meg egymás után. A polarizátorból érkező fehér fény helyett színes keverékszínt látunk, mert a fehér fényből sorra kioltódnak azok a színek, melyekre nézve az útkülönbség hullámhosszuk egész számú többszörösével egyenlő, míg erősítik egymást azok, amelyekre az útkülönbség fél hullámhosszukkal vagy ennek páratlan számú többszörösével egyenlő. Fehér fénnyel megvilágított, kettősen törő ásványból készült vékonycsiszolat keresztezett nikolok között interferenciaszínt mutat. Normálállásban az ásvány kiolt.

200 mμ-os késés esetén az ibolya erősödik,

300 mμ-os késés esetén sárga színre van $\frac{\lambda}{2}$ késés, ezért ez teljes intenzitással megy át, az ibolya intenzitása gyengül, a vörösé nő, uralkodik a sárga szín;

400 mμ-os késés esetén a vörös színre a késés $\frac{\lambda}{2}$, ezért ez teljes intenzitással megy át, a 396 mμ hullámhosszú ibolya kiolt, vöröses narancsszínt kapunk;

500 mμ-os késésnél a zöld kiolt, a sárga gyengül, az ibolya kezd erősödni, azaz vöröses elegyszín jön létre;

575 mμ-os késésnél az ibolyára a késés $1^1/_2\frac{\lambda}{2}$, ez tehát teljes intenzitással érvényesül, az összes többi szín gyenge, a sárga teljesen kiolt. A keletkezett

ibolya színű interferenciaszínt *érzékeny ibolyá*nak nevezzük. Az elsőrendű színek 551 mμ-nál végződnek. Nagyobb útkülönbség esetén már másodrendű színek következnek, kék — zöld — sárga — vörös — halványibolya, majd ezután a következő sorrendben: kék — zöld — sárga — ibolya, az első és másodrendűeknél tompább, bágyadtabb harmadrendű színek. A negyedrendű interferenciaszínek már igen halványak, és ha az útkülönbség igen nagy, úgy egy kissé barnás — sárgás elegyszínt látunk, az úgynevezett *magasabbrendű fehéret.*

A magasabbrendű interferenciaszínek „kihalványodása" könnyen megérthető, ha meggondoljuk, hogy míg kisebb, néhány 100 mμ-os, útkülönbségek esetén csak egy-egy meghatározott hullámhossznak megfelelő szín olt ki, addig 1000 és ennél több mμ-os útkülönbség esetében egyszerre már több, különböző hullámhossz éri el egész számú többszörösének értékét, egyszerre több szín olt ki. Párhuzamos nikolok esetén a keresztezett nikolok között észlelt interferenciaszínek kiegészítőszínei jelennek meg.

A kettőstörés folyományaképpen előálló interferenciaszínek az átlátszó vékony lemezeken (szappanbuborékon, olajhártyán, vékony levegőrétegen) észlelhető interferenciaszínekkel, az úgynevezett NEWTON-féle színekkel majdnem teljesen egyezők, mégpedig a keresztezett nikolok között megjelenők a vékony lemezek által merőlegesen visszavert, a párhuzamos nikolok mellett észleltek pedig a merőlegesen áthaladó fény interferenciaszíneivel egyeznek. A kis eltérést a kettőstörés diszperziója, az egyhajlású és háromhajlású rendszerekben pedig az optikai szimmetriatengelyek diszperziója okozza.

Az interferenciaszín a vizsgált kettősen törő lemezkében előállott útkülönbségtől függ, ez viszont az alábbi tényezőktől:

1. A lemez vastagságától. Minél vastagabb a lemez, annál nagyobb a két sugár között az útkülönbség.

2. A vizsgált anyag kettőstörésének mértékétől és a lemezek orientációjától. Azonos lemezvastagság és orientáció mellett az erősebben kettőstörő ásványban nagyobb útkülönbség áll elő, mint a gyengébben kettőstörőben.

Míg az optikai tengelyre (tengelyekre) merőlegesen kivágott lemezkében a kettőstörés, ennélfogva az útkülönbség értéke = 0, az optikai tengellyel párhuzamosan kivágott lemezben a kettőstörésnek, tehát az ennek folytán előálló útkülönbségnek az értéke is a legnagyobb. A közbeeső irányokban az útkülönbség értéke e két szélső érték közé esik. Ugyanazon ásványból készített, egyforma vastagságú, különböző orientációjú lemezkék színe tehát a feketétől (optikai tengelyre merőleges metszet), egy az illető ásvány kettőstörésének értéke által megszabott legmagasabb interferenciaszínig (optikai tengellyel párhuzamos metszet) változik.

Ha az útkülönbséget s-sel, a lemezvastagságot d-vel, a kettőstörés mértékét és a lemezke orientációját együttesen γ'—α'-vel jelöljük, úgy az összefüggést az útkülönbség és a felsorolt tényezők között a következőképpen írhatjuk fel:

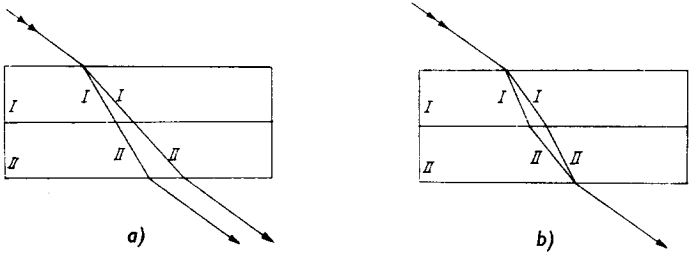
$$s = d\,(\gamma' - \alpha').$$

A fehér fényben kapott interferenciaszínből tehát meghatározhatjuk az útkülönbséget, és ebben segítségünkre van a MICHEL—LÉVY által a NEWTON-féle színskála alapján összeállított színtábla (lásd a kötet végén levő mellékletet), melynek segítségével egyszerű összehasonlítás alapján megállapítható az interferenciaszín és a megfelelő útkülönbség. Ismert lemezvastagság esetén megállapítható az átlagos kettőstörés mértéke, illetve ismert kettőstörés esetén a lemezvastagság. A MICHEL—LÉVY-színtáblával meghatározott értékek csak közelítőek.

Legyen pl. az ásvány átlagos kettőstörése a vizsgált irányban 0,035, interferenciaszíne vörösesibolya. Az ezzel egyező színt a táblázatban a 0,035 kettőstörésű egyenes mentén haladva megkeressük. Megnézzük a hozzá tartozó abszcissza értékét, ez 0,03 mm, az ordináta értéke pedig 1100 mμ. Egy ugyanolyan lemezvastagságú barnába hajló sárga interferenciaszínt mutató ásvány közepes kettőstörése 0,012, a benne előállott útkülönbség pedig 370 mμ.

α) SEGÉDLEMEZEK, KOMPENZÁTOROK

Ha keresztezett nikolok között két egyenlő orientációjú kalcitlemezkét úgy helyezünk egymás fölé, hogy a megfelelő főrezgésirányok pontosan egybeessenek, akkor a kalcitlemezke interferenciaszíne nő, mert a lemezkét vastagítottuk. A jelenséget *addíció*nak nevezzük. Fordítsuk most el a felső lemezt az alsóhoz képest 90°-kal, és keresztezzük a lemezeket: az alsó lemezke interferenciaszíne csökken, a lemezkét vékonyítottuk. Ez a jelenség a *szubtrakció (280. ábra)*. Ha



280. ábra. a) addíciós és *b)* szubtrakciós állás

a két lemezke teljesen azonos vastagságú, akkor szubtrakció esetén teljes sötétség, kioltás következik be.

Az addíció és szubtrakció segítségével pontosan meghatározhatjuk a kettőstörő lemezkékben előállott útkülönbséget, a vizsgált ásvány fő rezgési irányait. Erre a célra a *segédlemezek*et vagy a *kompenzátorok*at használjuk.

Igen kis útkülönbségeket az érzékeny ibolya színt mutató *gipszlemez*zel mutathatunk ki. Ebben a segédlemezben, melyet a gipszkristályból ennek (010) lapjával párhuzamosan hasítottak ki, a rajta áthaladó két sugár közötti út-

különbség éppen 575 mμ. A gipszlemezt és általában a segédlemezeket a polarizációs mikroszkóp tubusán az objektívlencse és az analizátor között levő diagonális helyzetű résbe toljuk be. A gipszlemez mutatta ibolya interferenciaszín azért kapta az „érzékeny" jelzőt, mert a legkisebb útkülönbség-változás hatására átcsap kék, illetve piros színbe, a színskála e tartományában az emberi szem különösen érzékeny a szín csekély változására is.

Toljuk be a gipszlemezt úgy, hogy a keresztezett nikolok között nincsen vékonycsiszolat. Megjelenik az érzékeny ibolya szín. Ez a szín nem változik akkor sem, ha izotrop ásványból készült metszet fölé toljuk be a gipszlemezt. Igen csekély kettőstöréssel rendelkező ásványoknál a kapott interferenciaszín néha olyan alacsony, a feketéhez egészen közel álló, hogy kétségünk lehet afelől, vajon az ásvány optikailag izotrop vagy anizotrop-e. Toljuk be a gipszlemezkét: ha színe átcsap, ez kétségtelen bizonyítéka annak, hogy a vizsgált ásvány anizotrop.

A gipszlemez segítségével meghatározhatjuk a vizsgált ásvány fő rezgésirányait is. A segédlemezen (kvarcéken, gipszlemezen) mindig jelezve van a legnagyobb fénytörés *(γ)* iránya. Ha a segédlemezt a tubusba vágott nyíláson a metszet fölé diagonális állásban toljuk be, addíció vagy szubtrakció következik be. Ha az ásvány és a segédlemez γ-iránya esik egybe, akkor addíció folytán a segédlemez színe a magasabbrendű szín felé tolódik el. Az asztalt 90°-kal elforgatva a segédlemez γ-iránya a vizsgált ásvány α'-irányával esik egybe, és szubtrakció folytán az interferenciaszín csökken. Segédlemezül rendszerint kvarcéket, ha pedig a vizsgált ásvány kettőstörése kicsi, interferenciaszíne szürke vagy elsőrendű fehér, gipszlemezt használunk. A gipszlemez színe ilyen alacsony kettőstörésű ásványnál addíció esetén kékes, szubtrakció esetén narancs vagy sárga lesz. Ha a kristály oszlopos vagy táblás termetű, akkor metszete léc vagy megnyúlt tábla alakú. Egyenes kioltás esetén pozitív a karakter a megnyúlás irányában vagy főzónában, ha a megnyúlás irányával a nagyobbik törésmutató párhuzamos, negatív a karakter, ha a megnyúlás irányával a kisebbik törésmutató párhuzamos.

A megváltozott interferenciaszín alapján a vizsgálandó lemezben előálló útkülönbséget meghatározhatjuk a *Michel—Lévy*-tábla segítségével. Ez ugyanis az érzékeny ibolya és az új, kombinációs interferenciaszín közötti útkülönbséggel lesz egyenlő. Az így meghatározott útkülönbségnek és a lemez vastagságának az ismerete alapján most már a kérdéses ásvány kettőstörését is megállapíthatjuk. (A táblázatot lásd a kötet végén.)

Erősebben kettőstörő (vagy vastagabb), tehát magasabb interferenciaszínt mutató ásványlemezeket vizsgálva segédlemezként nem gipszlemezt használunk. Az ebben előálló útkülönbség ui. 575 mμ, tehát a vizsgált ásvány interferenciaszínét egy egész színrenddel tolja el, hanem úgynevezett *„negyed undulációs" csillámlemez*t. Ebben a segédlemezben a két sugár közötti útkülönbség mindössze 150 mμ, interferenciaszíne elsőrendű szürke.

Útkülönbséget pontosabban, különösen magasabb interferenciaszínt mutató vékonycsiszolatok esetében, kompenzátorok segítségével határozunk meg. Leg-

egyszerűbb kompenzátor a már említett kvarcék. Toljuk be a kvarcéket az ásványlemez fölé szubtrakciós helyzetben, tehát vékonyítsuk a vizsgált lemezt: az interferenciaszínek fokozatosan csökkennek, és egy ponton, ahol a lemezben és a kvarcékben előállott útkülönbség teljesen kompenzálja egymást, fekete vonal jelenik meg. Vegyük ki most az ásványlemezt a kvarcék alól : a kvarcék azt az interferenciaszínt mutatja, amit az ásványlemez mutatott. Húzzuk ki óvatosan a kvarcéket a látómezőből, és figyeljük meg, hogy színe hányadrendű interferenciaszín. Ennek ismeretében az útkülönbséget a *Michel—Lévy*-táblázatról leolvashatjuk.

Az útkülönbség egészen pontos mérésére szolgálnak a kompenzátorok, a régebben használt *Babinet*-féle és az újabb *Berek*-féle kompenzátor.

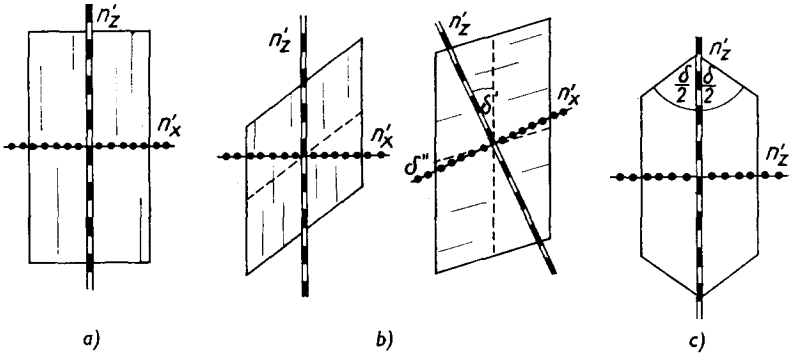
A *Babinet*-féle kompenzátor skálával ellátott csavarral egymás fölött elmozdítható két kvarcékből áll, melyek egymáshoz szubtrakciós állásban vannak. Ahol tehát a két ék egyenlő vastag, ott kioltás lép fel, fekete sávot látunk. Az analizátort kiiktatjuk, az okulárba diagonálisan szerelt kompenzátort a tubusba illesztjük, és fölé nikolt helyezünk úgy, hogy a polarizátorral 90°-ot zárjon be. A fekete sávot az okulárban látható andráskereszt metszéspontjába hozzuk, és beiktatjuk a vizsgálandó ásványból készült vékonycsiszolatot. A fekete sáv helyéről jobbra vagy balra elmozdul. A csavarral a sávot ismét behozzuk a kereszt metszéspontjába: az elmozdulásnak a skálán leolvasható mértéke megadja az útkülönbséget.

A *Berek*-féle kompenzátor az optikai tengelyre merőlegesen csiszolt planparalel kalcitlemez, melyet a sugár (mikroszkóptubus) irányára merőlegesen elhelyezett tengelyen fokbeosztással ellátott csavarral forgathatunk. A kompenzátort a tubuson a segédlemezek számára elhelyezett résbe helyezzük. Ha a kalcitlemez a keresztezett nikolok között vízszintes helyzetben van, a látótér sötét, mert a fény a lemezen ennek optikai tengelyével párhuzamosan halad át. Amint azonban a lemezt a csavarral elforgatjuk, mindig magasabbrendű interferenciaszíneket kapunk. A vizsgálandó metszetet diagonális állásba hozzuk, addig csavarjuk a kalcitlemezkét, míg a metszet interferenciaszínét kompenzálja, és a látótér sötét lesz. Leolvasva a vízszintes helyzetből való elforgatás szögét, a készülékhez mellékelt táblázat segítségével pontosan megkapjuk az ásványban előállott útkülönbséget. Ebből — ha a lemez vastagságát ismerjük — meghatározhatjuk az ásvány kettőstörését.

β) EGYENES ÉS FERDE KIOLTÁS

Optikai vizsgálatoknál lényeges, hogy a vizsgált ásvány optikai orientációját ismerjük. Amennyiben a vékonycsiszolatban jól fejlett kristályt találunk, vagy a kristályt hasadási irányok járják át, akkor az optikai orientáció meghatározása, tehát a fő rezgésirányok viszonyítása a kristálytani szimmetria irányaihoz semmi nehézségbe nem ütközik. A fő rezgésirányoknak a kristálytani irányokkal (metsződési élekkel, hasadási irányokkal) bezárt szögét *kioltási szög*nek nevezzük.

Az indikatrix tengelyei, a fő rezgésirányok, mindig merőlegesek egymásra. Ugyancsak merőlegesek egymásra a nikolok fő rezgésirányai is, amiket az okulárban elhelyezett fonalkereszt szálai mutatnak. Iktassuk ki az analizátort, és a vizsgálandó kristály valamely metsződési élét vagy hasadási irányát hozzuk fedésbe a fonalkereszt egyik szálával. Toljuk be az analizátort: ha a metszet elsötétül, kiolt, akkor az ásvány fő rezgésirányai egybeesnek a kristálytani szimmetria irányával, a *kioltás egyenes*, a kioltás szöge 0°. Ha az ásvány keresztezett nikolok közt interferenciaszínt mutat, leolvassuk a tárgyasztal állását, majd elforgatjuk az asztalt mindaddig, míg a vizsgált ásvány kiolt. Ebben az állásban ismét leolvassuk a tárgyasztal állását; a két adat különbsége adja a kioltás szögét, azt a szöget, melyet a kristály éle vagy hasadási iránya ebben az állásban a fonalkereszt szárával, illetve a metszet rezgési irányával bezár. Ha a kioltás szöge eltér a 0°-tól, a *kioltás ferde*, jeléül, hogy a kristálytani szimmetria és az optikai szimmetria tengelyei nem esnek egyirányba, egymással szöget zárnak be. Ha a vizsgált ásványcsiszolatban két, egyenértékű hasadási irányt találunk, és ezek metszésszögét a kioltás iránya (a fő rezgésirány) felezi, akkor a *kioltás szimmetrikus* (*281. ábra*). A kioltási szög



281. ábra. a) egyenes, *b)* ferde és *c)* szimmetrikus kioltás

egy és ugyanazon ásvány bizonyos lapján mindig azonos, az illető ásványra jellemző érték, mely az ásvány kristálytani és optikai orientációja közötti összefüggést mutatja meg.

Az egy optikai tengelyű kristályoknál a kristálytani és az optikai szimmetriatengelyek egy irányba esnek, tehát ezek a kristályok minden prizmalapjukon egyenesen oltanak ki, ugyanígy egyenes a kioltás a piramislapok vízszintes metsződési éleihez viszonyítva is. A pólusélek bezárta szöghöz viszonyítva a kioltás szimmetrikus, éppen így a romboéder szerinti hasadáshoz mért kioltás is.

A rombos rendszerben szintén egy irányúak a kristálytani és az optikai szimmetriatengelyek; e rendszerbe tartozó kristályok azon lapjain, melyek valamely kristálytani tengely zónájába esnek, a kioltás egyenes, a piramislapokon a kioltás ferde.

Az egyhajlású rendszerben a kristálytani szimmetriatengely *(b)* iránya mindig egybeesik az egyik optikai szimmetriatengely irányával. Ennek megfelelően a *b*-vel párhuzamos kristálytani irányokhoz mért kioltás a *b* tengely zónájába tartozó összes lapokon egyenes, a többi zónákba eső lapokon a kioltás ferde.

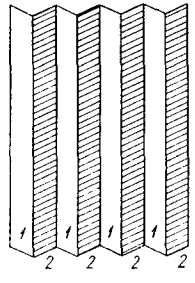
A háromhajlású rendszerbe tartozó kristályoknál a kristálytani és az optikai tengelyek iránya mindig eltér egymástól, ennek megfelelően a kioltás e kristályokból készült metszeten mindig ferde.

γ) IKERKRISTÁLYOK VISELKEDÉSE KERESZTEZETT NIKOLOK KÖZÖTT

Optikailag anizotrop ásványok ikerkristályainak vékony csiszolatai keresztezett nikolok között jellegzetes viselkedésükről azonnal felismerhetők, kivéve, ha az ikersík az egyik optikai szimmetriatengellyel párhuzamos vagy arra merőleges. Egyéb helyzetekben az iker két egyéne nem egyszerre olt ki. Ha a metszet merőleges az ikersíkra, vagyis párhuzamos az ikertengellyel, akkor az ikerállásban levő két kristályegyén kioltása szimmetrikus. Más irányú metszeteken az ikerkristály egyénei általában nem szimmetrikus kioltásúak *(282. ábra)*.

Többszörösen összetett ikerkristályok esetén minden második kristályegyén viselkedik teljesen egyenlő módon kioltás és interferenciaszínek szempontjából.

Konvergens fényben az ikerkristály minden egyes kristályegyénén külön-külön látunk tengelyképet.



282. ábra. Poliszintetikus ikerkristály keresztezett nikolok között

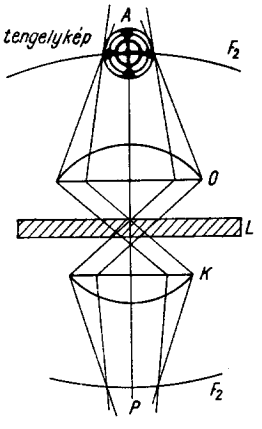
b) Vizsgálatok konvergens poláros fényben

Az eddigi vizsgálatokat az ortoszkóppal, párhuzamos poláros fényben végeztük. A konvergens poláros fényben való vizsgálatokat konoszkóppal hajtjuk végre. A polarizátor és a tárgyasztal közé gyűjtőlencserendszer kerül, a kondenzor, mely a párhuzamos sugarakat konvergenssé teszi, és a vizsgált metszeten konvergens sugárnyaláb halad át. A tárgyasztal felett ezt a konvergens sugárnyalábot egy nagy numerikus apertúrájú, erős nagyítású tárgylencsével fogjuk fel.

Míg párhuzamos fényben, ortoszkópban csak egy irányban, a metszetre merőlegesen áthaladó sugárnyaláb irányában jelentkező optikai jelenségeket figyelhetünk meg, és a tárgy virtuális, fordított, nagyított képét látjuk, addig konvergens fényben, konoszkópban, különböző irányokban jelentkező optikai jelenségek együttes képét kapjuk. Nem az ásvány nagyított képét látjuk, ha-

nem a különböző irányokban lejátszódott interferenciajelenségek együttesét, az úgynevezett tengelyképet *(283. ábra)*.

Konoszkóppal minden anizotrop ásványból készült csiszolat ad interferenciaképet, de különösen jellemző az a kép, melyet egy optikai tengelyű kristályokon az optikai tengelyre, két optikai tengelyű kristályokon viszont a hegyes biszektrixre merőleges metszeten kapunk.



283. ábra. Tengelykép keletkezésének vázlata

A konoszkópos vizsgálatokat keresztezett nikolok között végezzük, vagy külön e célra készült műszerrel, a konoszkóppal, vagy az ortoszkópot alakítjuk át konoszkóppá. Az előbbi esetben kapott tengelyképek jóval nagyobbak, a jelenségek jobban megfigyelhetők.

Ha az ortoszkópot alakítjuk át konoszkóppá, akkor először is a vizsgált metszet és a polarizátor közé beiktatjuk a kondenzort, mely a párhuzamos sugárnyalábot konvergenssé alakítja. Most vagy kiemeljük az okulárt *(Lasaulx*-módszere), és így észleljük az interferenciaképet, vagy pedig az okulár a tubusban marad, és az okulár és analizátor közé egy konvex lencsét iktatunk *(Bertrand* módszere). Előbbi esetben kicsi, de éles, utóbbiban felnagyított, de homályosabb interferenciaképet kapunk.

Optikailag izotrop anyagok interferenciaképet nem adnak, a belőlük készült csiszolat konoszkópban is mindig sötét marad.

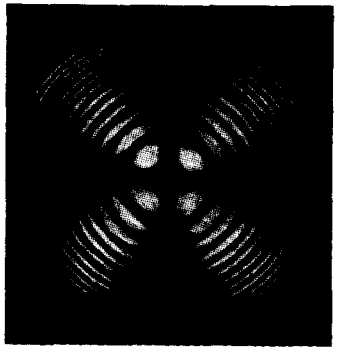
α) EGY OPTIKAI TENGELYŰ KRISTÁLYOK TENGELYKÉPE

Egy optikai tengelyű kristályból az optikai tengelyre merőlegesen készült metszet ortoszkópban, keresztezett nikolok között izotropként viselkedik, tehát az optikailag izotrop anyagoktól nem különböztethető meg. Konvergens fényben, konoszkópban azonban az ilyen metszet jellemző tengelyképet mutat *(284. ábra)*, melynek alapján nemcsak az optikailag izotrop anyagoktól különböztethető meg a vizsgált anyag, de főtengelyes vagy nem főtengelyes volta és optikai karaktere is megállapítható. (Lásd a színes mellékletet.)

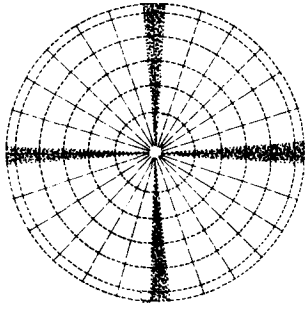
A metszetet homogén fényben vizsgálva a két nikol fő rezgésirányában elmosódott, kifelé szélesedő szárú fekete kereszt látható, melynek szárai a *főizogirák*. A keresztet koncentrikus, a homogén fény színének megfelelő világos és ezekkel váltakozó sötét gyűrűk, az *izokrómák* veszik közül. A metszetet a tárgyasztallal elforgatva, a kép nem változik, a fekete kereszt helyén marad, mert az analizátorban mindig a nikolok fő rezgésirányaival párhuzamosan érkező sugarak oltanak ki. A lemezen kúp alakban áthaladó fénysugarak közül azok, melyek a tengelykúp középpontjában éppen a lemezre merőlegesen ha-

tolnak át, kettőstörést nem szenvednek, ezért a tengelykép közepe mindig sötét. A lemezbe szög alatt belépő fénysugarak, mivel már nem a főtengellyel párhuzamosan, hanem a középpontból a lemez széle felé irányulva, ezzel mind nagyobb szöget bezárva haladnak, kettőstörést szenvednek, és a belőlük keletkezett két sugár interferál. Amely pontokban a lemezben előállott útkülönbség $(2n+1)\frac{\lambda}{2}$, a látótér világos, amelyekben $2n\frac{\lambda}{2}$, a látótér sötét. Mivel a lemez planparalel, és a sugarak kúposan esnek a lemezre, mindazokat a helyeket, ahol a két sugár közötti késés egyenlő, körök, az *izokrómák* kötik össze.

Egy optikai tengelyű kristályoknál tehát az optikai tengellyel egyenlő szöget bezáró irányok egymás között optikailag egyenlő értékűek. Ezeket az irányokat összekötve, kört kapunk, melynek középpontja a főtengely merőleges metszete.



284. ábra. Egy optikai tengelyű kristályok tengelyképe



285. ábra. Egy optikai tengelyű kristályok szkiodromja

A lemez széle felé a gyűrűk sűrűsödnek, mert 1. a ferdébben érkezett sugarak nagyobb utat tesznek meg a lemez belsejében, tehát nagyobb közöttük az útkülönbség; 2. minél nagyobb a beeső sugár és a főtengely által bezárt szög, annál jobban közeledik a kettőstörés értéke a 0-tól a maximum felé.

Ha egyazon ásványból a főtengelyre merőlegesen készült, különböző vastagságú metszeteket nézünk, a vastagabb metszeten a körök sűrűbben következnek egymás után, éppen így azonos lemezvastagság esetén az erősebben kettőstörő ásványból készült metszeten is sűrűbbek a körök, mint a gyengébben kettőstörőből készült metszeten. Mindkét esetben nagyobb a két interferáló sugár közötti útkülönbség is. (L. színes képet 344. o.)

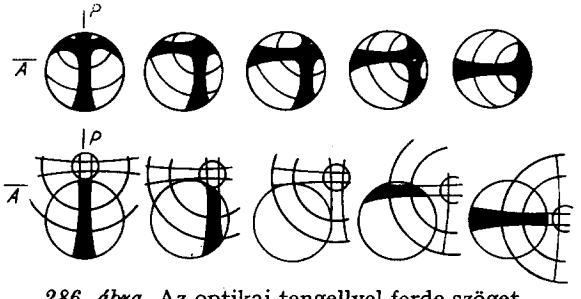
Fehér fényt használva világos és sötét körök helyett az egymást követő körök a *Newton*-féle színskála interferenciaszíneit adják. Egy-egy kör minden pontja azonos interferenciaszínt mutat, hiszen a kör azonos útkülönbségű irányokat köt össze. A fekete kereszt változatlanul ott van a tengelykép közepén.

A főizogírák és az izokrómák keletkezését legkönnyebben az úgynevezett *szkiodrom*gömbbel magyarázhatjuk. Ezen a körön megadják δ bármely irányban haladó fényhullámokból keletkező két, lineárisan polározott fénysugár rezgésirányait.

Tudjuk, hogy a két sugár rezgésiránya merőleges egymásra, a rendkívüli sugár a főmetszetben, a rendes pedig erre merőlegesen végzi rezgéseit. Képzeljünk el egy, a kristályból csiszolt gömböt, amelyre felrajzoltuk a különböző irányokban haladó két sugár rezgésirányát. Két körrendszert kapunk, közülük az egyik a rendkívüli sugarak rezgésirányait mutatja, és az optikai tengely két végén áthaladó körökből áll, a másik, ezekre merőleges körökből álló rendszer a rendes sugarak rezgésirányait szemlélteti. A két körrendszert ortogonálisan, az optikai tengelyre merőleges egyenlítősíkra vetítve, megkapjuk az egy optikai tengelyű kristályok szkiodromját *(285. ábra)*.

A szkiodromábrát összehasonlítva a tengelyképpel, látjuk, hogy a főizogírák ott keletkeznek, ahol a rezgésirányok párhuzamosak a nikolok rezgésirányaival.

Ha a vizsgált ásványcsiszolat nem pontosan merőleges az optikai tengelyre, tehát az optikai tengely ferde szöget zár be a csiszolat síkjával, akkor a tengelykép középpontja eltolódik a látómező középpontjából, és a főizogírák nem maradnak egy helyben a tárgyasztal elforgatásakor, hanem metszéspontjuk kört ír le a látómező középpontja körül *(286. ábra)*. A tengelykép excentrikus, és minél ferdébb szöget zár be a kristály optikai tengelye a csiszolat síkjával, annál excentrikusabbá válik. Azonban bármennyire excentrikus a főizogírák metszéspontja, a kereszt soha nem nyílik szét. Ez a jelenség biztos megkülönböztető bélyege az egy optikai tengelyű kristályoknak a két optikai tengelyűektől. Nagyon ferde metszetek körülforgatásakor a látótérben a főizogírának már csak egy-egy ága látható, ez az ág azonban mindig párhuzamos a polarizátor, illetve az analizátor rezgésirányával.



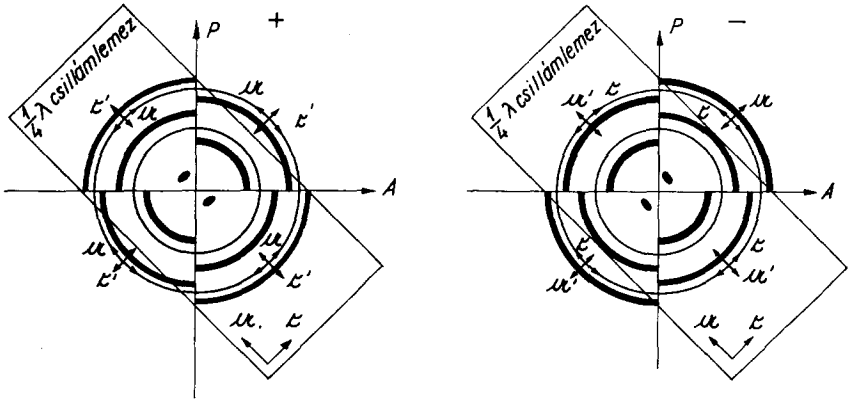
286. ábra. Az optikai tengellyel ferde szöget bezáró metszeten látható tengelykép

Ha a keresztezett nikolállás helyett párhuzamos nikolállást alkalmazunk, a főizogírák alkotta kereszt homogén fény esetében e fény színét, fehér fény esetében fehér színt mutat. Az izokrómák homogén fényben fél λ-val eltolódnak, fehér fényben a keresztezett nikolok között mutatott színek kiegészítő színeit mutatják.

β) EGY OPTIKAI TENGELYŰ KRISTÁLYOK OPTIKAI KARAKTERÉNEK MEGHATÁROZÁSA

A tengelyképen segédlemezek igénybevételével könnyen meghatározhatjuk az ásvány optikai karakterét. Említettük, hogy a rendkívüli sugarak rezgési irányai az izokróma sugaraival, a rendeseké pedig ezek érintőivel esnek egybe.

Toljuk be diagonálisan a tengelykép fölé a negyedundulációs csillámlemezt, úgy a látómező négy kvadránsra oszlik, és a főizogírák helyén a segédlemez interferenciaszínét, a szürkét látjuk. Abban a két kvadránsban, amelyben a vizsgált ásványlemezke és a csillámlemez rezgésirányai párhuzamosak, addíciót, amelyekben pedig ellentétesek, szubtrakciót észlelünk. Ha tehát egy optikailag negatív kristály tengelyképe fölé toljuk be a csillámlemezt, ennek hossztengelye irányában következik be az addíció (bal felső és jobb alsó kvadráns), erre merőleges irányban a szubtrakció (jobb felső és bal alsó kvadráns). Az addíció abban nyilvánul meg, hogy az izokrómák sűrűsödnek, befelé tolódnak el, hiszen az útkülönbség e részekben 150 mμ-nal növekedett, a szubtrakció viszont abban,

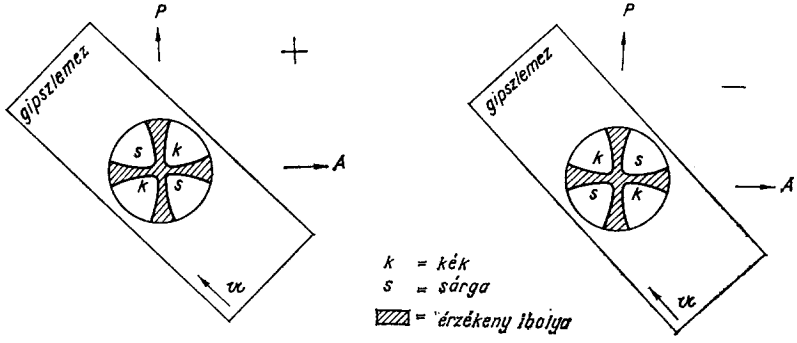


287. ábra. Optikai karakter meghatározása egy optikai tengelyű kristályon, csillámlemezzel

hogy az izokrómák ritkulnak, kifelé tolódnak, itt viszont az útkülönbség 150 mμ-nal csökkent. A szubtrakciós kvadránsokban, a középponthoz igen közel, két sötét pont jelenik meg. E foltok az ásványlemez azon irányainak felelnek meg, amelyekben a lemezben létrejött útkülönbség 150 mμ. Ez az útkülönbség a csillámlemezzel teljesen kompenzálódik, e helyeken tehát a kioltás teljes *(287. ábra)*.

Ha a két fekete folt a csillámlemez c irányával + jelet képez, a kristály pozitív, ha viszont a két fekete folt párhuzamos a csillámlemez c irányával, az ásvány negatív karakterű.

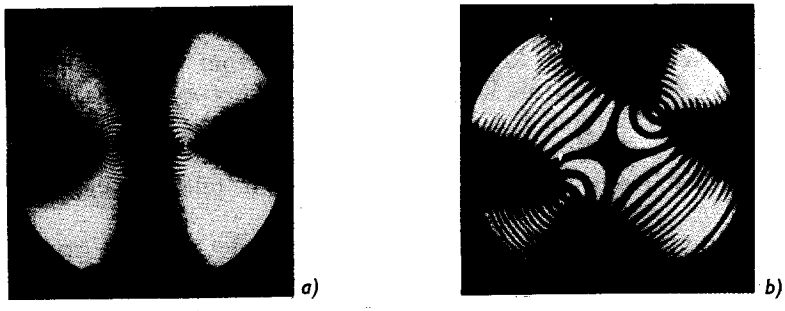
Gipszlemez használata esetén a szubtrakciós kvadránsokban sárga, az addíciós kvadránsokban kék színt látunk *(288. ábra)*. Ha ugyanis a gipszlemez és az ásványlemezke c irányai egybeesnek, a gipszlemez érzékeny ibolya színe a magasabb interferenciaszín, a kék felé tolódik el, mivel ebben az irányban vastagítottuk a lemezt. A másik irányban az interferenciaszín az alacsonyabb sárga irányába tolódik el. Optikailag + kristályoknál tehát a gipszlemez hossztengelyével egybeeső kvadránsokban sárga, erre merőlegesen kék színt látunk, optikailag — kristályoknál megfordítva.



288. ábra. Optikai karakter meghatározása gipszlemezzel

γ) KÉT OPTIKAI TENGELYŰ KRISTÁLYOK TENGELYKÉPE

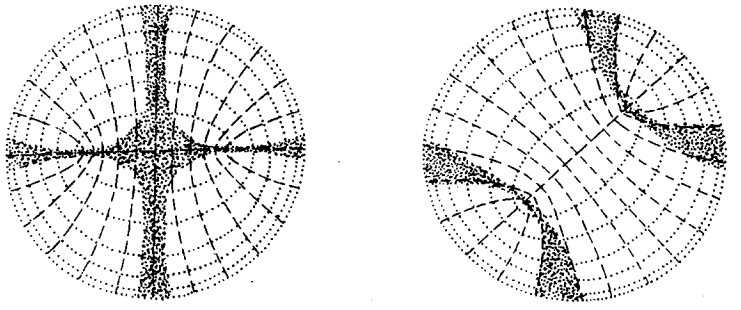
Két optikai tengelyű kristályok jellegzetes tengelyképet adnak, ha a csiszolat merőleges a *hegyes biszektrix*re. Ha a lemez normálállásban van, a főizogírák szintén merőlegesek egymásra, megint keresztet látunk. A kereszt két ága közül azonban az optikai tengelysíkkal párhuzamos ág vékonyabb, sőt két pontban, a binormálisok kilépésének helyein teljesen elvékonyodik, hogy innen a lemez két széle felé legyezőszerűen terjedjen szét *(289. ábra)*. Az izokrómák, helyesebben az *izokromatikus görbék* nem kör alakúak, hanem a binormálisok kilépési



289. ábra. Két optikai tengelyű kristály tengelyképe
a) normálállásban, *b)* diagonális állásban

pontjai körül zárt görbék, azután nyolcas alakúak *(lemniszkáták)*, és legkívül elliptikusak *(Cassini-féle görbék)*. Ha a tárgyasztalt forgatjuk, a lemezt diagonális állásba hozzuk, úgy az izokromatikus görbék alakja nem változik, ellenben a főizogírák alkotta kereszt két hiperbolává nyílik szét, mindegyiknek csúcsa egy-egy binormális kilépési pontján helyezkedik el. A két kilépési pontot összekötő egyenes jelzi az optikai tengelyek síkját, reá merőleges az optikai normális.

Monokromatikus fényben a lemniszkáták itt is váltakozva világosak, illetve sötétek, fehér fényben a *Newton*-féle interferenciaszíneket adják. A görbék sűrűsége itt is a lemezben előállott útkülönbségtől függ. Egy görbe azonos útkülönbségű helyeket köt össze.



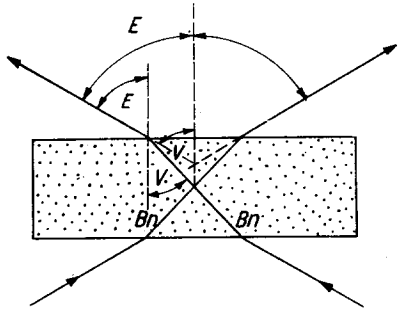
290. ábra. Két optikai tengelyű kristály szkiodromja

A főizogírák keletkezését itt is a szkiodromábrákból vezethetjük le *(290. ábra)*. A szkiodromábrákat a hegyes biszektrixre merőleges síkba vetítjük le. A két optikai tengelyű kristályoknak három főmetszetük van, a három optikai szimmetriasík. Ha a lemez normálállásban van, s így a polarizátor rezgési síkja egybeesik a lemez egyik rezgési síkjával, a polarizátorból az e síkba eső sugarak kettőstörés nélkül haladhatnak át a kristálylemezen, majd az analizátorba belépve, ott kioltanak: így keletkezik a polarizátor azimutjával párhuzamos főizogíra. A szkiodromábrából látjuk, hogy ezen irány körül nagyobb mezőben vannak a polarizátoréval közel azonos rezgésirányok, ennek következtében ez a főizogíra széles és a szélei felé elmosódott.

Az analizátor azimutjával párhuzamos főizogíra az optikai tengelyek síkjában fekszik. A polarizátorból érkező fénysugarak rezgési síkja merőleges a tengelysíkra, és párhuzamos a tengelysíkra merőleges rezgések irányával. A lemezen akadálytalanul áthaladt fény az analizátorban kiolt.

Diagonális állásban, mint említettük, a tengelykereszt két hiperbolává nyílik szét. Forgassuk el a szkiodromábrát is 45°-kal, és azonnal látjuk, hogy a kioltás ott következett be, ahol a nikolok rezgésiránya összeesik az e pontokhoz tartozó két-két rezgésirány valamelyikével, tehát azokkal a pontokkal, melyekben a lemezen áthaladt fény kettőstörést nem szenvedett.

Minél kisebb a $2V$ optikai tengelyszög, annál jobban hasonlít a tengelykép az egy optikai tengelyű kristályok tengelyképéhez. Amennyiben az ásvány tengelyszöge kicsi ($2V < 60°$), akkor a hiperbolák csúcsai, a binormálisok kilépési pontjai diagonális állásban is a látómezőben maradnak. Ez esetben a hiperbolacsúcsok egymástól való távolsága alapján megbecsülhetjük, sőt mikrométerokulár felhasználásával pontosan meg is mérhetjük a vizsgált ásvány tengelyszögét. Ha a lemért távolságot a mikroszkópra meghatározott és jellemző konstanssal *(Mallard*-féle konstans) elosztjuk, megkapjuk a levegőben észlelhető látszólagos fél tengelyszöget, E-t. Mikor ugyanis a kristályban a binormálisok irányában haladó sugarak a levegőbe lépnek ki, a beesési merőlegestől törnek, és így a levegőben mért látszólagos tengelyszög, $2E$ nagyobb mint $2V$, a valódi tengelyszög. *(291. ábra.)* Ha ismerjük a kristály közepes törési együtthatójának, n_β-nak az értékét, akkor a látszólagos tengelyszög félértékéből kiszámíthatjuk a valódi tengelyszög félértékét a következő egyenlet segítségével:



291. ábra. Levegőben mért és valódi tengelyszög (E és V)

$$\sin V = \frac{1}{n_\beta} \sin E.$$

Ha a látszólagos tengelyszög olyan nagy, hogy nem tudjuk mikroszkóp alatt megmérni, olyan folyadékot keresünk, melynek fénytörése *(N)* nagyobb, mint n_β értéke. Ezzel a folyadékkal megcseppentjük a vizsgált lemezt úgy, hogy a cseppbe a mikroszkóp tárgylencséje is beleérjen. A most mért tengelyszög, $2H$ a látszólagos tengelyszög a folyadékban, mely kisebb, mint a valódi tengelyszög. Ebből a valódi tengelyszög:

$$\sin V = \frac{N}{n_\beta} \sin H.$$

Ha az ásványból módunkban áll két metszetet készíteni, melyek közül az egyik a hegyes, a másik a tompa biszektrixre merőleges, és az említett folyadékban a hegyes és a tompa látszólagos tengelyszöget is megmérjük, akkor kiszámíthatjuk a valódi tengelyszöget.

$$\operatorname{tg} V = \frac{\sin H \text{ (hegyes)}}{\sin H \text{ (tompa)}}.$$

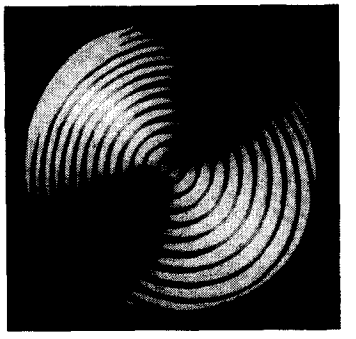
A tengelyszög pontos mérésére szolgálnak a *tengelyszögmérő készülékek.* A hegyes biszektrixre merőlegesen kivágott lemezt a készülék tengelyére erősítjük, úgy hogy a tengelysík a készülék forgatható limbuszának tengelyére merőleges legyen. A hossztengelyével vízszintesen fekvő konoszkóp okulárjának fonalkeresztjére először az egyik hiperbola csúcsát állítjuk be, és leolvassuk a limbusz állását. A limbusz tengelyét elforgatva beállítjuk a fonalkereszt közép-

pontjába a másik hiperbola csúcsát, és az elfordítás szöge pontosan megadja $2E$ értékét, melyből $2V$ a fent megadott módon kiszámítható.

Az optikai tengelyek diszperziója miatt a tengelyszöget mindig meghatározott hullámhosszú, monokromatikus fényben kell megmérni.

A tompa vagy II. biszektrixre merőleges metszet mutatta tengelykép hasonlít az I. biszektrixéhez, de mivel itt nagyobb a tengelyszög, a binormálisok kilépési pontjai távolabb feküsznek egymástól, így diagonális állásban nem esnek a látótérbe vagy nem maradnak benne.

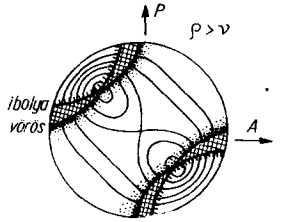
A binormálisok egyikére merőlegesen készített vékonycsiszolaton az izokrómák körkörösen helyezkednek el, és a tengelyképen csak egy főizogíra látható, mely a metszet forgatásakor a forgatással ellenkező irányba fordul el *(292. ábra)*. Ha a $2V$ kicsi, akkor ez a főizogíra ág diagonális állásban meggörbül, és domború oldala a hegyes biszektrix felé mutat. A tengelyszög nagyságát az izogíraág meggörbülésének mértékéből megközelítőleg megbecsülhetjük.



292. ábra. Az egyik binormálisra merőleges tengelykép

A nem orientált, hanem az ásványból tetszőleges irányban készült metszetek orientációjuktól függő közti tengelyképet mutatnak. Ezek a ferde metszetek azáltal különböztethetők meg az egy optikai tengelyű kristályokból készült hasonló metszetektől, hogy utóbbiak főizogírái a körülforgatáskor mindig egyenesek maradnak, és párhuzamosan futnak a nikolok fő rezgésirányaival, míg a két optikai tengelyű kristályok főizogírái meggörbülnek, és nem maradnak párhuzamosak a nikolok fő rezgésirányaival.

Az I. biszektrixre merőleges tengelyképből a diszperzió alapján a kristályrendszer is megállapítható. Mint szó volt róla, a kristálytani szimmetriatengelyekkel és szimmetriasíkokkal egybeeső optikai szimmetriaelemek nem diszpergálhatnak. Mivel a rombos rendszerű kristályok tengelyképein tehát csak a binormálisok diszpergálnak, ezek a tengelyképek két egymásra merőleges sík szerint szimmetrikusak *(293. ábra)*.

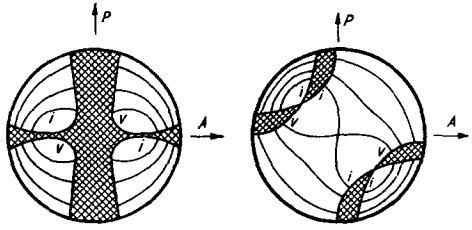


293. ábra. Optikai tengelyek diszperziója rombos rendszerbe tartozó kristály tengelyképén

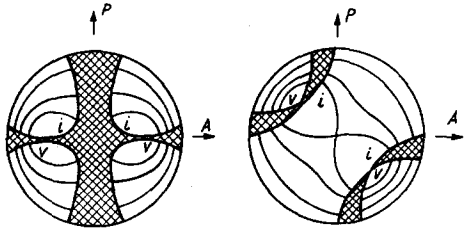
A tengelyképekből az is megállapítható, hogy a tengelyszög vörös színre vagy ibolyára nagyobb-e ($\varrho > v$ vagy $v > \varrho$). Első esetben diagonális állásban a hiperbola domború, a hegyes biszektrix felé eső oldala vöröses színű, homorú oldala viszont kékes, ellenkező esetben megfordítva. Egyhajlású rendszerbe tartozó kristályoknál a diszperziónak három esete lehetséges:

1. *Keresztezett diszperzió* esetén a hegyes biszektrixre merőleges tengelykép jobb és bal oldalán átlósan jelentkező azonos színeket összekötő egyenesek a tengelykép középpontjában keresztezik egymást *(294. ábra)*.

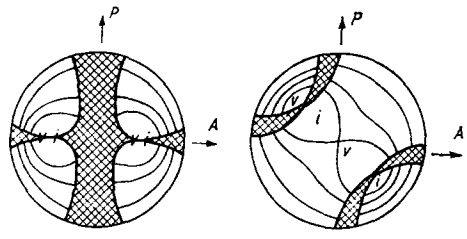
2. *Horizontális diszperzió* esetén a tengelyképen egy, az optikai tengelysíkra merőleges szimmetriasík fektethető át. A színek eloszlása a főizogírák körül és mindegyik izokromatikus görbén e síkhoz képest teljesen szimmetrikus *(295. ábra)*.



294. ábra. Keresztezett diszperzió



295. ábra. Horizontális diszperzió



296. ábra. Hajlott diszperzió

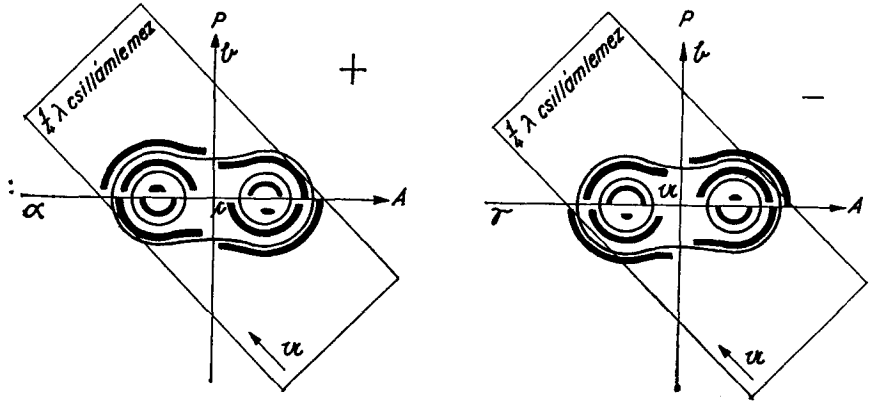
3. *Hajlott diszperzió* esetén a hegyes biszektrixre merőleges tengelyképen az optikai tengelysíkkal párhuzamosan fektethető át a szimmetriasík, a színek eloszlása ehhez képest szimmetrikus *(296. ábra)*.

Háromhajlású rendszerbe tartozó kristályok tengelyképének diszperziója aszimmetrikus.

δ) KÉT OPTIKAI TENGELYŰ KRISTÁLYOK OPTIKAI KARAKTERÉNEK MEGHATÁROZÁSA

Az optikai karakter csak kis tengelyszögű ásványok esetében határozható meg közvetlenül, ilyenkor ugyanis a főizogírák diagonális állásban is a látómezőben maradnak.

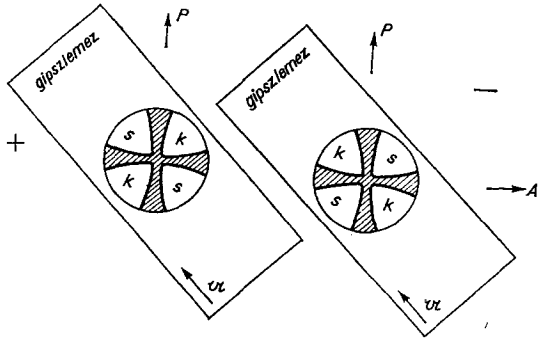
Erősen kettőstörő ásvány vagy nagyobb lemezvastagság esetén a negyedundulációs csillámlemezt használjuk *(297. ábra)*. Optikailag +, két optikai tengelyű kristály esetében a normálállású tengelykép fölé diagonális állásban betolt csillámlemez (hossztengelye = a) a jobb felső és bal alsó kvadránsban addíciót, a bal felső és jobb alsó kvadránsban szubtrakciót idéz elő. A jobb



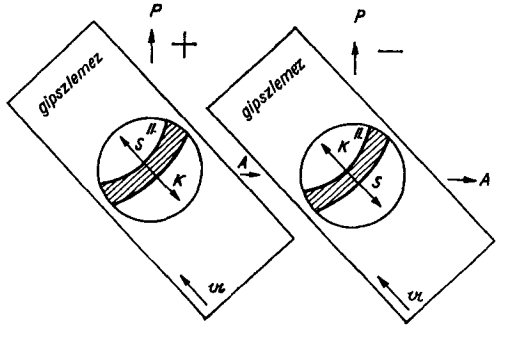
297. ábra. Optikai karakter meghatározása két optikai tengelyű kristályon, csillámlemezzel

felső és a bal alsó kvadránsban ugyanis az ásvány és a csillámlemez azonos rezgési irányai nagyjából párhuzamosak, míg az ellenkező két irányban nagyjából keresztezettek. Az addíciós kvadránsokban a lemniszkáták sűrűsödnek, a két másik irányban ritkulnak, és itt megjelennek az egy optikai tengelyű kristályoknál említett sötét pontok, azokon a helyeken, ahol a gipszlemez kompenzálja az ásványlemezben előállott útkülönbséget. Két optikai tengelyű, negatív karakterű kristályoknál a jelenség fordított.

Gyengén kettőstörő ásványok optikai karakterének meghatározására *gipszlemezt* használunk. A hegyes biszektrixre merőleges metszetek normálállásban levő tengelyképe fölé diagonálisan bedugva a gipszlemezt, a



298. ábra. Optikai karakter meghatározása két optikai tengelyű kristályon, gipszlemezzel



299. ábra. Optikai karakter meghatározása gipszlemezzel, binormálisra merőleges metszeten

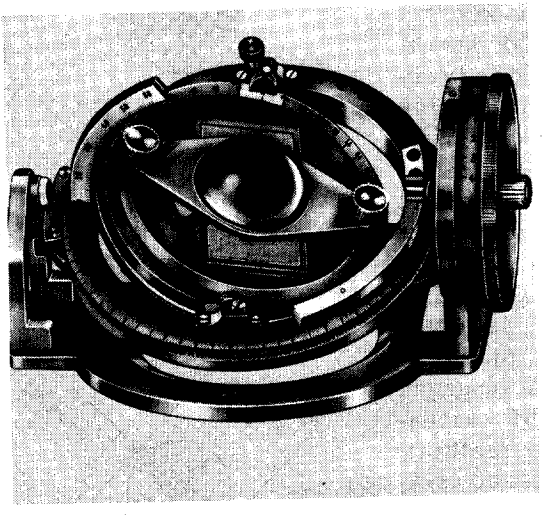
sötét főizogírák helyén megjelenő érzékeny ibolya színű kereszt ágai között az addíciós kvadránsokban kék, a szubtrakciós kvadránsokban sárga interferenciaszín jelenik meg *(298—299. ábra)*.

Amennyiben a vizsgált ásványlemezt diagonális állásba hozzuk, pozitív kristályon a hiperbola domború belső oldala kék, homorú külső oldala sárga színt mutat. Negatív kristályon a színek felcserélődnek.

Kis tengelyszögű, két optikai tengelyű kristályoknál a binormálisra merőleges metszeten is meghatározhatjuk az optikai karaktert gipszlemez segítségével. Diagonális állásban a főizogíra meggörbül, és domború oldala a hegyes biszektrix felé mutat. Az ásvány pozitív, ha ezen az oldalon addíció (kék szín) jelentkezik, amikor a segédlemezt úgy toljuk be, hogy iránya az ásvány optikai tengelysíkjára merőleges. Ha ezen az oldalon szubtrakció következik be (sárga szín), úgy az ásvány negatív.

ε) A FEDOROV-FÉLE UNIVERZÁLIS FORGATÓASZTAL

Vékonycsiszolatok optikai vizsgálatánál csak ritkán sikerül polarizációs mikroszkóppal egy metszetben az indikatrix pontos helyzetének megállapítása. Ehhez általában több, ugyanazon ásványból készült, különbözőképpen orientált metszetre van szükség.



300. ábra. Fedorov-féle univerzális forgatóasztal

A FEDOROV által szerkesztett, úgynevezett *Fedorov*-féle vagy univerzális forgatóasztal jelentősége, hogy lehetővé teszi egyetlen metszetből az optikai állandók meghatározását, az indikatrix pontos helyzetének megállapítását *(300. ábra)*.

A *Fedorov*-féle univerzális forgatóasztal egy, a mikroszkóp tárgyasztalára szerelhető, több tengelyű teodolit, amellyel a vékonycsiszolatot, illetve a vizsgálandó metszetet a térben különböző helyzetekbe állíthatjuk. Lényeges alkotórésze a két üvegfélgömb, olyan üvegből csiszolva, melynek fénytörése közel áll a vizsgálandó ásvány fénytöréséhez. Tekintve, hogy legtöbbször földpátokat szoktunk a *Fedorov*-féle asztal felhasználásával meghatározni, az üvegfélgömbök fénytörését a plagioklászföldpátok fénytöréséhez állítják be.

Az üvegfélgömbök közé fogják be, glicerinnel megcsöppentve, a metszetet. A glicerint azért alkalmazzák, nehogy a kristálylemezbe belépő, illetve az abból kilépő fénysugár törést szenvedjen.

Az üvegfélgömbök alkalmazásával egyrészt a mikroszkóp optikai tengelyének irányában érkező fénysugárnak a kristálylemezbe való be- és kilépésekor a törés következtében előálló irányváltozás elkerülhető, másrészt növekszik a rendszer numerikus apertúrája és össznagyítása.

Az üvegfélgömbök közé fogott metszetet a csavartengelyek segítségével bármilyen helyzetbe beállíthatjuk, és optikai állandóit módunkban van megállapítani. Különösen könnyű a *Fedorov*-féle asztallal az optikai tengelyek fekvésének és így a tengelyszögnek a meghatározása. Ennek ismeretében az ásványt már meghatározhatjuk.*

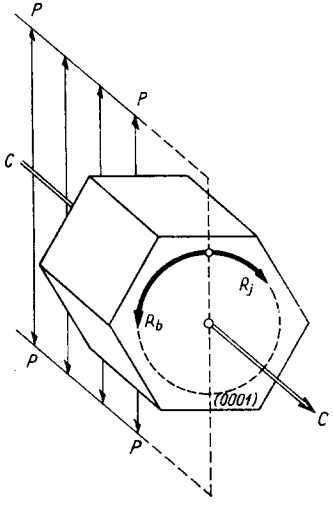
KRISTÁLYOK OPTIKAI AKTIVITÁSA, A CIRKULÁRIS POLARIZÁCIÓ

Ha a kvarc főtengelyére merőlegesen csiszolt, 1 mm körüli vastagságú lemezét fehér fényben, keresztezett nikolok között vizsgáljuk, akkor az egy optikai tengelyű kristályoknál szabályszerű kioltás helyett interferenciaszíneket látunk. Forgassuk el az analizátort, az interferenciaszínek változnak, de kioltás nem következik be.

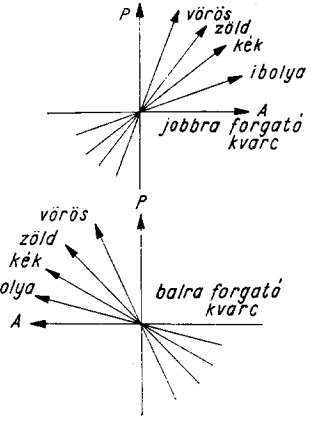
Homogén fényben, keresztezett nikolok között szintén világos a lemez, de az analizátornak bizonyos szöggel jobbra vagy balra való elforgatása után a kioltás bekövetkezik, a lemez elsötétedik. A főtengelyére merőlegesen csiszolt kvarclemez a beléhatolt, lineárisan polározott fény síkját elforgatta (ARAGO, 1811).

* A *Fedorov*-féle asztallal a meghatározás módszereit bővebben VENDEL M.: A kőzetmeghatározás módszertana (1959.) és az Ásványtani praktikum II. kötetében (1970.) BUDA GY. ismerteti.

Ezt, a kristály optikai aktivitásán alapuló jelenséget *cirkuláris polárosság*nak nevezzük. A kvarckristályok rácsában az SiO_4-tetraéderek a főtengellyel párhuzamos irányban spirálisan csavarodva helyezkednek el; a spirális haladhat balról jobbra vagy jobbról balra. Az optikai aktivitást a rácselemeknek a rácsban való aszimmetrikus elhelyezkedése idézi elő. A kvarc kristályai enantiomorf kristályosztályba tartoznak. Mindazok a kristályok, melyeken enantiomorf kristályformák szerepelhetnek, optikailag aktívak, bár az optikai aktivitást még nem sikerült mindegyiken kimutatni.



301. ábra. Cirkuláris polarizáció



302. ábra. Rotációs diszperzió

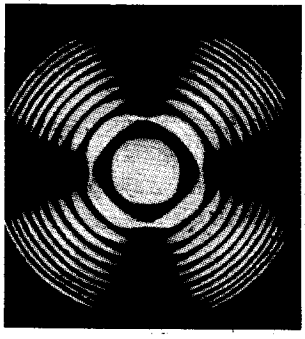
Az optikailag aktív kristályok optikai tengelyük (tengelyeik) irányában beléjük hatoló fénysugarat is kettősen törik, a keletkezett sugarak cirkulárisan polárosak. Az optikai tengely (tengelyek) irányában haladó két sugár rezgéseit körpályán, egymással ellentétes irányban, különböző sebességgel végzi: közöttük útkülönbség lép fel *(301. ábra)*. A kristálylemezből való kilépés alkalmával a két, cirkulárisan poláros sugár interferál, és lineárisan poláros sugárként terjed tova, azonban ennek a sugárnak a rezgési síkja már nem esik egybe a polarizátor azimutjával, mert az optikailag aktív kristálylemez a polarizátorból érkezett lineárisan poláros fény síkját elforgatta.

Amennyiben a lemezben a jobbra rezgő sugár volt gyorsabb, úgy a lineárisan polarizált fény síkja jobbra, ellenkező esetben balra fordul el. A jobbra forgató kvarc kristályain a jobb, a balra forgatón a bal trapezoéder lapjai jelenhetnek meg. A polarizáció síkjának elfordulási szöge függ az ásvány specifikus forgatóképességétől, a lemez vastagságától és a használt monokromatikus fény hullámhosszától *(302. ábra)*. A vizsgált ásvány 1 mm vastag lemezének forgatóképessége az illető ásvány *specifikus forgatóképessége*. Ez annál kisebb, minél na-

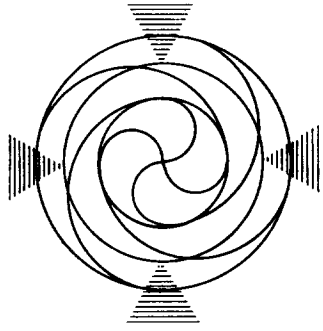
gyobb a használt homogén fény hullámhossza. Pl. a kvarc specifikus forgatóképessége vörös színre (760 mμ) 12°05′, sárga színre (589 mμ) 22°, ibolyára (397 mμ) 51°. A szintén trigonális trapezoéderes cinnabarit specifikus forgatóképessége kb. 15-ször nagyobb a kvarcénál. A forgatóképesség arányosan nő a lemezvastagsággal.

Két optikai tengelyű kristályok forgatóképessége mind a két optikai tengely irányában jelentkezik, de általában kisebb mértékben, mint az egy optikai tengelyű kristályoknál.

Egy optikai tengelyű, cirkulárisan poláros ásvány vatagabb lemezén észlelt tengelyképen a főizogírák alkotta kereszt közepe nem sötét, az itt megjelenő szín az ásvány specifikus forgatóképességétől, valamint a lemez vastagságától függ, és az analizátor forgatásakor változik *(303. ábra)*. Ha egy jobbra és egy



303. ábra. Cirkulárpoláros kvarc tengelyképe



304. ábra. *Airy*-féle spirál

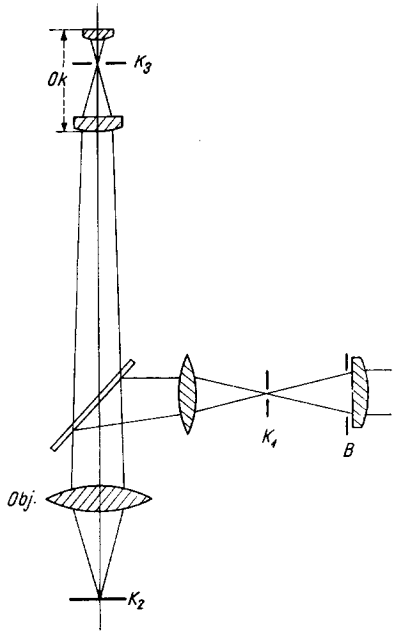
balra forgató kvarckristályból a *c* tengelyre merőlegesen készült metszetet egymás fölé téve vizsgálunk konvergens fényben, akkor a tengelykép közepén az úgynevezett *Airy*-féle *spirált* látjuk. A spirális ágai jobbra hajolnak, ha a jobbra forgató, balra, ha a balra forgató kvarclemez van alul *(304. ábra)*.

Két optikai tengelyű aktív kristályok optikai tengelyére merőleges, elég vastag metszeten az izogírát szintén megszakítja a tengelykép közepén egy színes folt.

Szerves vegyületek némelyike oldat alakjában is aktív, tehát elforgatja a lineárisan poláros fény síkját. Az ilyen vegyületek, mint ezt VAN'T HOFF és LE BEL 1874-ben kimutatták, aszimmetrikus, azaz olyan szénatomot tartalmaznak, melynek mind a négy vegyértékét más ion vagy gyök köti le. Ezen vegyületek egy részénél azonban a kristályok optikai aktivitásának foka eltér az oldatétól, jeléül annak, hogy a kristályszerkezetnek is szerepe van az optikai aktivitásban.

ERŐSEN ABSZORBEÁLÓ (OPAK) KRISTÁLYOK VIZSGÁLATA

Az eddig tárgyalt optikai sajátságokat a leírt módon csak átlátszó ásványokon tapasztalhatjuk, amelyek a beléjük hatoló fényt csak igen kis mértékben abszorbeálják. A fémek és az érces ásványok egy része (főképpen a szulfidok, szelenidek, telluridok, arzenidek, antimonidok, bizmutidok és néhány oxidos érc), az eddig tárgyaltakkal ellentétben, a felületükre eső fény egy jelentős részét visszaverik, éppen ezért igen erős *fémfényt* mutatnak, a fénysugarak számára áthatolhatatlanok, *opak*ok. Ezeket az ásványokat tehát áteső fényben vizsgálni nem tudjuk. Mivel fényvisszaverő (reflexiós) képességük az átlátszó ásványokéhoz viszonyítva igen jelentős, vizsgálatuk felületükre ráeső és arról visszavert fényben történik. Vizsgálatukat külön e célra szerkesztett *ércmikroszkóp*pal eszközöljük.



305. ábra. Opakilluminátor

A vizsgálathoz nem vékonycsiszolatra, hanem a fém vagy az érc nagyobb darabjából készült, egyik oldalán ragyogóra fényezett csiszolatra van szükségünk.

A mikroszkóp tengelyére pontosan merőlegesen állított csiszolatot a mikroszkóp tárgylencséjén keresztül merőlegesen ráeső fénnyel világítjuk meg. A ráeső fényt az ércmikroszkóp leglényegesebb alkatrésze, az *opakilluminátor* szolgáltatja *(305. ábra)*.

Opakilluminátorként használhatunk az objektív fölött a mikroszkóp sugármenetébe, ennek optikai tengelyéhez 45° szög alatt beiktatott planparalel, átlátszó, vékony üveglemezt, az ún. *Gauss*-féle tükröt.

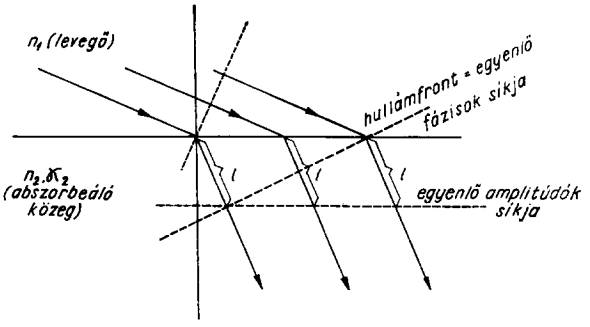
A lemezre a megvilágító berendezésből a mikroszkóp tubusára merőleges sugárnyalábot bocsátunk. Az üveglemez a ráeső fény egy részét a vizsgálandó érccsiszolatra vetíti, és az erről visszaverődő fénynek egy részét az okulárhoz átengedi.

Jobb megvilágítást érhetünk el, ha a mikroszkóp sugármenetébe egy kis totálreflektáló prizmát helyezünk el, melynek a törőélekre merőleges metszete egyenlőszárú derékszögű háromszög. A derékszöget alkotó egyik lapra merőlegesen érkező fény az e lappal 45°-ot bezáró ezüstözött lapon teljesen visszaverődve jut az objektíven keresztül a tárgyra. A prizma ugyan az objektív nyílásának egyik részét eltakarja, tehát az apertúrát csökkenti, viszont a reá eső fény teljes mennyiségét a vizsgálandó tárgy felületére vetíti.

Mind a két megvilágítási mód igen nagy fényveszteséggel dolgozik, ezért az ércmikroszkóphoz igen erős mesterséges megvilágításra van szükségünk.

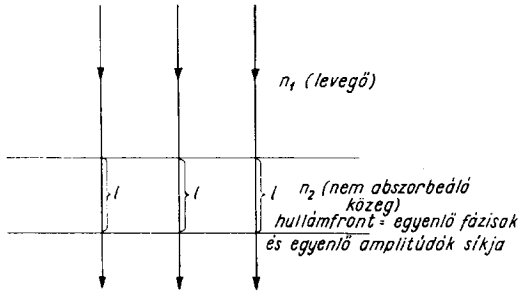
A megvilágításnak ezt a módját, mikor a fényes felületű ércről merőlegesen visszavert fénnyel dolgozunk, *világosmező-megvilágítás*nak nevezzük. Ha határvonalakat, felületi egyenetlenségeket akarunk megfigyelni, akkor a tárgyra az objektíven kívülről származó, ferdén érkező sugarakat vetítünk parabolikus tükör vagy *Leitz*-féle ultraopak objektív segítségével. Ezt a megvilágítást *sötétmező-megvilágítás*nak nevezzük.

Mivel az opak ásványok a fényt igen erősen abszorbeálják, a beléjük hatoló fénysugár amplitúdója rohamosan csökken. Átlátszó anyagba ferdén behatoló sugárnyaláb hullámfrontjához tartozó minden egyes fénysugárnak egyenlő az intenzitása, a hullámfront egybeesik az egyenlő amplitúdók síkjával, hiszen a fény erőssége e rövid út alatt gyakorlatilag semmit sem gyöngült, az anyag fényelnyelő képessége közel 0. A fény tehát ferde beesés esetén is homogén hullámok alakjában terjed.



306. ábra. Ferde beesés esetén az egyenlő amplitúdók síkja nem esik egybe a hullámfronttal

Fényelnyelő anyagokban a fény intenzitása a megtett úttal arányosan gyengül, ferde beeséskor tehát az egyenlő amplitúdók síkja nem esik egybe a hullámfronttal *(306. ábra)*. Itt a fénysugarak intenzitása annál erősebben csökken, minél nagyobb utat tettek meg az anyagban, ferde beeséskor a fény ezekben az anyagokban inhomogén hullámok alakjában terjed, még az optikailag izotrop anyagokban is. Ezért a fényelnyelő anyagok optikai sajátságainak levezetéséhez a törési együttható értékein kívül szükségünk van még egy adatra, az *elnyelési együtthatóra* (abszorpciós koefficiensre, $\varkappa$), ami megmutatja, hogy az illető fényelnyelő közegben a fény egyes irányokban milyen arányban gyengül. A mondottak értelmében a fényelnyelő anyagok indikatrixai általában kéthéjú felületek, n_1 és n_2 felületekből állanak. A sugárnyaláb merőlegesen esik a fényelnyelő anyagra, az anyagban az egyenlő amplitúdók síkja és a hullámfront egybeesik *(307. ábra)*.



307. ábra. Merőleges sugárnyaláb esetén a hullámfront egyenlő az amplitúdók síkjával

Ha egy kristály ragyogóra fényezett felületére merőlegesen érkezik a fény, akkor a visszavert és beeső fénymennyiség viszonyát, a reflexiós vagy fényvisszaverő képességet (R) a törésmutató (n) és az abszorpciómutató ($\varkappa$) határozza meg az alábbi egyenlet szerint:

$$R = \frac{(n-1)^2 + n^2\varkappa^2}{(n+1)^2 + n^2\varkappa^2} = \frac{n^2(1+\varkappa)^2 - 2n + 1}{n^2(1+\varkappa)^2 + 2n + 1}.$$

Ha az abszorpciómutató értéke állandó, úgy R az n növekedtével együtt nő. Átlátszó testek esetében $\varkappa$ értéke igen közel áll a 0-hoz, úgyhogy ezeknél R értéke gyakorlatilag csak n-től függ.

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$$

Fényelnyelő (opak) testekre $\varkappa$ értéke mindig 0,1 fölött van (l. 41. táblázat.) A fényelnyelési együttható legmagasabb értékét a természetes fémeknél éri el, itt és általában a magasabb $\varkappa$-értékeknél már ez a fő tényező a fényvisszaverő képesség meghatározásában. A természetes fémek igen alacsony fénytörési együtthatója nem jelenti azt, hogy ezekben a fénysebesség valódi értéke kisebb a vákuumbelinél.

41. táblázat

Ásvány	n	$\varkappa$	R
fluorit	1,433	0	3%
kvarc	1,544	0	4%
gyémánt	2,419	0	17%
galenit	4,3	0,40	44,6%
platina	2,06	4,28	80,5%
réz	0,641	4,09	73%
arany	0,366	7,71	85,1%
ezüst	0,181	20,3	97,5%

A fényelnyelési együtthatónak a hullámhosszal való változása határozza meg az opak testek színét. Ezek igen bonyolult keverékszínek a fémfényű testekre igen jellemző *fémes színek*.

A fényvisszaverő képesség pontos mérése két eljárás alapján történhet: az egyik az *Orcel*-féle fotocellás eljárás, a másik a *Berek*-féle fotométer-okuláros eljárás. Mindkét módszerrel homogén fényben dolgozunk.

Pontosan keresztezett nikolok között az optikailag izotrop anyagoknak minden, az optikailag anizotrop kristályoknak az optikai tengelyre merőleges metszete sötét. Utóbbi anyagokból készült metszet minden más helyzetében egy teljes körülforgatás alkalmával négyszer olt ki, a kioltás azonban az úgynevezett anizotrópiahatás következtében általában nem tökéletes.

Az átlátszatlan ásványok reflexiós színét, tehát azt a színt, amit az ásványok csiszolatai ércmikroszkóp alatt, polarizátor használata mellett mutatnak, a hullámhosszal változó n és $\varkappa$ értékek határozzák meg. A legtöbb érc színe különböző árnyalatú szürke. Azok az ércek és fémek, melyeknek visszaverő képessége egy bizonyos színre nézve nagyobb, mint a többi hullámhosszra, e hullámhossznak megfelelő színt mutatják. Pl. a réznél R vörösre 89%, zöldre 61%, a fém színe vörös.

Optikailag anizotrop anyagokban a merőlegesen visszavert fény részben már polarizálódott. Ha a ráeső fény már lineárisan polarizált, akkor a visszavert is lineárisan polarizált, csak a polarizáció síkja fordul kissé el. Általános helyzetű metszetben tehát két, egymásra merőlegesen rezgő visszavert fénysugár halad, közülük egyik *R*-nek a legnagyobb, másik a legkisebb értékét adja, tehát a csiszolatot elforgatva, a visszavert fény erőssége változik. De változhat a színe is, ugyanis a két sugárnak gyakran a fényelnyelési maximuma különböző hullámhosszra esik, a két sugár tehát különböző színt mutat. Ezeket az egy nikollal, a polarizátorral, megfigyelhető jelenségeket együtt *reflexiós pleochroizmus*nak vagy *Berek* után *bireflexió*nak nevezzük.

Különösen erős a rétegrácsú ásványok (grafit, molibdenit, kovellin stb.) bireflexiója.

A nem teljesen átlátszó és nagyon vékony lemezeikben áttetsző opak ásványok csiszolatain ércmikroszkóp alatt *belső reflexiós szín*t láthatunk. Az ásvány belsejében levő apró repedésekről, hasadási lapokról visszaverődő szín az illető ásványfajra jellemző. A pirargirit, kuprit, hematit pl. szép vörös belső reflexeket mutatnak.

A viszonylagos csiszolási keménységet a csiszolatban egymás mellett fekvő ércszemek határán észlelhető fényvonal segítségével állapíthatjuk meg. A fényvonal a tárgyasztal gyenge süllyesztésekor a nagyobb keménységű ásvány felé tolódik.

Fém- és érccsiszolatok keménységét a TALMAGE által szerkesztett gyémánttűs mikroszklerométerrel mérjük. Az érceket keménységük alapján TALMAGE A—G-ig terjedő hét csoportba osztotta:

A argentit, B galenit, C kalkopirit, D tetraedrit, E nikkelin, F magnetit, G ilmenit. Ha ezek után a betűk után + jel áll, ez azt mutatja, hogy az ásvány bizonyos irányokban már megközelíti vagy eléri a következő, magasabb fokozatot. A betű után álló — jel az ellenkezőt mutatja.

Ércmikroszkóp alatt a vizsgált opak ásvány hasadása, ikerképződményei, a rajta észlelhető transzlációs jelenségek kitűnően megfigyelhetők.

Keresztezett nikolok között az anizotrop érc a tárgyasztallal körülforgatva négyszer maximális erősséggel megvilágosodik, négyszer többé-kevésbé elsötétedik. Izotrop ércek anizotrop viselkedést nem mutatnak.

Hogy az ércek szövete, szerkezete jobban megfigyelhető legyen, a csiszolatokat különböző vegyszerekkel *étetik* (maratják). Az étetőszerek között vannak savak, savak szabad halogénekkel vagy oxidálóanyagokkal, lúgok oxidáló anyagokkal vagy ezek nélkül, halogének, oxidálószerek, sóoldatok. Az étetés szolgálhat az ércásvány fajának meghatározására, (jobb v. rosszabb oldhatóság, oldhatatlanság) vagy a szövet megismerésére, mivel jól láthatóvá teszi az ércszemcsék határvonalait, az érc szerkezetét.

Vegyszerekkel való étetésnél jobb eredményeket szolgáltat a GRASSELLY GY. által kidolgozott elektrolitikus étetési mód, mely a legfinomabb szerkezetet is láthatóvá, észlelhetővé teszi.

Az ércmikroszkópiának tudományos jelentősége mellett igen nagy a gyakorlati fontossága, főként az érckutatás, ércfeltárás és -előkészítés terén.

AZ ÁSVÁNYOK FÉNYE, SZÍNE

Az ásványok fénye fényvisszaverő képességüktől függ. Mint láttuk, a fényvisszaverő képesség kiszámításánál a törésmutatónak és abszorpciómutatónak van szerepe. Opak ásványoknál, ahol az elnyelési együttható értéke jelentős, elsősorban ennek, átlátszó ásványoknál, ahol az elnyelési együttható értéke elhanyagolhatóan kicsi, a törési együtthatónak az értéke szabja meg az ásvány fényét.

Függ az ásvány fénye a tükröző lap felületétől is. Az ásvány fénye csak akkor érvényesül teljes mértékben, ha a tükröző lap teljesen sima.

A fényt legtökéletesebben az opak anyagok verik vissza, fényüket *fémes fény*nek nevezzük. Ezen anyagoknál $\varkappa$ értéke 0,1—20, R értéke 25—97,5 között van. Fémes fényük van a termésfémeknek, a legtöbb szulfid, szelenid, tellurid, antimonid, bizmutidnak és néhány fémoxidnak.

Félfémfényük van azoknak az átlátszó, színes anyagoknak, amelyeknek, nagy (n = 2,5—3) fénytörésük következtében fényvisszaverő képességük alig valamivel kisebb, mint egyes fémeké (R = 19—25%). Félfémes fénye van pl. a cinnabaritnak, a proustitnak, kupritnak.

Gyémántfényük van a nagy fénytörésű (n = 1,8—2,5) ásványoknak, amelyeknek a fényvisszaverő képessége még jelentős (R = 10—19%); pl. gyémánt, szfalerit, anatáz, cerusszit, anglezit, cirkon.

Üvegfénye van azoknak az átlátszó ásványoknak, amelyeknek a fénytörése közepes (n = 1,5—1,8), fényvisszaverő képessége már csekély (R = 4—10%). A legtöbb átlátszó ásványnak üvegfénye van. Üvegfényűek a legelterjedtebb ásványok, így a kvarc, földpát, kalcit, amfibolok, piroxének.

Zsírfénye van az alacsony fénytörésű (n értéke 1,5 alatt), igen kis visszaverőképességű ásványoknak, pl. a nefelinnek, opálnak.

Fénytelenek a földes megjelenésű anyagok, pl. a kaolin.

Rétegrácsú, kitűnően hasadó átlátszó ásványoknak a hasadás irányára merőlegesen interferencia folytán előálló, jellegzetes *gyöngyházfényük* van.

Rendkívül finom szálas-rostos kristálycsoportok fénye *selyemfény;* pl. a tigrisszem, a rostos gipsz vagy aragonit fénye.

Az opak anyagok színe reflexiós, úgynevezett fémes szín, a legnagyobb mértékben visszavert monokromatikus fénysugarak színéből tevődik össze. Jellegzetes fémes színek pl. az ezüstfehér, aranysárga, rézvörös, ólomszürke, bronzbarna, sárgarézsárga. Az átlátszóságnak fokozatai vannak. Ha a tárgyakat az ásvány vastagabb példányán át élesen látjuk, akkor az ásvány átlátszó, ha csak homályosan, úgy áttetsző. Amennyiben csak egészen vékony lemezkéi áttetszők, úgy az ásvány alig áttetsző.

Az átlátszó anyagok, melyek minden hullámhosszú fénysugarat egyformán átbocsátanak, színtelenek vagy víztiszták, ha az anyag bizonyos hullámhosszú fénysugarakat elnyel, akkor színes. A színes ásványok mindig azon hullámhosszú fénysugarak színét mutatják, amelyeket átbocsátanak magukon, melyekre tehát elnyelési együtthatójuk a legkisebb.

A színes ásványokat aszerint, hogy a színük anyaguk jellemző sajátsága vagy sem, *saját színű* (idiokrómás) és *idegen színű* (allokrómás) ásványok csoportjába oszthatjuk.

Saját színűek csak azok az ásványok lehetnek, amelyek kémiai alkotórészei között színes ionok vannak. Színesek azok az ionok, melyek le nem zárt belső héjukon laza elektronokkal rendelkeznek. Le nem zárt a héj, ha az elektronoktett állapoton túl kezd már feltöltődni, de még nem érte el a telített, tizennyolcas elektronkonfigurációt. A látható fény energiája már elegendő ahhoz, hogy ezeket a könnyen gerjeszthető elektronokat alacsonyabb energianívójú pályáról magasabbra emelje. Ha az ionok rendelkeznek ilyen lazán kötött elektronokkal, úgy a látható fény kvantuma gerjeszti őket, és az átmenetnek megfelelő fény szelektíven abszorbeálódik. A fehér fényből tehát bizonyos hullámhosszú sugarak hiányozni fognak, a fény színessé válik. Különösen a vas, mangán, króm, réz hoznak létre az ásványvilágban gyakori és erős saját, de idegen színt is. Változó vegyértékű ionoknak a vegyértékkel együtt a színe is változik. Pl. a réz(I)ion színtelen, a réz(II)ion kék színű, a vas(II)ion rendszerint zöldes, a vas(III)ion vörös, ill. barnásvörös.

A sajátszínű ásványok pora, érdes porcelánlemezen nyert karca az ásvány színét mutatja (pl. a malachit zöld, a cinnabarit vörös, az azurit kék stb.). Kivételek az opak ásványok, ahol az ásvány és a karc színe eltérő, mert az ásvány nagyobb darabja a visszavert, pora pedig az áteső fény színét mutatja. A karc színe azonban ezekre az ásványokra is jellemző. Pl. a hematit nagyobb darabban sötét acélszürke, pora, karca meggypiros, a pirit sárga színű, karca, pora sötétzöldes.

A saját színű ásványok színe csak abban az esetben változik meg, ha az anyag elbomlik.

Az idegen színű ásványok alapvegyülete nem tartalmaz színes iont, ezek az ásványok tehát eredetileg színtelenek, pl. a kvarc SiO_2, a kalcit $CaCO_3$, fluorit CaF_2, korund Al_2O_3 stb.

A színtelen ásványokat a velük elegykristályt alkotó, színes iont tartalmazó vegyületek vagy a rácsukba rendkívül csekély mennyiségben beépülő idegen, színes ionok megfesthetik. Ha a színező anyag annyira finom eloszlású, hogy a színezett ásvány teljesen átlátszó marad, s a színező anyag külön nem látható, *dilut* színezésről beszélünk. A rendkívül színgazdag ásványok (kvarc, kalcit, barit, fluorit stb.) mind dilut színezésű, idegen színű ásványok. A legszebb színes drágakövek, így a rubin, zafír nevű korundváltozatok, a smaragd, akvamarin, aranyberill nevű berillváltozatok stb. szintén mind dilut színezett, idegen színű ásványok.

A dilut idegen szín nem mindig állandó, hevítésre, ultraibolya vagy röntgensugár hatására igen gyakran megváltozik. Így pl. az ametiszt nevű kvarcváltozat ibolya színe, ha levegőtől elzárva hevítjük, sárgára, a cirkon sárga színe kékre vagy színtelenre változik.

Színezhetik az idegen színű ásványt zárványok is. Rendkívül finom eloszlású, végtelen apró gáz- vagy folyadékzárványok tömege a színtelen ásványt fehérre

színezi, kisebb mennyiségben zavarossá, felhőssé teszi. Színes ásványok zárványként szereplő pikkelykéi, szálacskái, finom eloszlású szemecskéi az illető színes ásvány színét kölcsönzik az idegen színű ásványnak. Pl. a karneol nevű kristályos kvarcváltozatot vörös vas-oxid, a krizopráz nevű almazöld változatot nikkel-hidroszilikát, a karnallitot és a napkövet hematitpikkelykék festik.

A zárványok festette idegen színű ásványok átlátszóságukat elveszítik, áttetszőkké vagy alig áttetszőkké lesznek.

Az idegen színű ásványokra a szín nem jellemző, poruk, karcuk fehér vagy szürkésfehér, nem mutatja a darab színét.

RITKÁBB FÉNYJELENSÉGEK

Azt a jelenséget, mikor egy átlátszó ásvány más színt mutat ráeső és mást áteső fényben, mikor tehát más hullámhosszú sugarakat abszorbeál a ráeső és másokat az áteső fényből, *fluoreszkálás*nak nevezzük. Ezt a jelenséget legszebben az egyes színes, átlátszó fluorit példányokon észlelhetjük.

Különösen opak ásványok felületén néha változatos interferenciaszínek mutatkoznak, amelyek teljesen függetlenek az ásvány saját színétől. Ezeket a *futtatási színek*et az ásvány felületét rendkívül finom réteggel bevonó, az ásványtól eltérő fénytörésű anyag okozza.

Az ásványokon látható ritkább fényjelenségek: a *csillogás, a labradorizálás, az opalizálás és az aszterizmus*.

Ezek a fényjelenségek zárványoktól származnak. A csillogást az ásvány belsejében, rendszerint egy kristálylappal párhuzamosan elhelyezkedett hematit- vagy csillámpikkelykék okozzák (pl. avanturin, napkő).

A labradorizálás a labradorit nevű plagioklászföldpáton meghatározott irányokban jelentkező élénk színjáték, aminek oka a rendkívül finom zárványoktól reflektált fény interferenciája. Erre vezethető vissza a nemesopál remek színjátéka is.

Az aszterizmust legszebben a csillagzafír mutatja, melynek bázislapján igen finom rutiltűcskék halmaza helyezkedik el hatsugarú csillag alakjában.

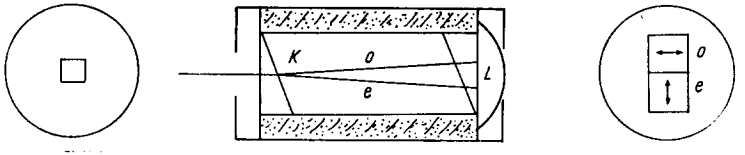
a) Többszínűség vagy pleokroizmus

Az átlátszó, optikailag anizotrop, színes ásványok a rajtuk áthaladó fehér fényből eltérő kristálytani irányokban különböző hullámhosszúságú sugarakat abszorbeálnak. Egyes erősebben színezett ásványoknál ez a jelenség olyan mértékű, hogy már szabadszemmel is észrevehető, a kristály eltérő irányokban különböző színt mutat. A jelenséget többszínűségnek vagy *pleokroizmus*nak nevezzük. Pleokroós ásványokból készült vékonycsiszolatban — ha csak polarizátort használunk és a tárgyasztalt forgatjuk — a jelenség kitűnően megfigyelhető, és mint jellemző sajátság, az ásvány meghatározását igen megkönnyíti.

Egy optikai tengelyű ásványoknál csak két eltérő színt észlelhetünk: egyiket a kristálytani főtengely, másikat a melléktengelyek irányában. Két optikai tengelyű kristályok esetében a három fő törésmutató irányában mutatkoznak eltérő színek.

Azokat az irányokat, melyekben legerősebb az észlelt színek közötti eltérés, az *abszorpció tengelyei*nek nevezzük. Ezek az irányok a főtengelyes és rombos rendszerben összeesnek a kristálytani tengelyek irányával.

Erősen, már szabad szemmel jól észrevehetőleg mutatják a pleokroizmust az erősebben színezett turmalinok, a biotit, a dikroit-nak is nevezett cordierit.



308. ábra. Haidinger-féle dikroszkóp

A színes ásványok nagyobb részénél — mint már említettük — a pleokroizmust csak poláros fényben észlelhetjük. HAIDINGER szerkesztett egy igen egyszerű kis készüléket, a *dikroszkópot,* melynek segítségével a jelenség kitűnően megfigyelhető *(308. ábra).* A készülék elöl és hátul nyílással ellátott fémtokba foglalt izlandipát romboéder. A kérdéses ásványt a dikroszkóp nyílása elé tartva, a romboéderből kilépő ordinárius és extraordinárius sugarak — ha velük a kristály fő rezgési irányai összeesnek — a kristály két legeltérőbb színét mutatják.

b) Lumineszcencia

Egyes kristályok figyelemre méltó és gyakorlati szempontból is jelentős sajátságai közé tartozik a lumineszcencia jelensége.

Lumineszcencia általában valamely gerjesztő energiának fényenergiává való átalakulása. (Ez a meghatározás nem egészen pontos, mert pl. nem határolja el a lumineszcenciasugárzást a hőmérsékleti sugárzástól.)

Ahhoz, hogy valamely kristály lumineszcenciajelenséget mutasson, kell, hogy rácsában rácshibák legyenek. Rácsukban hibával rendelkező „kristályfoszforok" pl. a cink-szulfid, cink-kadmium-szulfid, a willemit Zn_2SiO_4, scheelit $CaWO_4$, továbbá alkáli-földfém-szulfidok és -halogenidek, így elsősorban a fluorit CaF_2.

Egyike a technikailag legfontosabb lumineszcenciaképes anyagoknak, luminofóroknak a cink-szulfid. A vegyileg teljesen tiszta és rácshibáktól mentes ZnS nem világít, nem luminofór. Ahhoz tehát, hogy ez az anyag lumineszcenciajelenséget mutasson, rácsában csekély mennyiségű idegen fématomnak (Cu, Ag, Mn) kell jelen lennie, illetve kék lumineszcencia létrejöttéhez Zn-felesleg vagy S-hiányhelyek és kevés O jelenléte szükséges a rácsban. Az idegen elemek közül a Mn a cink-szulfid rácsában a Zn-atomokat diadoch módon helyettesítheti, ez esetben szubsztitúciós foszforról beszélünk. A Cu- és Ag-atomok rácsközi helyeket foglalnak el.

A szubsztitúciós foszforok hatásfoka sokkal nagyobb aktivátorkoncentrációnál optimális, mint a rácsközi helyekre beépült foszforoké. Nagyon magas aktivátorkoncentráció csökkenti a foszforeszcencia hatásfokát.

A ZnS polimorf (szfalerit, wurtzit, mátrait) és kristályaiban gyakran mutatkoznak rácshibahelyek.

Régebben, ha a kristály utánvilágításának tartama csak igen rövid ideig tartó volt, fluoreszcenciáról, ha hosszabb, foszforeszcenciáról beszéltek. Ma a két lumineszcenciajelenség különböző voltát mechanizmusuk különbözőségében látjuk. Ha a fényemissziót okozó elektronugrás kiindulasi állapota azonos azzal a gerjesztett állapottal, amelybe az elektron a sugárzás abszorpciója révén átment, akkor a jelenséget fluoreszkálásnak nevezzük. Ha ellenben az abszorpció révén gerjesztett elektron az abszorpciós és emissziós aktus között metastabilis állapotba megy át, s innen kerül rövidebb vagy hosszabb idő múltán az emissziós kezdeti állapotba, foszforeszcenciáról beszélünk. A foszforeszkálás fizikai alapját tehát az abszorbeált energia elraktározása képezi.

Aszerint, hogy milyen energiát abszorbeált a kristály, a lumineszcencia különböző fajtáit ismerjük:

1. *fotolumineszcencia* esetében a lumineszcencia látható fénnyel, röntgensugarakkal, láthatatlan fénnyel történt megvilágítás behatására jön létre;

2. *radiolumineszcencia* katódsugarak, α-sugarak, csősugarak hatására jön létre;

3. *elektrolumineszcenciának* nevezzük azt a lumineszcenciajelenséget, melyet közvetlenül elektromos térnek a kristályra helyezésével hozunk létre úgy, hogy kontaktusok segítségével feszültséget kapcsolunk rá.

Újabban elektrolumineszcencián azt a hatást értjük, hogy ZnS-bázisú foszfor, anélkül, hogy előzőleg fény- vagy más sugárral gerjesztettük volna, változó elektromos mezőben világít.

4. *A termolumineszcencia* hő hatására jön létre, mélyen az izzás hőmérséklete alatt;

5. *tribolumineszcencia* mechanikai behatásokra (ütés, dörzsölés, karcolás, súrlódás) áll elő;

6. *kemolumineszcencia* egyes vegyi átváltozásokkor észlelhető.

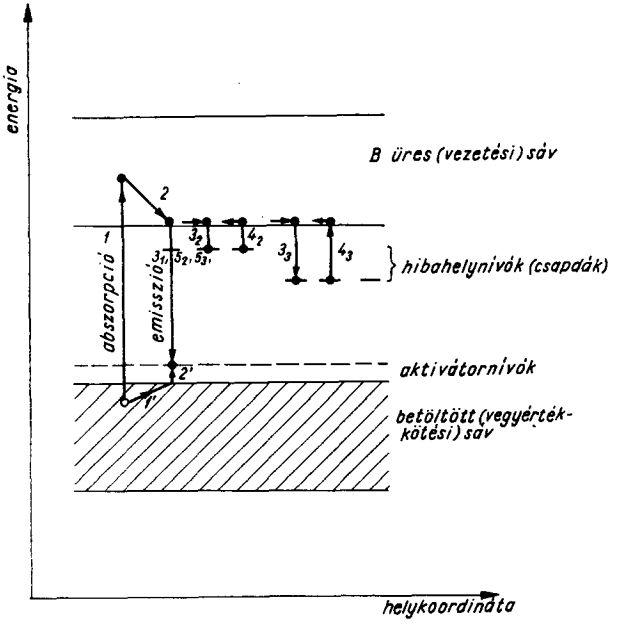
7. *krisztallolumineszcencia* egyes anyagok (pl. nátrium-hidroxidnak olvadékából való) kristályosodásakor figyelhető meg.

A lumineszcenciajelenség magyarázata

A kristályfoszforok világítási mechanizmusának értelmezéséhez felhasználják a szilárd testek, konkréten a szigetelők és félvezetők energiasáv-elméletét. Eszerint egy ideális (rácshibáktól, szennyezésektől mentes) kristály elektronjai csak úgynevezett *megengedett energiasávok*ban levő energiaállapotokat vehetnek fel. A megengedett sávokat jelentékeny szélességű *tiltott sávok* választják el egymástól. Különösen két megengedett energiasávnak van fontos szerepe: a legfelső, elektronokkal betöltött sávnak, amelyet alapsávnak vagy vegyértékkötési sávnak neveznek, és az ezt követő üres sávnak, amelynek vezetési sáv a neve.

A reális kristályok energiasáv-modellje annyiban tér el az ideálisétól, hogy a tiltott sávban különböző mélységekben helyhez kötött (lokalizált) nívók jelennek meg. E nívók létrejöttét a kristályba szubsztitúciósan vagy rácsközi helyekre beépült idegen atomok, vegyületeknél valamelyik komponensnek a stöchiometriástól eltérő aránya stb. okozhatják. Az ilyen és ezekhez hasonló rácshibák okozzák — többek között — a kristály lumineszkáló tulajdonságait is.

Azokat a szennyezéseket, hibahelyeket, amelyek a kristályban az emittáló centrumok szerepét töltik be, *aktivátorok*nak nevezzük. Egy aktivált kristálynak, tehát egy kristályfoszfornak a világítási mechanizmusát a *309. ábra* alapján a következőképpen magyarázhatjuk:



309. ábra. Lumineszcenciajelenség magyarázata

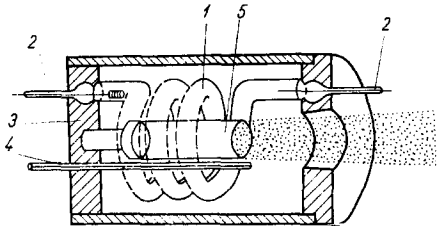
Valamely gerjesztési energia (pl. megfelelő frekvenciájú fény) abszorpciója folytán az *A* betöltött sáv egy elektronja felemelkedik a *B* vezetési sávba, vagyis létrejön az 1 átmenet. Az alapsávban visszamaradt pozitív töltésű lyuk a sáv felső széléhez, azután pedig az aktivátoratomok által a sáv felső széle közelében létrehozott nívók valamelyikére vándorol (1' és 2' folyamat). Így az aktivátor szintjén pozitív töltés alakul ki, a vezetési sávba jutott elektron pedig energiájának egy részét elveszítve, a sáv alsó szintjére kerül (2 folyamat). Innen vagy közvetlenül emittálás közben rekombinálódhat a pozitív töltésű aktivátorionnal (3_1 folyamat), vagy befogódhat a vezetési sávhoz közel, illetve távolabb fekvő hibahelynívókba, csapdákba. (3_2 és 3_3 folyamat). A csapdákban az elektron hosszabb-rövidebb időt töltve pl. hőenergia közlése folytán visszajut a vezetési sávba (4_2 és 4_3 folyamat), majd emittálás közben rekombinálódik az aktivátorionnal (5_2 és 5_3 folyamat). A valóságban a lumineszkáló folyamatok igen bonyolultak lehetnek. A vizsgált sávsémát úgy kell tekintenünk, mint a kristályrácsban fennálló viszonyok közelítő, szemléletes magyarázatát.

c) Laserek

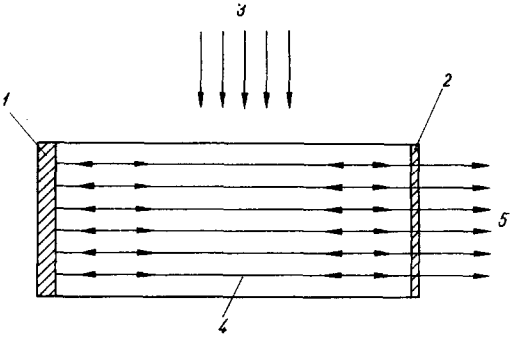
A lumineszcenciajelenségen alapulnak az optikai laserek, amelyeknek működési alapja az indukált fotonemisszió.

Optikai laserként ma rendszerint mesterséges rubinkristályokat alkalmaznak. A rubin az alumínium-oxidnak igen csekély mennyiségű króm(III)-oxidtól vörösre festett változata. A rubinkristály rácsába kevés Al-atom helyett Cr-atomok épülnek be, és ezek a Cr-atomok könnyen gerjeszthetők.

A 4—30 cm hosszú rubinrúd két végét egymással párhuzamosra csiszolják és beezüstözik. Az egyik végét erősen, hogy a fényt át ne engedje, a másikat kissé gyengébben, ez utóbbi a fény egy részét átengedi *(310. ábra)*.



310. ábra. Optikai laser vázlatos szerkezete: *1* — gerjesztőcső kvarcból, *2* — gerjesztőcső elektródja, *3* — hűthető tok, *4* — elektród segédgyújtáshoz, *5* — rubinkristály, *6* — lasersugár



311. ábra. A laser sémája: *1* — erősebben ezüstözött réteg, *2* — gyengébben ezüstözött réteg, *3* — gerjesztett sugárzás, *4* — rubinkristály, *5* — kilépő lasersugár

A krómatomokat igen erős fényimpulzussal gerjesztik. Ma egy belső tükrözéssel ellátott elliptikus henger egyik fókuszvonalában helyezik el a villanólámpát, másikban a rubinrudat, így az egész fény a rubinkristály felületére esik. A kristályt kb. 5500 Å hullámhosszú erős fényimpulzussal gerjesztik. A folyamat a pumpálás, melynek hatására a Cr-atomok elektronjai a vegyértékkötési sávból a vezetési sávba mennek át. Ezt a sávot sugárzás nélküli átmenettel igen gyorsan elhagyják, és metastabil állapotba jutnak, amelyben aránylag hosszú ideig tartózkodnak, majd $\lambda = 6943$ Å hullámhosszú, vörös színű sugárzás kibocsátása mellett térnek vissza az alapállapotba. Az emisszió mindaddig tart, míg a metastabil nívó túlnépesedése a vegyértékkötési sávhoz képest meg nem szűnik. Az emisszió eredményeként rövid ideig tartó, erősen irányított fényimpulzust kapunk. Egy elektron egy magasabb energiaállapotból egy alacsonyabba kétféleképpen ugorhat át fénykibocsátás mellett: *a)* spontán módon, azaz külső behatás nélkül, *b)* valamely fénysugár behatására, „indukált" módon. Ez utóbbi esetben az emittált fénysugár koherens és egyirányú, továbbá azonos hullámhosszú az emissziót kiváltó fénysugárral.

A fluoreszcencia esetén spontán emisszió áll fenn. A laserekhez indukált emissziót kell létesítenünk. Mikor a nagyteljesítményű villanólámpa a krómatomokat gerjeszti, megindul a spontán sugárzás a tér minden irányában. A kibocsátott fotonok egy része eltávozik a kristályból, de akad jó néhány, mely a rubinkristály tengelyével párhuzamosan cikázni kezd a két ezüstözött vég között, és újabb atomokat kényszerít emisszióra. Miután az egyre erősbödő folyamat kellőképpen előrehaladt, a fénynyaláb egy része a rubinrúd gyengébben ezüstözött végén kilép mint lasersugár *(311. ábra)*.

A lasersugár koherens, monokromatikus és páratlanul összetartó. Ha a laser nyílása 1 cm és a hullámhossz 1 mikron, akkor ez a laser 10 km-es távolságban kb. egy tányér nagyságú területet világít meg.

A szilárdtest-laser (rubinlaser) gyakorlatilag nagy energiájú és nagy teljesítményű eszköz, de hatásfoka ma még igen kevés. Így is képesek rubinlaser összegyűjtött sugarával egy ezred másodperc alatt 3,2 mm vastag acéllemezt átfúrni.

Közepes távolságra, precíziós fémmegmunkálás céljára, távolságmérésre máris kiválóan használható. A lasertechnika napjainkban rohamosan fejlődik.

3. AZ ÁSVÁNYOK HŐTANI SAJÁTSÁGAI

A hősugarak a színkép vörös szinén túl lépnek fel. Hullámhosszuk szintén különböző.

A kristályokra eső hősugarak ezek felületéről részben visszaverődnek, részben behatolnak a kristály belsejébe. A kristály *diatermán* (pl. kősó, szilvin, kerargirit, szfalerit), ha a beléje hatolt sugarak nagyobb részét átbocsátja, *atermán* (pl. kalcit, timsó), ha a hősugarak nagyobb részét elnyeli.

Az alaktalan testek és a szabályos rendszerbe tartozó kristályok a fénnyel szembeni viselkedésükhöz hasonlóan a hősugarakkal szemben izotropok, az összes többi kristályrendszerbe tartozó kristályok pedig anizotropok. A hőtani sajátságok vektoriális, ellipszoidos sajátságok.

A fémes rácsú kristályok jó hővezetők, a többiek jóval gyengébben vezetik a hőt, de a mesterséges szigetelőanyagokhoz viszonyítva aránylag még mindig jól, úgyhogy a nagyobb kristályok nem jó izolátorok. A kristályban előforduló zárványok, a rács építési hibái a hővezetőképességet csökkentik.

Azokban az irányokban, amelyekben a tömegpontok illeszkedése sűrűbb, nagyobb a hővezetőképesség, mint azokban az irányokban, melyekben a tömegpontok elhelyezkedése lazább. Különösen jól megfigyelhető ez a láncrácsú és a rétegrácsú ásványoknál. A grafitnál pl. a rétegek síkjában a hővezetőképesség négyszer akkora, mint a rétegekre merőlegesen, tehát mint a *c* kristálytani tengellyel párhuzamosan. A csillámoknál is jelentősen nagyobb a hővezetőképesség a rétegekkel párhuzamosan, mint ezekre merőlegesen.

Szabályos rendszerbe tartozó kristályból bármely irányban kivágott lemezt viasszal vékonyan bevonva és izzó tűvel melegítve, a hővezetés minden irányban egyforma, tehát a viasz megolvadási helyei egy kört írnak le. Főtengelyes kristályoknál csak a főtengelyre merőlegesen kivágott lemezen kapunk kör alakú idomot, reá merőlegesen ellipszist; a többi rendszerekben minden irányban ellipszis a hővezetési görbe. Szabályos rendszerbe tartozó kristályokban az egy pontból kiinduló hő gömb, egy optikai tengelyű kristályokban forgási, két optikai tengelyű kristályoknál háromtengelyű ellipszoid felületére érkezik. Ezek a felületek az *izotermafelületek*. Az egy optikai tengelyű kristályoknál vagy a főtengely irányában a legkisebb a hővezetőképesség, ekkor a kristály termikusan negatív, vagy ebben az irányban a legnagyobb, akkor termikusan pozitív. A hasadási lapok mentén a hővezetőképesség általában nagyobb, mint ezekre merőlegesen.

Szilárd testek hő okozta kiterjedése általában kisebb, mint a folyadékoké. A víz pl. 0 C°-ról 100 C°-ra hevítve térfogatának 1/23 részével terjed ki, a kősó ugyanezen körülmények között térfogatának 1/247, a gyémánt 1/8480-ad részével. Rendkívül kicsi a kvarc hőtágulási együtthatója, körülbelül 1/100 000. Ennek köszönhető, hogy kvarcedény hevítve és hideg vízbe mártva nem reped el.

Ha különböző ásványok alkotta ásványtársulást, pl. magmás kőzetet többször felhevítünk, majd lehűtünk, úgy a különböző irányokban különbözőképpen táguló, ill. összehúzódó ásványszemecskék között az összetartás lassanként

meglazul, az eredetileg egységes kőzetdarab végül is a felépítő ásványok szemecskéire hullik szét. Ez a folyamat megy végbe a természetben a napmeleg hatására bekövetkező fizikai mállás alkalmával.

Hőmérséklet-emelkedés hatására a legtöbb ásvány kitágul, lehűléskor összehúzódik. Kivétel pl. a víz, mely hőmérséklet-csökkenéskor kitágulás közben szilárdul meg. Hasonlóan viselkedik a bizmut. A gyémánt —38 C°-ra, a smaragd —4,2 C°-ra lehűtve tágul ki, felhevítve összehúzódik.

A hőmérséklet állandó emelésekor az ásvány bizonyos hőfokon megolvad, szilárd halmazállapotból cseppfolyósba megy át. Ha alaktalan testet hevítünk, akkor ez lassanként lágyul meg, végül éles határ nélkül megy át cseppfolyós halmazállapotba.

A kristályos anyagok olvadása attól függően különböző, hogy tiszta, meghatározott összetételű anyagot olvasztunk-e meg, vagy több anyag mechanikai, illetve izomorf elegyével van dolgunk. Homogén kristályos anyagoknak általában meghatározott olvadáspontjuk van.

Az olvadáspont az a hőmérséklet, amelyen valamely anyag szilárd és folyékony fázisa egy atmoszféra nyomáson egyensúlyban van egymással.

Kristályos anyagok olvadáspontja nagymértékben függ a rácsban működő kötőerőktől. A gyenge kötőerővel bíró molekularácsú kristályok alacsony, az atomráccsal bíró kristályok magas hőfokon olvadnak. Azonos rácstípus, azonos kötésfajta és azonos iontöltés esetében az olvadáspont növekvő iontávolsággal csökken, ill. növekvő töltésszámmal növekszik.

Mikor a kristály megolvad, az anyag fizikai tulajdonságai hirtelen, diszkontinuálisan változnak meg.

Csak azoknak a kristályoknak van határozott olvadáspontja, amelyeknek összetétele olvadékban ugyanaz, mint szilárd halmazállapotban. Az így viselkedő ásványokat *kongruensen olvadó* vegyületeknek mondjuk. A kongruensen olvadó ásványok egy része megszilárdulva ismét kristályos állapotba megy át, pl. a kősó. Más ásvány, pl. a kvarc olvadéka kihűlve alaktalan kvarcüveggé dermed.

Vannak vegyületek, főként a szilikátok között, melyek megolvadáskor összetevő vegyületeikre bomlanak, ezeket *inkongruensen olvadó* ásványoknak mondjuk. Pl. az ortoklász földpát, $KAlSi_3O_8$ hevítve 1170 C° hőmérsékleten leucitra, $KAlSi_2O_6$ és SiO_2-olvadékra bomlik. Inkongruensen olvadnak pl. a gránátok: hevítve, bizonyos hőmérsékleten az eredeti összetételtől függően, több ásvány (olivin, anortit, spinell, hematit) keverékére bomlanak.

Izomorf elegykristályoknak nincsen határozott olvadáspontjuk, bizonyos — az illető elegykristály összetételétől függő — hőmérséklet-intervallumban olvadnak. A kristály és az olvadék az olvadási intervallum alatt eltérő összetételű. Mivel a természetben előforduló ásványok nagy része izomorf elegy, aránylag kevésnek van határozott olvadáspontja.

A kristályvizet tartalmazó ásványok, valamint a zeolitok hevítésre elveszítik víztartalmukat, a szulfidok kéntartalmukat, és ez utóbbiak, éppen úgy, mint a CO_2-ot vesztett karbonátok is, oxidáló atmoszférában oxidokká alakulnak át.

Azok az ásványok, amelyek kémiai összetételük megváltozása nélkül közvetlenül gőzzé alakulnak át, majd lehűlve változatlan összetételű kristályokká alakulnak, szublimálnak. Ilyenek pl. a cinnabarit, a realgár, a szalmiák, az arzenit stb.

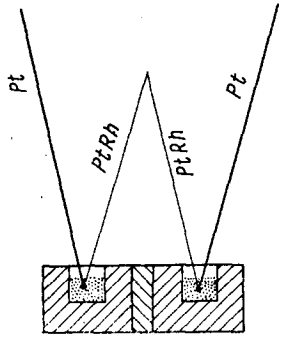
Differenciális termikus elemzés

Valamely ásványt hevítve, az ásvány változást szenvedhet, s e változás során hő szabadulhat fel vagy nyelődhet el. Hőtartalom-változással járó folyamat lehet pl. vízleadás, karbonátok, szulfátok bomlása, oxidáció, rácsszerkezet-változás stb. Ezt a hőtartalom-változást mérjük a differenciális termikus analízis (DTA) során.

Ha egyenletes sebességgel felfűtött kemencében olyan anyagot melegítünk, mely hevítés közben nem szenved termikus változást, hőmérséklete a kemence hőmérsékletével mindig azonos lesz. Ha azonban hevítés alatt az anyagban akár hőelnyeléssel (endoterm), akár hőleadással (exoterm) járó folyamat megy végbe, úgy a reakció hőmérsékletén az anyag hőmérséklete a kemencéhez mérten vagy elmarad (endoterm folyamat), vagy pedig túlhaladja azt (exoterm folyamat). A kemence és a vizsgált anyag hőmérséklete közötti különbség észlelésével módunk van a változás bekövetkezésének és hőmérsékletének észlelésére, valamint az átalakuló anyagmennyiség megbecsülésére.

A differenciális termikus elemzés a vizsgálandó ásványnak termikusan inert anyaggal való összehasonlításán alapszik. Inert anyagként általában izzított alumínium-oxidot használnak.

Differenciális termikus hőelemzés céljából igen fontos a kemence egyenletes sebességű felfűtése. A differenciális termikus elemzéshez használt kemencék felfűtési sebessége leggyakrabban 100°/10 perc. Sok más tényező mellett (szemcsenagyság, a minta tömítettségének foka és mennyisége, a hőelem melegpontjának helyzete a mintatartóban, illetve ez utóbbinak helyzete a kemencében) a felfűtés sebessége is befolyással van a differenciális görbe alakjára. Összehasonlításra az azonos kísérleti körülmények között felvett görbék alkalmasak.

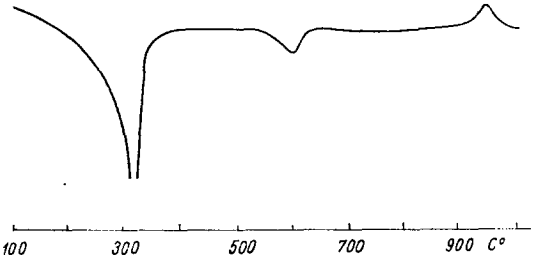


312. ábra. Termoelem elhelyezése differenciális hőelemzéskor

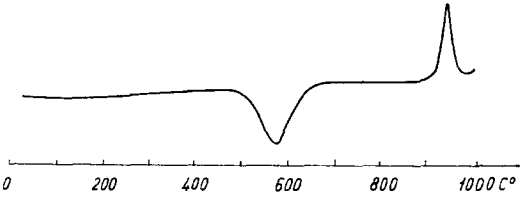
Ugyanabba az egyenletesen hevített kemencébe elkülönítve helyezzük el a vizsgálandó és az inert anyagot, és a két anyagban elhelyezett, két egyforma, egymással szembe kapcsolt termoelemmel figyeljük a hevítés közben mutatott hőmérsékletet *(312. ábra)*. Amíg a két anyag egyformán melegszik, közöttük hőmérséklet-különbség nincsen. Amikor azonban a vizsgált anyag termikus változáson esik át, hőmérséklete már nem egyezik az inert anyagéval. A hőmérséklet-különbséggel arányos termofeszültség-különbséget mV-ban kifejezve ész-

leljük vagy regisztráljuk. Regisztráló galvanométer önműködően rajzolja a DTA-görbét.

A DTA-görbe vízszintes lefutású, ha az anyagban nincsen termikus változás, viszont kitérések, úgynevezett termikus csúcsok mutatkoznak a görbén azokon a hőmérsékleteken, melyeken a vizsgált anyag hőtartalom-változással járó változást szenved. A DTA-görbét úgy szokták felvenni, hogy a hőelnyeléssel járó (endoterm) folyamatokat jelző csúcsok az alapvonaltól lefelé, míg a hőtermeléssel járó (exoterm) folyamatokat jelző csúcsok felfelé irányulnak.



313. ábra. Iszkaszentgyörgyi bauxit DTA-görbéje



314. ábra. Kaolinit DTA-görbéje

Mivel minden egyes ásvány DTA-görbéje jellemző az illető ásványra, termikus görbéje alapján az ásvány meghatározható, jelenléte valamely vizsgált anyagban megállapítható. Különösen nagy jelentőségű a termikus elemzés az agyagásványok, bauxitok, egyes oxidos ércek, karbonátok vizsgálatánál *(313. és 314. ábra)*.

Mivel a DTA-görbén a csúcsok nagysága a termelt, illetve elnyelt hőmennyiség függvénye, a görbéből következtethetünk az anyag bomlási, átalakulási hőjének nagyságára is.

4. A KRISTÁLYOK MÁGNESES SAJÁTSÁGAI

Ha valamely H mágneses erőtér egy kristály 1 cm³-ében M mágneses momentumot hoz létre, akkor a

$$\varkappa = \frac{M}{H}$$

hányadost mágneses szuszceptibilitásnak nevezzük.

Minden, nem szabályos rendszerbe tartozó kristályban az indukált mágneses tér erőssége az iránytól függ, a kristályok mágnesesen anizotropok. A mágneses sajátságok szintén elliptikus sajátságok.

Mágneses sajátságaik alapján a kristályokat három csoportba osztjuk:

1. Diamágneses kristályok. Ide tartozik pl. a kősó, kalcit, wulfenit, jég. Szuszceptibilitásuk $\varkappa < 0$. A diamágneses kristályokat a mágnes taszítja, a belőlük készült rúd a mágnes két sarka között keresztben helyezkedik el.

2. Paramágneses kristályok. Ide tartozik pl. a sziderit, berill, dioptáz. $\varkappa$ ott is független a mágneses tértől. $\varkappa > 0$, tehát pozitív érték, ellentétben a diamágneses kristályokkal.

A paramágneses kristályokat a mágnes vonzza, átmenetileg mágnesezhetők, a belőlük készült rúd a mágnes két sarka között hosszában helyezkedik el.

3. Ferromágneses kristályok. Ilyenek pl. a magnetit (mágnesvasérc) kristályai. $\varkappa \gg 0$, a szuszceptibilitás igen magas értékeket érhet el. A ferromágnesesség a dia- és paramágnesességgel ellentétben nem az atomok, illetve a molekulák sajátsága, hanem a kristályszerkezeté. Ha a szerkezet megváltozik, változnak a mágneses sajátságok is. Így pl. a középpontban centrált rácsú, 25% Ni-t tartalmazó nikkel—vas-ötvözet ferromágneses, de ha 580 C°-ra hevítjük, rácsa megváltozik és paramágnesessé lesz.

A ferromágneses anyagok maguk is aktív mágnesek lehetnek, bennük a mágnesesség a legerősebben indukálható. Állandó mágnességüket a földi mágneses tér indukálja.

Ha egy ferromágneses anyagból, pl. magnetitből kivágott rudacskát felfüggesztünk, az úgy helyezkedik el, hogy egyik vége északnak, másik délnek mutat.

A ferromágneses egykristályok mágnesezése anizotrop sajátság, e kristályokban léteznek különösen könnyen mágnesezhető irányok. A szabályos tércentrált vas esetében a legkedvezőbb irány (100)-al, a szabályos lapon centrált nikkelnél az (111)-gyel párhuzamos. Míg tehát a vasnál hat, a nikkelnél nyolc legkedvezőbb iránya van a mágnesezhetőségnek.

Az utóbbi években nagy jelentőségűekké váltak az úgynevezett *ferritek:* AFe_2O_4 összetételű oxidok, ahol az A kation

Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Cd, Fe

lehet. Közéjük tartozik a mágnesvasérc is.

Figyelemre méltó a ferritek nagy elektromos ellenállása, amiért nagy rezgésszámú tekercsek magjául alkalmazzák őket. A ferrit keretantennák rádió- és televíziókészülékek szelekciós készségét emelik.

5. A KRISTÁLYOK ELEKTROMOS SAJÁTSÁGAI

Vezetők és félvezetők. Az elektromosságot a fémes rácsú kristályok jól vezetik, a kovalens kötésűek és a molekularácsúak pedig nagyon rosszul, utóbbiak tehát gyakorlatilag szigetelők. Azokat a kristályokat, amelyek abszolút zérus fokon szigetelnek, a hőmérséklet emelkedésekor azonban — a fémekkel ellentétben — rohamosan növekvő vezetőképességre tesznek szert (legalább is bizonyos hőmérsékleti tartományokban), és amelyekben az áramot elektronok, illetve lyukak szállítják, *félvezetők*nek nevezzük.

Szennyezésektől, rácshibáktól mentes félvezető kristály elektronvezetését azok a vegyértékelektronok okozzák, amelyek pl. termikus vagy fényenergia hatására kiszabadulnak rácskötéseikből. Az energiasávkép fogalmával (l. lumineszcencia) ez úgy magyarázható, hogy az elektromos vezetést az abszolút nullafokon betöltött vegyértékkötési sávból a tőle néhány tized (legfeljebb 1—1,5) eV távolságra levő vezetési sávba gerjesztett elektronok és a vegyértékkötési sávban visszamaradt lyukak hozzák létre. Az olyan félvezető kristályt, amelyben a töltéshordozók (elektronok, lyukak) keletkezésének ez a mechanizmusa az uralkodó, *saját-*, vagy idegen szóval *intrinszik-félvezető*nek nevezzük.

De félvezetővé lehet egy kristály abban a sokkal gyakoribb esetben is, ha összetételétől idegen elemek atomjai szennyezik, vagy ha a kristályt felépítő atomok egyikéből többletatomokat tartalmaz. Ezeknek az atomoknak rendkívül lazán kötött elektronjaik vannak, tehát ionizációs energiájuk jóval kisebb a normális, a rácsba szabályszerűen beépült rácsalkatrészek ionizációs energiájánál. Ha pl. a gyémántráccsal rendelkező Si vagy Ge rácsába kis mennyiségű öt vegyértékű P- vagy As-atomot építünk be, akkor az öt vegyértékelektron közül a koordináló atomok csak négyet kötnek le, az ötödik vegyértékelektron a kötésben nem vesz részt.

A ZnO-kristályokban a többlet Zn-atomoknak nagyon lazán kötött elektronjaik vannak, nem képeznek ugyanis az O-atomok vegyértékelektronjaival lezárt héjat, a kötésben nem vesznek részt.

Az ilyen elektronok tehát viszonylag kis gerjesztési (pl. termikus vagy fény-) energia közlésével leszakadhatnak a szennyező atomokról vagy vegyületeknél a többségben levő atomokról, és részt vehetnek a vezetésben. Ha a kristályban a vezetési folyamatot ezek az elektronok irányítják, akkor az ilyen kristályt *felesleg-félvezető*nek (a kötéshez felesleges elektronok miatt) vagy *n* típusú félvezetőnek (a töltéshordozók negatív töltése miatt) nevezzük.

Ha Si vagy Ge rácsába csekély mennyiségű három vegyértékű atomot, pl. B-t vagy Ga-ot építünk be, egy vegyértékelektron hiányzik a koordináló atomok elektronjainak lekötéséhez, s a rácsban elektronhiányhelyek — lyukak — keletkeznek. Ugyanez a jelenség következik be, ha fém-oxidokban fématomok hiányoznak, illetve az elektronegatív O-ionok feleslegben vannak. Az ilyen félvezetők vezetőképessége az elektronlyukak mozgásán alapszik. Az ilyen típusú félvezetőket *hiányfélvezető*knek (a megfelelő kötés kialakításához szükséges elektro-

nok hiánya miatt) vagy *p* típusú félvezetőknek (a töltést hordozó lyukak pozitív töltése miatt) nevezzük.

Félvezetők alkalmazásával szerkesztették meg a híradástechnikában ma olyan nagy jelentőségű tranzisztorokat.

Termoelektromosság. Ha két, egymással szorosan érintkező fém vagy félvezető szabad végét fémdróttal összekötjük, és az érintkezési helyet hevítjük, úgy a dróton elektromosság halad át. Az az anyag, mely felé az elektromosság halad, termoelektromosan pozitív, a másik termoelektromosan negatív. Lehűléskor az áram iránya ellenkező. A termoelektromos áram erőssége a hőmérséklettől és az egymással kombinált vezetőktől függ. A fémeket úgy sorakoztatva, hogy a termoelektromosan negatívtól mindinkább a termoelektromosan pozitív felé haladjunk, a következő sort kapjuk:

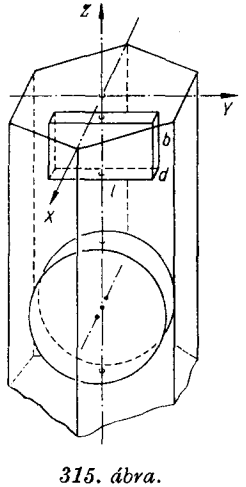
$$-\text{B},\ \text{Ni},\ \text{Pt},\ \text{Cu},\ \text{Hg},\ \text{Pb},\ \text{Sn},\ \text{Au},\ \text{Ag},\ \text{Zn},\ \text{Fe},\ \text{Sb}+$$

Minél távolabb van egymástól két fém a sorban, annál nagyobb lesz, egyenlő hőmérséklet esetében, az áramerősség.

A sorba illeszthetők, sőt a fémeknél erősebben termoelektromosak a fémes fényű ércek. Így pl. a pirit—kalkopirit-kombináció 7,6-szer, a pirit—galenit-kombináció 12-szer erősebb termoelektromos áramot ad, azonos közölt hőmennyiség esetén, mint a Bi—Sb-rendszer.

A napfény hatására keletkező termoelektromos áramot trópusi vidékeken már gyakorlatilag hasznosítják.

Piezoelektromosság. Az ionrácsú kristályokon észlelhető sajátságok között különös jelentőségű a piezoelektromosság. Csak olyan kristályokon figyelhető meg, melyeknek nincsen szimmetriaközpontja.



315. ábra. Piezoelektromos kvarclemez orientációja

A piezoelektromosságot a CURIE-fivérek észlelték először a kvarc kristályain 1880-ban.

A kvarckristályból az egyik poláros melléktengelyre merőlegesen kivágott lemez, ha reá a poláros melléktengely irányában nyomást gyakorolunk, a melléktengelyre merőleges egyik lapján pozitív, a másikon negatív elektromos töltést nyer. A poláros melléktengelyeket elektromos tengelyeknek hívják *(315. ábra)*.

Ha most az előbbi irányban húzóhatás éri a lemezt, akkor a két oldallap elektromos töltése felcserélődik.

A nyomás hatására keletkezett elektromos töltés erőssége független a kvarclemez vastagságától, ellenben arányos a nyomással.

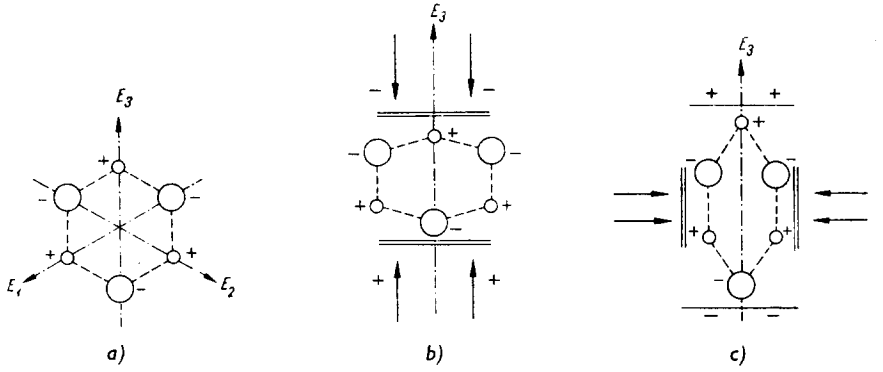
Ha a piezoelektromos kvarclemezt elektromos térbe helyezzük úgy, hogy az erőtér iránya összeessék az elektromos tengely irányával, akkor a kristály kitágul vagy összehúzódik. Amennyiben a kristály váltakozó elektromos térbe kerül, váltakozva kitágul és összehúzódik,

tehát mechanikai rezgésbe jön. Különösen nagy lesz a rezgés amplitúdója, ha az elektromos tér rezgésszáma megegyezik a kristály méretei által meghatározott saját rezgésszámával; ekkor ugyanis e kettő között rezonancia következik be.

Kvarcon kívül piezoelektromosságot észleltek többek között a turmalin, a szfalerit, a nátrium-klorát, a jobb és bal borkősav, a nádcukor, a *Seignette*-só kristályain.

A piezoelektromosság létrejötte a rácsszerkezet alapján — erősen leegyszerűsítve — a következőképpen magyarázható.

A *316/a ábrán* sematikusan ábrázoljuk az adott módon kivágott kvarclemezben az anionok és kationok elhelyezkedését. A kristálytani tengelyek poláros



316. ábra. A piezoelektromosság sematikus magyarázata:
a) a kvarc leegyszerűsített szerkezete, *b)* nyomás az elektromos tengely irányában, *c)* nyomás merőlegesen az elektromos és *c*-tengelyre

volta kifejezésre jut azáltal is, hogy a tengely két végén ellenkező előjelű ionok foglalnak helyet. Ha most az egyensúlyt megzavarjuk azáltal, hogy az egyik poláros tengely irányában nyomást gyakorlunk, akkor töltéseltolódás következik be oly módon, hogy a tengely egyik végén a pozitív, másikon a negatív töltés kerül túlsúlyba. Ha az elektromos tengelyre ennek síkjában, de reá merőlegesen éri nyomás a kvarclemezt, akkor is elektromos töltést kap, de ez az előbbihez viszonyítva fordított előjelű *(316/b—c ábra.)*

A piezoelektromos kvarcot igen széles körben alkalmazzák a technikában. Tenger alatti ultrahang adó-vevő-készülékekbe (szonár), a legpontosabb időmérőeszközbe, a kvarcórába, a rádiótechnikában az adók frekvenciaállandóságának ellenőrzésére, piezoelektromos nyomásmérő készülékekbe stb. ma már nélkülözhetetlen.

Mivel csak hibamentes (zárvány-, repedésmentes) kvarckristályokból készült lemezeket alkalmazhatnak, és a természetben előforduló kristályok nagyobb része nem ilyen, ma a technikában szükséges kvarckristályok nagy részét már mesterségesen állítják elő.

A kvarcnál sokkalta erősebben mutatja a piezoelektromosság jelenségét a *Seignette*-só (kálium-nátrium-tartarát). Kristályai —16 és +24 C° hőmérséklet között a monoklin szfenoidos, 24 C° felett a rombos biszfenoidos osztályba tartoznak. A rombos *a* kristálytani tengely a monoklin rendszerben *b* kristálytani tengellyé lesz, és ebben az irányban anomálisan nagy a piezoelektromos jelenség. A *Seignette*-sóból megfelelő orientációban kivágott lemezeket különösen kristály-hangszedőkben (pick-up), mikrofonokban alkalmazzák.

Piroelektromosság. A XVIII. század közepén fedezte fel AEPINIUS a turmalin nevű boroszilikát-ásvány kristályain a piroelektromosság jelenségét.

Piroelektromosságot csak olyan nem vezető, szimmetriacentrum nélküli kristályok mutatnak, amelyeknek egy poláros tengelyük van. A turmalin a $3m$ osztályban kristályosodik, trigonális főtengelye poláros.

Ha a turmalin kristályait egyenletesen hevítjük, a poláros főtengely egyik végén a kristály pozitív, másik végén negatív elektromos töltést nyer. Ha a hevített kristályt kén és mínium finom porának keverékével hintjük meg, akkor a poláros tengely pozitív végén a kristály a kénportól sárga, negatív végén a míniumportól vörös színűvé lesz.

Itt a hevítés hatására következett be a poláros tengely mentén elektromos töltéseltolódás.

Ha a kristályt lehűtjük, folyékony levegőbe helyezzük, úgy a két vége szintén elektromos töltésű lesz, de az előbbihez képest megfordítva, tehát az előbb pozitív vége most negatív töltést kap.

A legjellegzetesebb piroelektromos ásványon, a turmalinon kívül észlelték ezt a jelenséget a nádcukor, a hemimorfit, a β-boracit kristályain is.

6. RADIOAKTÍV ÁSVÁNYOK

A radioaktív elemeket tartalmazó kristályok elváltozást szenvedhetnek, s ezáltal fontos szerepük van a kőzetek korának meghatározásában.

A radioaktivitás a Föld hőháztartásában is igen jelentős.

Radioaktív sugárzás közben a sugárzó elemek atomjai elbomlanak, és hosszabb bomlási sorokon keresztül más elemekké alakulnak át. A bomlás oka ezen elemek atomjainak instabilitása. Az atomok bomlása független a hőmérséklettől, nyomástól, a bomlás az atomon belül minden körülmények között végbemegy, ezt sem meggátolni, sem siettetni nem tudjuk.

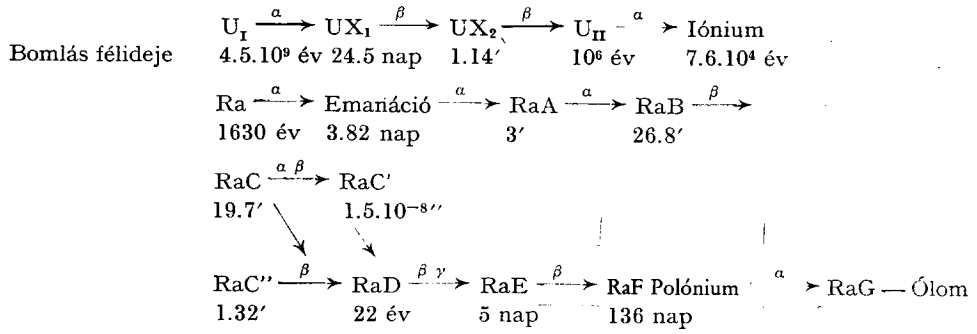
A radioaktív elemek háromféle sugárzást bocsátanak ki, melyeket RUTHERFORD nyomán α-, β-, γ-sugaraknak nevezünk.

A gyengén radioaktív káliumtól, szamáriumtól, kassziopeiumtól, rubídiumtól és réniumtól eltekintve négy radioaktív családot ismerünk: az uránium-, tórium-, aktíniumés neptúnium-családot.

Az α-sugarak pozitív töltésű He-atommagokból, a β-sugarak negatív elektronokból álló, a γ-sugarak rövid hullámhosszú, nagy energiájú elektromágneses sugarak, igen nagy áthatolóképességgel. Az α- és β-sugarakat mágneses és elektromos erőtér befolyásolja, a γ-sugarakat nem tudjuk útjukból eltéríteni.

α-sugárzással a sugárzó elem mindig négy atomsúlyegységet veszít, tehát a keletkező új elem a periódusos rendszerben a kiindulási elemtől két hellyel balra levő elem.

β-sugárzással a keletkezett származék a periódusos rendszerben a kiindulási elemtől egy hellyel jobbra tolódik el. Az uránium bomlási sora:



A rádiumból α-részecskék kibocsátása révén emanáció (radon) keletkezik. A rádium rendszáma 88, a radoné 86. Az UX_1-ből β-részecskék kibocsátása révén UX_2 keletkezik. Az UX_1 rendszáma 90, az UX_2-é 91.

A bomlási sor egyes tagjainak bomlási félideje rendkívül különböző, millió évektől a másodperc csekély törtrészéig terjed. Minél kisebb valamely radioaktív termék élettartama, annál nagyobb α-sugárzásának hatótávolsága.

Az uránsorban nyolcszor következik be α-sugárzás. A radioaktív bomlás végterméke, a RaG, azaz az urániumólom tehát $8 \cdot 4 = 32$ atomsúlyegységgel különbözik az uránium-tól: $238 - 32 = 206$.

Minden radioaktív elem bomlásának terméke hélium, végterméke egy ólomizotóp (rádiumólom, tóriumólom, aktíniumólom), illetve a neptúnium-családban bizmutizotóp.

Ha a radioaktív bomlás végtermékeként keletkezett ólomizotópok mennyiségét ismerjük, és a radioaktív elem eredeti mennyisége is ismert, kiszámíthat-

juk a bomlás megindulása óta eltelt időt, tehát meghatározhatjuk a kőzet, illetve a radioaktív ásvány geológiai korát.

Radioaktívak mindazok az ásványok, amelyek radioaktív elemeket tartalmaznak. Ma már 300 körüli a radioaktív elemeket tartalmazó, ismert ásványok száma, nagyobb részük azonban ásványtani ritkaság.

Gránitpegmatitokban és hidrotermális telérekben fordul elő a legfontosabb elsődleges uránérc, az uraninit és változata, az uránszurokérc (UO_2). A tórit $ThSiO_4$, torianit $(Th,U)O_2$, monacit $(Ce,Th)PO_4$ szienitpegmatitokban jelenik meg. Igen ellenállók, mosásokban is előfordulnak. Legfontosabb másodlagos uránércek a karnotit $(K,Na,Ca,Cu,Pb)_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3\,H_2O$, a tyujamunyit $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5\text{-}8\,H_2O$, az élénk színű uráncsillámok, így a smaragdzöld torbernit $Cu[(UO_2)(PO_4)]_2 \cdot 8\text{-}12\,H_2O$. Radioaktív elemeket tartalmazó ásványoknál gyakran észleljük, hogy az ásvány megtartja eredeti kristályalakját, rácsa azonban elbomlott, anyaga üveg—gyantaszerűvé, izotroppá vált, és az eredeti ásványtól eltérően vizet is tartalmaz. A jelenséget *metamikt szétesés*nek nevezzük, oka a radioaktív sugaraknak a rácsot elromboló hatása. A négyzetes cirkonból pl. ezen az úton amorf *malakon* keletkezik.

A rádiumnak, a legismertebb radioaktív elemnek az elterjedettsége a legkülső kéregrész kőzeteiben átlagosan $13 \cdot 10^{-5}$ g/t, egyike tehát a legritkább vegyi elemeknek. Igen kis átlagelterjedettsége ellenére is mennyisége a szilárd földkéreg legkülső, 16 km-es részében — rendkívül finoman eloszlott állapotban — több százezer tonnára tehető. Ez, valamint a mélyebb kéregrészeknek állandóan bomló és hőt termelő rádiummennyisége, éppen így a többi radioaktív elem is, a bomlásuk közben fejlődő hőmennyiséggel jelentősen hozzájárulnak a szilárd földkéreg és az egész Föld hőenergiájának növeléséhez.

A rádiumnak önálló ásványa nincsen. A rádium és a legtöbb radioaktív elem rejtett elemek. A rádium uránból keletkezik, ott rejtőzik a nála több százezerszer gyakoribb urán ásványaiban. Ugyanígy nem ismerünk önálló aktíniumásványokat sem.

Radioaktív elemek előállítására az uránium és a tórium ásványai szolgálnak. Mindig tartalmaznak tóriumot, sőt néha urániumot is a ritkaföldfémeket szolgáltató, már említett monacit, cériumepidot vagy ortit. A tórittal izomorf cirkonban ($ZrSiO_4$) szintén gyakori kevés tórit, sőt néha uránnyom is. Ez az oka annak, hogy nemcsak a monacit, ortit, de a cirkonnak csillámban, amfibolban vagy más kőzetalkotó ásványban zárványként megjelenő parányi kristálykái körül is gyakran észlelhető körkörös elszíneződés, úgynevezett *pleokroós udvar*. Ezt az elszíneződést a radioaktív elemek által kisugárzott alfa-részecskék hozzák létre, elrombolva bombázásukkal a gazdaásvány szerkezetét.

A biotitban és amfibolban a pleokroós udvar színe sötétbarna. A pleokroós udvar rádiusza legfeljebb 0,04 mm, és az idősebb ásványban egyre inkább megközelíti ezt az értéket. Rádiumbesugárzással sikerült az említett ásványokon mesterségesen is pleokroós udvarokat előidézni.

A pleokroós udvar átmérőjéből a radioaktív behatás idejére, ebből pedig a kőzet korára lehet következtetni.

IV. ÁSVÁNYKÉMIA

1. AZ ÁSVÁNYKÉPZŐDÉSI FOLYAMATOK JELLEGE, A KÉREG URALKODÓ ÁSVÁNYAI

A Föld szilárd kérgét felépítő, földtani egységeket képező nagy ásványtársulások, a különböző kőzetek, valamint a hozzájuk kötött hasznosítható érces vagy nemérces ásványtársulások képződéséhez vezető folyamatokat vázlatosan az alábbi módon osztályozhatjuk:

1. Ha az ásványtársulás kristályosodása nagy hőmérsékletű szilikátolvadékból, az ún. magmából, illetve annak fluid állapotú, majd forróvizes maradékoldataiból történik, *magmás* folyamatokról beszélünk.

2. A magmás folyamatok során létrejött ásványtársulásokban, kőzetekben nyomás- és/vagy hőmérsékletnövekedés hatására — közbülső szilikátolvadékfázis nélkül is — bekövetkezhet egyes kőzetalkotó ásványok átalakulása akár rekrisztallizációs folyamatok, akár szilárd fázisú reakciók útján. Ezek az ún. *metamorf* folyamatok.

3. A kőzetek ásványai és a vándorló vizes oldatok között lehetséges reakciók révén, meglehetősen tág hőmérséklet- és nyomáshatárok között, ugyancsak ásványképződési folyamatok játszódhatnak le. Ezek a *metaszomatikus* folyamatok.

4. A kőzetek, a kőzetalkotó ásványok elsősorban a keletkezésük idején uralkodott nyomás- és hőmérsékletviszonyoknak megfelelő körülmények között stabilisak. Ha ezek a körülmények az illető ásványok stabilitási határain túlmenően változnak, az ásványok is átalakulnak, alkalmazkodnak a megváltozott körülményekhez. A nyomás és a hőmérséklet növekedése (metamorf folyamatok) átalakult vagy *metamorf* ásványtársulások, kőzetek keletkezéséhez vezet, de jelentős mértékű változások játszódhatnak le normális hőmérsékleten és nyomáson, felszíni körülmények között is. A felszínhez kötött *mállási* folyamatok során fizikai és kémiai tényezők hatására a kőzetek, ill. ásványaik lebomlanak, és a képződött mállási termékek vagy helyben felhalmozódnak, vagy azokat a szél és főleg a víz hosszabb-rövidebb távolságra elszállítja. A szilárd (törmelékes) állapotban szállított anyag leülepszik, az oldott állapotban szállított komponensek is — különböző tényezők (pl. az oldószer bepárolgása, a közeg p_H-értékének változása, az oldatok CO_2-tartalmának csökkenése, élő szervezetek közreműködése stb.) hatására az oldatból szilárd fázisként — új

ásványként — kiválhatnak és felhalmozódhatnak. Íly módon a vázolt üledékes folyamatok révén is igen jelentős és ipari-gyakorlati szempontból különösen fontos ásványtársulások, *üledékes kőzetek* képződnek.

Ásványok képződhetnek tehát nagy hőmérsékletű, jelentős viszkozitású olvadékból 600 C° alatt, de még a víz kritikus hőmérséklete (374 C°) felett fluid állapotú „gőzfázis"-ból, illetve az előbbi hőmérséklet alatt, forró vagy közönséges hőmérsékletű, híg vizes oldatokból is. Teljesség kedvéért megemlíthető, hogy valódi gőzfázisból is lehetséges ásványképződés, pl. vulkáni kigőzölgésekből *(exhalatív ásványtársulások)*.

A Föld közvetlen vizsgálatokból ismertnek mondható külső, 16 km-es kéregrésze mintegy 95%-ban magmás kőzetekből, 4%-ban agyagpalából és agyagból, 0,75%-ban homokkőből és 0,25%-ban mészkőből épül fel. Sok ezer kőzetvizsgálat alapján ismertnek mondható a Föld külső kérgének kémiai és ásványos összetétele is. Az elemek átlagos gyakoriságára vonatkozó vizsgálatok azt mutatták, hogy bár ma már a transzuránokkal együtt 103 elemet ismerünk, a szilárd földkéreg felépítésében uralkodó jelleggel mindössze 8 elem vesz részt, s ennek megfelelően viszonylag kevés azon ásványfajok száma is, amelyek a kéreg uralkodó ásványos komponensei.

Azokat az elemeket, amelyek a kéreg felépítésében átlagosan 1% feletti mennyiségben szerepelnek, *uralkodó* vagy *főelemek*nek mondjuk, míg azokat, amelyek 1% alatti átlagkoncentrációban szerepelnek, *nyomelemek*nek nevezzük. Az uralkodó elemek alkotják a kéreg 98,57%-át, így az összes nyomelemre mindössze 1,43% jut; sőt, ha a 8 uralkodó elemen kívül a gyakoriság sorrendjében, a következő 4 nyomelemet is figyelembe vesszük, akkor az összes többi nyomelemre már csak 0,68% esik.

Az uralkodó elemek, valamint a 4 leggyakoribb nyomelem százalékos mennyiségét a külső kéregrészben a 42. táblázat mutatja.

42. táblázat

Az uralkodó elemek és a 4 leggyakoribb nyomelem százalékos mennyisége a szilárd kéregben

Uralkodó elemek	%	*Nyomelemek*	%
O	46,60		
Si	27,70	Ti	0,44
Al	8,13	H	0,13
Fe	5,00	Mn	0,10
Ca	3,63	P	0,08
Na	2,83		
K	2,59		
Mg	2,09		
Összesen	98,57%	Összesen	0,75%

Uralkodó + leggyakoribb nyomelemek	99,32%
Egyéb nyomelemek	0,68%

A külső, 16 km-es kéregrész uralkodó, leggyakoribb ásványfajai a 43. táblázatban feltüntetett százalékos mennyiségben szerepelnek a kéreg felépítésében.

43. táblázat

A külső, 16 km-es kéregrész uralkodó ásványai

Uralkodó kőzetalkotók	%	Járulékos kőzetalkotók	%
plagioklászok	40,2	kalcit	1,5
ortoklász	17,7	agyagásványok	1,0
augit, amfibol, olivin	16,3	limonit	0,3
kvarc (kalcedon, opál)	12,6	dolomit	0,1
magnetit, hematit	3,7	pirit, pirrhotin, apatit,	
muszkovit, biotit	3,3	cirkon, titanit, rutil,	
		gránát és egyéb járulékos	
		ásványok	3,0
Összesen	93,8%	Összesen	5,9%
		Uralkodó + járulékos kőzetalkotók:	99,7%

A felsorolt ásványok építik fel tehát a szilárd kéreg 99,7%-át. Mint ahogy kevés az uralkodó elem, hasonlóan kicsi a kérget uralkodóan felépítő ásványok száma is. Az említett uralkodó és járulékos kőzetalkotó ásványok összefüggő ásványtársulásokat, geológiai egységet képező kőzeteket alkotnak. Ezeknek az ásványtársulásoknak egy-egy folyamat eredményeként, azonos feltételek mellett képződött ásványait s z i n g e n e t i k u s-nak mondjuk, míg egy később, esetleg a feltételek változása következtében az idősebb rovására keletkezett ásványtársulás ásványait egy korábban képződött ásványtársuláshoz viszonyítva e p i g e n e t i k u s-nak.

Annak ellenére, hogy a kérget felépítő uralkodó elemek száma kevés, még mindig igen nagy lehetne az adott rendszerben képződött ásványfajok (fázisok) száma, ha a szingenetikusan képződő ásványfajokat egyedül a rendszer összetétele határozná meg. Például, ha egy adott rendszer komponensei: MgO, Al_2O_3, SiO_2, úgy ezekből 10 különböző szilárd fázis (ásványfaj) volna felépíthető a polimorf módosulatokat nem is számítva: periklász (MgO), korund (Al_2O_3), kvarc (SiO_2), ensztatit ($MgSiO_3$), forsterit (Mg_2SiO_4), andalúzit (Al_2SiO_5), spinell ($MgAl_2O_3$), cordierit ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$), gránát ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$), zaffirin ($Mg_5Al_{12}Si_2O_{27}$). A tapasztalat ezzel szemben azt mutatja, hogy a fent adott komponenseket tartalmazó rendszerből szingenetikusan képződött ásványtársulás felépítésében a felsorolt lehetséges fázisok közül — a külső feltételektől függően — három-három ásvány szerepel.

Adott összetételű rendszerből szingenetikusan képződő, a keletkezési körülmények között stabilis, egymással egyensúlyban levő ásványok (szilárd fázisok) számának és minőségének meghatározásában — az összetétel mellett — a keletkezési körülményeknek, nyomásnak és hőmérsékletnek is döntő szerepe van.

Az ásványok (ásványtársulások) képződése, valamint a keletkezési körülmények közötti összefüggések a *Gibbs-féle fázistörvény*ben, illetve a különböző rendszerek *fázisdiagram*jaiban jutnak kifejezésre. A magmának nevezett szilikátolvadék, amelyből a kéreg fő tömegét alkotó magmás ásványtársulások képződnek, sok komponensű, bonyolult heterogén rendszernek tekinthető. A rendszer ismeretéhez egyrészt tudnunk kell, hogy adott összetétel (komponensszám) mellett hány fázis (ásvány) lehet egyensúlyban egymással, másrészt ismernünk kell az összefüggést a komponensek, fázisok és a szabadsági fokok száma között. A fázistörvény csak az adott feltételek mellett egymással egyensúlyban levő, maximálisan lehetséges fázisok számát adja meg, de nem mondja meg, hogy melyek ezek a fázisok. Az adott rendszerek egyensúlyi fázisdiagramjai viszont felvilágosítást adnak arra vonatkozóan, hogy adott nyomás, hőmérséklet és koncentráció mellett mely fázisok lehetnek egyensúlyban, illetve adott feltételek között melyik fázis lehet stabilis.

2. A GIBBS-FÉLE FÁZISTÖRVÉNY ÉS ÁSVÁNYTANI ALKALMAZÁSA

A heterogén rendszerekben uralkodó viszonyok pontos leírása nemcsak a fázis, komponens és szabadsági fok fogalmának tisztázását, illetve azok számának megállapítását kívánja meg, hanem annak meghatározását is, hogy a rendszer állapotának jellemzésére hány állapotjelző (nyomás, hőmérséklet, koncentráció) szükséges. Bár a felsorolt kérdések részletes tárgyalása nem az ásványtan feladata, minthogy azonban az ásványképződési folyamatok értelmezésében ezeket a fogalmakat kell alkalmaznunk, ezek lényegét röviden az alábbiakban foglaljuk össze.

*Fázis*okon a rendszer önmagukban homogén, egymástól fizikai határfelülettel elválasztott, így mechanikailag elkülöníthető részeit értjük. A rendszer azonos fizikai és kémiai sajátságú részei ugyanazon fázishoz tartoznak akkor is, ha esetleg egymástól a rendszeren belül térbelileg elkülönültek. Pl. a kristályosodó magmában a már kivált plagioklászkristályok, bár egymástól elkülönültek lehetnek, egy fázishoz tartoznak, de az ugyanazon olvadékban jelenlevő olivinkristályok már egy másik szilárd fázist képeznek. Azonos kémiai összetételű, de egymástól eltérő fizikai sajátságú részek, pl. a különböző polimorf módosulatok külön-külön fázisnak számítanak.

A komponensek számán a rendszer összes fázisának felépítéséhez szükséges és elegendő, kémiailag egységes anyagoknak a számát értjük, ami nem szükségszerűen azonos a rendszerben jelenlevő *összes* kémiailag egységes anyagoknak a számával. Ha a rendszer pl. MgO- (periklász-)ból, $Mg(OH)_2$- (brucit-)ból és H_2O-ből áll, a komponensek száma = 2, mert az egyes anyagok között — az adott körülmények mellett — lehetséges

$$MgO + H_2O \rightleftarrows Mg(OH)_2$$

folyamat révén két anyagból a harmadik előállítható, így a rendszer összes fázisának felépítéséhez két komponens szükséges és elegendő. Hasonló a helyzet a $CaCO_3$—CaO—CO_2 rendszer esetében is. A rendszer fázisainak felépítéséhez két komponens elegendő, figyelembe véve a közöttük lehetséges

$$CaO + CO_2 \rightleftarrows CaCO_3$$

folyamatot.

A komponensek számát tehát úgy állapíthatjuk meg, hogy a rendszerben jelenlevő összes anyagok számából levonjuk az adott kísérleti körülmények mellett köztük lehetséges kémiai reakciók számát.

A szabadsági fokok száma a rendszer állapotát egyértelműen meghatározó állapotjelzők száma, amelyek bizonyos határok között változtathatók a rendszerben levő fázis eltűnése, illetve új fázis keletkezése nélkül.

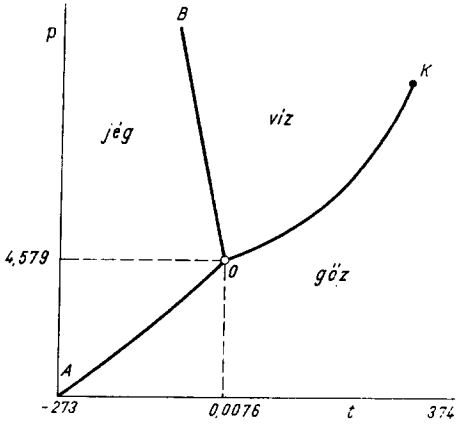
Egyensúlyban levő rendszerekre érvényes a *Gibbs*-féle fázistörvény:

$$F + Sz = K + 2,$$

azaz a fázisok (F) és a szabadsági fokok (Sz) számának összege egyenlő a komponensek (K) kettővel megnövelt számával. Ez annyit jelent, hogy egy heterogén rendszerben, mint a magma is, maximálisan csak $K + 2$ fázis lehet egymással egyensúlyban a rendszerre jellemző nyomás-, hőmérséklet- és koncentrációviszonyok mellett, de ekkor a szabadsági fokok száma nulla, a rendszer *nonvarians*. Ha *egy* állapothatározó adott határok között változtatható, a rendszer *monovarians*, míg ha a szabadsági fokok száma 2, a rendszer *bivarians*.

A mondottak szemléltetésére legegyszerűbb példaként egykomponensű rendszerek heterogén egyensúlyait ábrázoló fázisdiagramok közül a víz fázisdiagramja szolgálhat.

A *317. ábrán* feltüntetett fázisdiagramról az alábbiak olvashatók le. Alacsony hőmérsékleten, ha a nyomás nagyobb a jég telített gőzének nyomásánál, a víz csak egy fázisként, jég alakban van jelen. Ekkor, minthogy a komponensek száma, valamint a fázisok száma is = 1, a fázistörvény szerint a szabadsági fokok száma = 2, a rendszer bivarians, azaz bizonyos határok között (a diagramon az A—O—B görbék határolta területen belül) a nyomás is és a hőmérséklet is változhat anélkül, hogy egy további, második fázis lépne fel. Ha most állandó hőmérsékleten a nyomás fokozatosan csökken, és eléri a jégnek az adott hőmérsékleten érvényes gőznyomását, új fázisként vízgőz keletkezik, s így ezen a nyomáson és hőmérsékleten a komponensek száma változatlanul = 1, de mivel két fázis van egymással egyensúlyban, a szabadsági fokok száma már csak 1. Bizonyos határok között eszerint változtathatjuk ugyan a hőmérsékletet (a diagramon az A—O-görbe mentén), de a nyomás már nem változtatható önkényesen, mert minden önkényesen megválasztott hőmérséklethez meghatározott nyomás tartozik, a két fázis csakis ezen feltételek mellett van továbbra is egyensúlyban. A rendszer tehát monovarians, éspedig az A—O, az O—B, valamint az O—K görbe mentén, mikor is két-két fázis van egymással egyensúlyban: jég—gőz, jég—víz, illetve gőz—víz.



317. ábra. A víz fázisdiagramja

Az O pontnak megfelelő nyomáson és hőmérsékleten három fázis, jég—gőz—víz van egyensúlyban: ekkor a szabadsági fokok száma nulla, a rendszer invarians. Ennek az ún. hármaspontnak megfelel 0,0076 C° hőmérséklet és 4,579 Hgmm nyomás.

Az ábrán az O—K-görbe, a víz gőznyomásgörbéje a K pontban, a kritikus hőmérsékleten végződik, e fölött nem lehet megkülönböztetni a víz- és a gőzfázist, amelyek az O—K-görbe mentén egymással egyensúlyban vannak.

A fázistörvény alkalmazásakor tekintetbe kell venni, hogy az csak egyensúlyban levő rendszerekre vonatkozik. Természetes rendszerekben lejátszódó ásványképződési folyamatokról lévén szó, két szempontra kell tekintettel lennünk. Egyrészt arra, hogy bár számos természetes rendszerben a viszonylag rövid megfigyelési időszakban nincsen változás, nem bizonyos, hogy a rendszer egyensúlyban van; lehet, hogy metastabilis állapotú. Másrészt — mint erre először GOLDSCHMIDT rámutatott — a jelentős térbeli kiterjedésű kőzettömegek megszilárdulása bizonyos hőmérséklet- és nyomásintervallumban folyik le. A földkéregben az olvadék kristályosodása alatt a nyomás és a hőmérséklet egyaránt változó lehet; így általában a természetes ásványképződési folyamatok bivarians rendszerekben mennek végbe. Ebből adódott a *Goldschmidt-féle ásványtani fázistörvény*, mely szerint

$$F = K,$$

vagyis a kőzetben egymás mellett stabilis egyensúlyban létező kristályos fázisok maximális száma egyenlő a komponensek számával.

A fázistörvény ásványtani alkalmazásában KORZSINSZKIJ kapcsolatot kíván teremteni a fázistörvény, valamint az elemek mobilitása (mozgékonysága) között. Ha feltételezzük, hogy olyan zárt rendszerből indulunk ki, amely a környezetével nem cserél ki anyagot, úgy ebben a rendszerben bármely komponens végső mennyiségét annak kezdeti koncentrációja meghatározza, mennyiségük változatlan marad. Ezeket nevezi KORZSINSZKIJ *inert komponensek*nek. A komponensek másik csoportja a környezettel kicserélődhet, ezek a *mobilis komponensek*, amelyekre nézve tehát a rendszert határoló zóna permeábilisnak tekinthető. Ezek mennyiségét kiindulási koncentrációjuk nem határozhatja meg, az az adott mobilis komponenseknek a környező közegbeli koncentrációjától (aktivitásától) függ.

KORZSINSZKIJ az ásványtani fázistörvényt az alábbi alakban írja:

$$F = K - K_m = K_i,$$

ahol K az összes komponensek számát, K_m a mobilis és K_i az inert komponensek számát jelenti. Így K_m egyenlő a komponensek teljes száma és a fázisok száma közötti különbséggel. Szerinte a komponensek száma természetes folyamatokban nem adhatja meg egyszerűen a szingenetikusan létrejött, egymással egyensúlyban levő fázisok számát — amint az a *Goldschmidt*-féle ásványtani fázistörvényből leolvasható —, hanem figyelembe kell venni az egyes komponensek inert vagy mobilis voltát is, mert a fázisok számának meghatározásában (bivariáns rendszerekben) elsősorban az inert komponenseknek van főszerepe.

3. KRISTÁLYOSODÁS ÉS TÚLHŰLÉS

Ha egy kristály hőmérsékletét növeljük, a rácspontokban helyet foglaló ionok, atomok hőmozgása fokozódik, s egy bizonyos hőmérséklet felett a kristályrács megsemmisül, a kristály megolvad. Ha polimorf kristályos anyagról van szó, a megolvadást szilárd fázisban lejátszódó átrendeződés előzheti meg, az alacsonyabb hőmérsékleten stabilis módosulat helyett az átváltozási pont hőmérsékletén (enantiotrop polimorf anyagok) a magasabb hőmérsékleten stabilisabb módosulat jelenik meg. Így a rombos kén 95,5 C°-ig stabilis, e hőmérséklet felett a monoklin kén a stabilis, majd 120 C°-on a monoklin kén megolvad. 573 C°-ig a kvarc trigonális módosulata (α-kvarc), míg e fölött a hexagonális módosulat (β-kvarc) stabilis, 1713 C° fölötti hőmérsékleten pedig a SiO_2 kristályosan nem, csak olvadékfázisban létezhet.

Nem tévesztendő szem elől az a tény, hogy az egyetlen szilárd fázisnak tekintendő *elegykristályok*nak nincsen határozott olvadáspontja. Az elegykristályok az adott rendszerre jellemző, az összetételtől függő hőmérséklet-intervallumon belül olvadnak meg, illetve kristályosodnak, mint erről a későbbiekben szó lesz. (A minimumot vagy maximumot mutató elegyedési görbék szélső értékű pontjainak megfelelő összetételű elegykristálynak határozott olvadáspontja van, ebben a pontban a fagyáspont és olvadáspont között nincs különbség.)

Bár a fagyáspont és olvadáspont elvileg egyaránt a szilárd és a folyékony fázis egyensúlyi hőmérsékletét jelenti adott nyomáson, mégis különbség van a két folyamat, ti. egy kristálynak olvadékból történő kiválása, illetve egy kristály megolvadása között. Akár határozott olvadáspontú anyagról, akár adott hőmérséklet-intervallumban megolvadó elegykristályról van ugyanis szó, a megfelelő hőmérséklet elérésekor a rács szétesik, a kristály megolvad. Túlhevítés tehát nem következhet be.

A kristályrács szétesése természetesen még az olvadáspont elérése előtt bekövetkezhet, sőt annak elérése előtt az eredeti, megsemmisült szerkezet komponenseiből új szerkezet jöhet létre. Ezt észleljük pl. a kaolin differenciális termikus görbéjén, amelyen az 560—580 C°-nál jelentkező endoterm csúcs a szerkezet szétesését, míg a 980 C°-nál kezdődő, 1000—1050 C°-ra eső exoterm csúcs γ-Al_2O_3, illetve mullitfázis képződését jelenti.

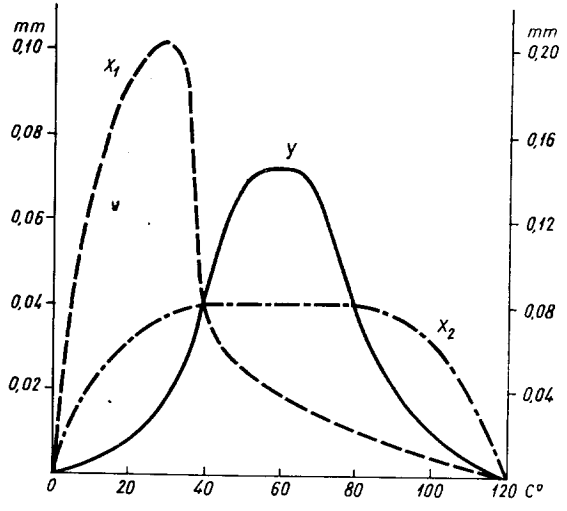
Ezzel szemben olvadékok (oldatok) esetében a *túlhűlés* jelensége léphet fel; az olvadék a fagyáspont alá hűthető anélkül, hogy szilárd fázis kiválna. Kristályosodáskor az olvadékban rendezetlen hőmozgást végző molekulák közül meglehetősen soknak kell kedvező helyzetbe kerülni ahhoz, hogy létrejöhessen az adott kristályra jellemző szabályos elrendeződés, kialakulhasson az első *kristálygóc, kristálycsíra*. A túlhűlés mértékének — a túlhűlés és a viszkozitás közötti összefüggés következtében — szerepe van a kristálygócok keletkezésében, valamint azok további növekedési sebességének meghatározásában.

A természetben, de a laboratóriumi kísérletek során is megfigyelhető, hogy adott esetekben a szilikátolvadék megszilárdulása nem mindig kristályosodással történik, hanem az olvadék olykor teljes egészében *üveges állapotban* der-

med meg. Ilyen esetekben a kristálycsíra-képződés a túlhűlés következtében késleltetett, valamint a további túlhűléssel növekvő viszkozitás is fékezi a molekulák mozgását, végül is a túlhűtött olvadék üvegesen dermed meg. A természetben kőzetüvegek elsősorban nagy kovasavtartalmú és ennél fogva jelentős viszkozitású savanyú lávákkal kapcsolatban lépnek fel. Ezeknek a kőzetüvegeknek, mint az üveges anyagoknak általában, nincsen határozott olvadáspontjuk, meglágyulásuk bizonyos hőmérséklet-intervallumon belül következik be.

A *318. ábra* jól szemlélteti a túlhűlés mértéke, a kristálygóc képződési gyakorisága és a kristálygóc növekedési sebessége közötti összefüggést.

Az olvadékból történő kristályosodást két lényeges tényező határozza meg: *a) a kristályosodási gócok spontán képződése*, amit a határozott mértékben túlhűtött olvadékban, adott idő- és térfogategységben spontán képződő kristálygócok számával mérhetünk; *b) a kristálygócok növekedési sebessége*, amelyet mm/időegység mértékben fejezhetünk ki.



318. ábra. A kristálygócképződés gyakorisága, a kristálygóc-növekedési sebesség összefüggése a túlhűléssel

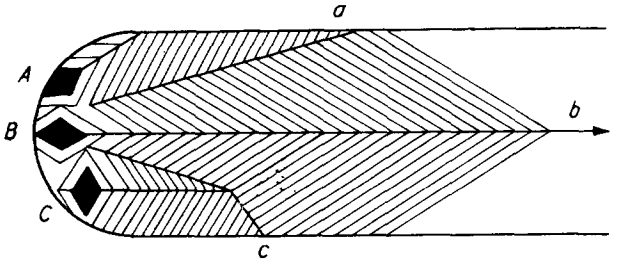
Az olvadáspont kinetikusan olyan egyensúlyi állapotnak felel meg, amelyben időegység alatt ugyanannyi számú atom lép ki a kristályból az olvadékba, mint amennyi az olvadékból kristályos fázisba rendeződik. Ennélfogva a tényleges olvadáspontban sem kristálycsíra nem képződik, sem pedig a gócok nem növekszenek. Az olvadék hőmérsékletének a tényleges olvadáspont alá történő csökkenése (túlhűlés) váltja ki az új kristálycsírák képződését, ill. a kristály növekedését.

Amint a *318. ábrán* az *y* görbe mutatja, a kristálygócok képződési gyakorisága közvetlenül az olvadáspont alatt még kicsi. A túlhűléssel azonban növekszik a kristálygócok képződésének gyakorisága, majd egy bizonyos mértékű túlhűlés után maximumot érve el, a csíraképződés ismét csökken. A fokozódó túlhűléssel ugyanis egyre növekszik az olvadék belső súrlódása, ez gátolja az olvadékban a molekulák mozgékonyságát, gátolja azoknak szabályos elrendeződésű kristálykezdeménybe való beilleszkedését.

A már kiváló kristálykezdemények növekedési sebességét vizsgálva megállapítható, hogy az különböző irányokban különböző, összhangban a kristályrács

egyik fő sajátosságával: anizotrópiájával. Ha a különböző irányokban eltérő növekedési sebességeket vizsgáljuk, megállapítható, hogy a kristály nem a határoló lapokra emelhető merőlegesek irányában növekszik leggyorsabban, hanem két vagy több ilyen kristálylap közé eső élek vagy csúcsok irányában. Négyzet keresztmetszetű kristály lineáris növekedési sebessége pl. a négyzet átlói irányában nagyobb, mint a lap- vagy élnormálisok irányában. Ha a kristály rombusz keresztmetszetű, a rombusz nagyobb átmérője irányában lesz legnagyobb a kristály lineáris növekedési sebessége.

A lineáris növekedési sebességet úgy állapíthatjuk meg, hogy az olvadékot vékony üvegcsőbe tesszük, és kellő temperálás mellett az olvadékot kristálycsírával beoltva, megindítjuk a kristályosodást. A növekedés sebességét (kristályosodás terjedési sebessége az üvegcsőben) mm/időegységben adjuk meg. A *319. ábra* szerint az olvadékba beoltott három *(A, B, C)* kristálygóc közül a legkedvezőbb helyzetben a *B* kristálygóc volt. A túlhűléssel mindhárom góc növekedése megindult, a *B* és *C* gócoknál a legnagyobb lineáris növekedési sebesség iránya az olvadékot tartalmazó üvegcső fala felé irányult, míg a *B* gócé a cső tengelyébe esett. A három góc növekedése során a *B*-ből növekvő kristály „túlnőtte" először a *C*, majd az *A* gócból növekvő kristályt, és végül egymaga töltötte ki a cső keresztmetszetét, majd folytatta növekedését a cső tengelyének irányába. A *b* nyíl irányában mért növekedési sebesség a lineáris növekedési sebesség.



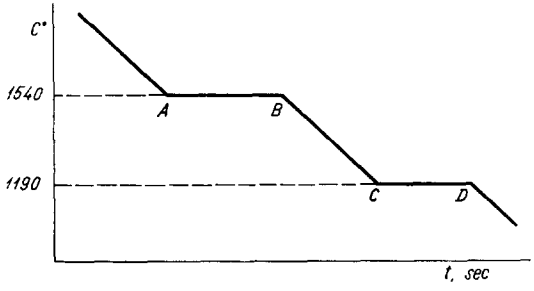
319. ábra. Kristálycsírák növekedésének vázlatos képe

A *318. ábrán* az x_2 görbe a lineáris növekedési sebességi görbe általános alakját adja meg a túlhűlés függvényében. Mint látható, a kristálycsíra növekedési sebessége a túlhűléssel kezdetben növekszik, majd maximumot elérve, kisebb-nagyobb hőmérséklet-intervallumban állandó marad, és a további túlhűléssel erősen csökken. Ugyanezen az ábrán az x_1 görbe a nefelin ($NaAlSiO_4$) prizmalapjainak növekedési sebességét ábrázolja a túlhűlés függvényében.

Az olvadékból kristályosodással megszilárduló szilárd fázis(ok) szöveti (texturális) sajátságainak meghatározásában lényeges szerepe van a kristálygóc képződési sebessége és az egyes kristálykezdemények növekedési sebessége közötti viszonynak. Ha a kristálygócok képződési gyakorisága nagyobb, mint az egyes kristálykezdemények növekedési sebessége, a végül is kialakuló szilárd fázisra a finomkristályos, *mikrokristályos* szövet lesz a jellemző, míg ha az egyes kristálykezdemények növekedési sebessége nagyobb, mint a gócok keletkezési gyakorisága, úgy a képződött szilárd fázisban nagyobb kristályok fognak dominálni, a szövet *durvakristályos* lesz.

4. FÁZISDIAGRAMOK SZERKESZTÉSE TERMIKUS ELEMZÉS ALAPJÁN

Ha csak *egyetlen komponensből* álló olvadék, pl. $CaSiO_3$-olvadék kristályosodását vizsgáljuk, úgy azt tapasztaljuk *(320. ábra)*, hogy az olvadék hőmérséklete egyenletesen csökken, majd 1540 C°-nál megkezdődik a monoklin rendszerű parawollastonit kristályosodása. A hőmérséklet állandó marad mindaddig, míg a kristályosodás be nem fejeződött (az ábrán *B* pont). Ettől a ponttól kezdve a hűlés egyenletesen halad előre egészen 1190 C°-ig (*C*), amely hőmérsékleten a monoklin parawollastonit instabilissá válik, és megindul az átalakulása az alacsonyabb hőmérsékleten stabilis triklin wollastonittá. Míg az átalakulás be nem fejeződött, a hőmérséklet ismét állandó marad, majd az átalakulás befejeződése után újra egyenletesen csökken.

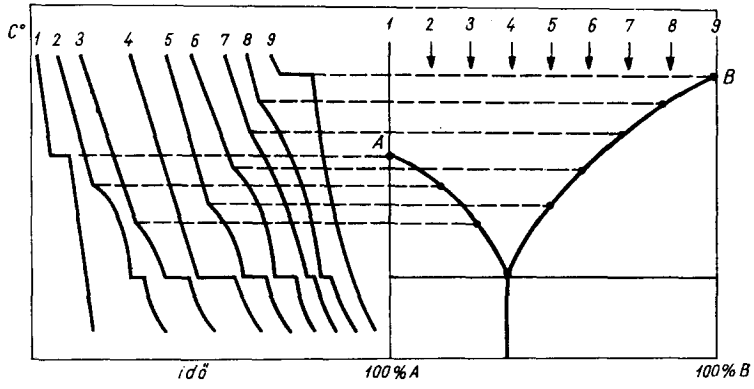


320. ábra. $CaSiO_3$-olvadék hűlési görbéje

Kétkomponensű rendszerek fázisdiagramjainak megszerkesztésére először meghatározzuk külön-külön a tiszta komponensek olvadékának lehűlési sebességét, a hőmérséklet változását az idő függvényében ábrázolva. Tiszta komponensek esetén a lehűlési görbe csak a tiszta komponens fagyáspontján mutat törést, mint azt a $CaSiO_3$ lehűlési görbéjén láttuk. A görbén itt fellépő egyenes szakasz (állandó hőmérséklet) a komponens egész mennyiségének megszilárdulásával fejeződik be. A fázisdiagramon tehát a tiszta komponens hűlési görbéin mutatkozó egyenes szakasz hőmérséklete a tiszta komponens olvadáspontjának (fagyáspontjának) felel meg.

A komponensekből ezután különböző arányú keverékeket készítünk, a keverékeket jó hőszigetelésű kemencében megolvasztjuk, és a hűlési sebességet termikus elemzéssel mindegyik keverékre külön-külön meghatározzuk: felvesszük a hűlési görbét *(321. ábra)*. Ha történetesen eutektikus rendszerről (l. 361. old.) van szó, de a vizsgált keverék a két komponenst nem eutektikus arányban tartalmazza, úgy a hűlési görbén az elegy fagyáspontján törés mutatkozik ugyan, de ebben a pontban — eltérően a tiszta komponensek hűlési görbéitől — a hőmérséklet nem marad állandó, a görbén a törési pontot nem követi egyenes szakasz. Ezen a hőmérsékleten ui. csak az egyik komponens kiválása indul meg, és folytatódik mindaddig, míg az olvadék összetétele eléri a rendszerre jellemző eutektikus összetételt. Ha ez bekövetkezett, a hűlési görbén egyenes szakasz jelentkezik, mert ezen a hőmérsékleten az olvadék egész mennyisége eutektikumként kikristályosodik. Ha az eutektikum kristályosodása befejeződött, a hőmérséklet tovább csökken. A kapott egyenes szakasz a

két komponenst különböző arányban tartalmazó keverékekre természetesen azonos hőmérsékleten, az *eutektikus hőmérsékleten* jelentkezik, ezek tehát egyenként és együttesen megadják az eutektikus hőmérsékletet. Ha viszont a görbéken először fellépő, a keverék összetételétől függően változó hőmérsékleten

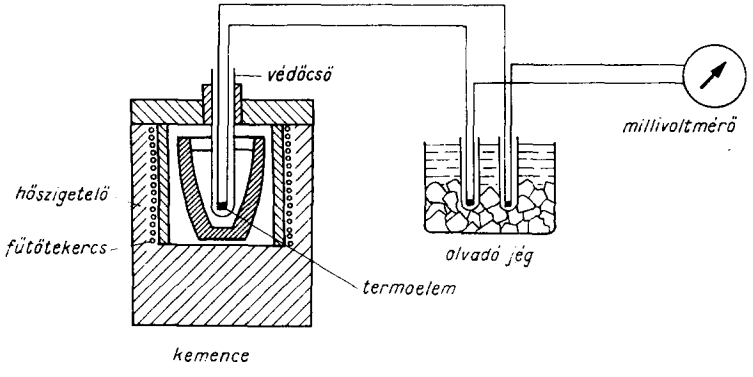


321. ábra. Kétkomponensű eutektikus rendszer fázisdiagramjának megszerkesztése a termikus elemzés adataiból

jelentkező inflexiós pontokat összekötjük, úgy a fagyáspontgörbét kapjuk, mely a fagyáspontot ábrázolja az összetétel függvényében. A mondottakat vázlatosan a *321. ábra* szemlélteti.

Lényegében hasonló módon szerkeszthetők meg termikus elemzéssel, a lehűlési görbékből *kétkomponensű, elegykristályt képező rendszerek* fázisdiagramjai is, tekintetbe véve azonban azt a tényt, hogy az elegykristályok megszilárdulása nem adott hőmérsékleten, hanem a rendszerre és ezen belül az összetételre jellemző hőmérséklet-intervallumon belül történik.

A termikus elemezés kivitelezésének legegyszerűbb módját a *322. ábra* mutatja.



322. ábra. Berendezés termikus elemzés elvégzéséhez

A tiszta komponensek, illetve a különböző arányú keverékek olvadékát a jó hőszigetelésű kemencében elhelyezett tégely tartalmazza. Az olvadékot oxidáció ellen semleges gázatmoszférával védeni kell. Az olvadékba benyúló termoelemet védőcsőbe helyezzük, hogy az olvadék esetleges korrodáló hatása ellen megvédjük. A termoelem két hidegpontját olvadó jég hőmérsékletén tartjuk. A 0 C°-on (vagy esetleg szobahőmérsékleten, de ez esetben a hőmérséklet tényleges meghatározásánál korrekciót kell alkalmaznunk a használt termoelemnek megfelelően) tartott hidegpontoktól kompenzációs vezeték vezet egy millivoltmérőhöz, illetve az adott hőelemhez tartozó, hőmérsékletre kalibrált leolvasóműszerhez. A vizsgálat oly módon történik, hogy meghatározott időközökben leolvassuk a hőmérsékletet, majd a leolvasott értékeket az idő függvényében ábrázoljuk. A termikus elemzés adatainak rögzítésére igen alkalmasak az újabban egyre inkább elterjedten alkalmazott vonalíró (egyszíníró), illetve pontíró (többszíníró) mV-, illetve hőfokregisztrálók, amelyekben a regisztrálópapír meghatározott (szabályozható) sebességgel halad, és a regisztráló műszere pedig vonallal vagy pontok egymásutánjával folyamatosan rögzíti a mért mV-, illetve hőmérséklet-értékeket. Így ezek közvetlenül megadják az idő – hőmérséklet-függvényt, a lehűlési görbét.

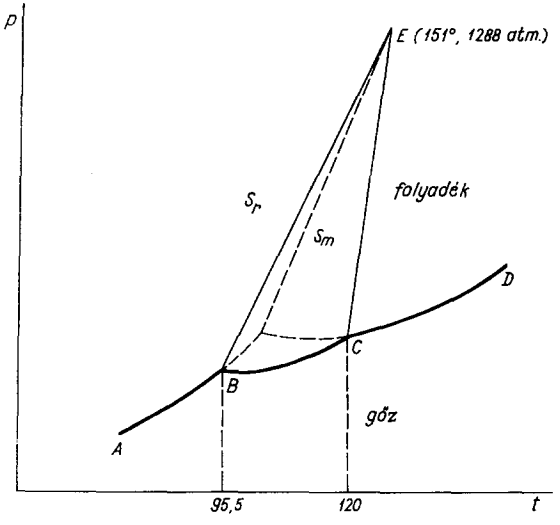
5. OLVADÉKOK KRISTÁLYOSODÁSA

EGYKOMPONENSŰ RENDSZEREK KRISTÁLYOSODÁSA

a) A kén fázisdiagramja

A kén a természetben az alacsonyabb hőfokon stabilis rombos módosulatában jelenik meg, magasabb hőmérsékleten a monoklin módosulat a stabilis. A kén enantiotrop polimorf anyag, a két módosulat között az átalakulás reverzibilis és meghatározott hőmérsékleten következik be. A rombos kén, monoklin kén (szilárd fázisok), a kéngőz, valamint a cseppfolyós fázis, a kénolvadék közötti egyensúlyi viszonyokat a *323. ábra* fázisdiagramja mutatja be.

A „rombos kén" jelzésű területen a rendszer *bivariáns*, a szabadsági fokok száma kettő, bizonyos határokon belül a hőmérséklet is, és a nyomás is új fázis fellépése nélkül változtatható. Az említett hőmérsékleti-, illetve nyomáshatárokat az *A—B—E* görbe adja meg. Hasonlóan egyfázisú, bivariáns a rendszer a *D—C—E* görbétől jobbraeső mezőben is, amelyben az olvadékfázis (cseppfolyós kén) a stabilis. A *B—C—E* pontokat összekötő görbék határolta területen belül a rendszer ugyancsak bivariáns, ebben a mezőben a monoklin kén a stabilis. Bivariáns még az *A—B—C—D* görbe alatti területen, mely a gőzfázis stabilitási területe.



323. ábra. A kén fázisdiagramja

Az *A—B*-görbe mentén két fázis van egymással egyensúlyban: a rombos kén és a kéngőz, a *B—C*-görbeszakasz folyamán a monoklin kén és a kéngőz, a *B—E*-görbe mentén a két szilárd fázis: a rombos és a monoklin kén; a *C—E*-görbe mentén a monoklin kén az olvadékkal, míg végül a *C—B*-görbe mentén az olvadék a gőzfázissal tart egyensúlyt. Mindezen görbék tehát két-két fázis egyensúlyát jelzik: a rendszer *monovariáns*.

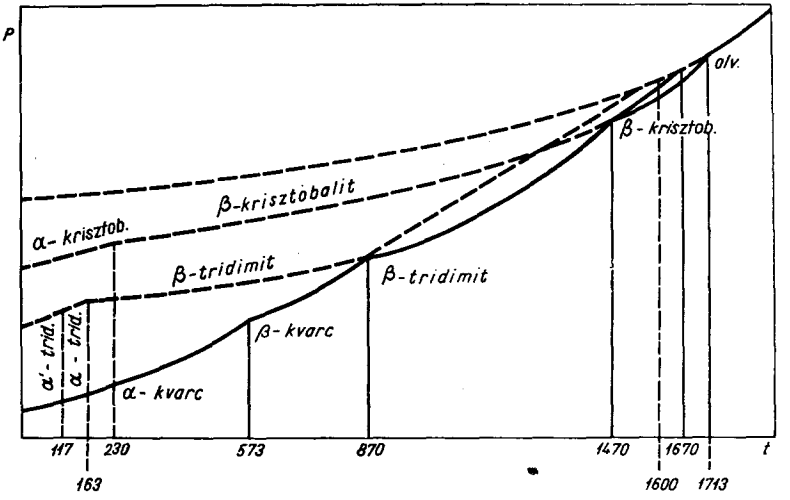
A *B* pont a két szilárd módosulat jól definiált *átváltozási pontja*, amelyben egyensúlyban van egymással a két szilárd fázis és a gőzfázis; a *C* pontban egyensúlyban van a monoklin kén, a gőzfázis és az olvadékfázis, míg az *E* pontban

a rombos kén, a monoklin kén és az olvadék. Mindezen pontok *hármaspontok*, melyekben a rendszer *nonvariáns*.

Az ábrán feltüntetett szaggatott vonalak megvalósítható metastabilis egyensúlyi állapotokat jelölnek.

b) A SiO_2-módosulatok stabilitási viszonyai

A SiO_2 kristályos polimorf módosulatainak, a kvarc — tridimit — krisztobalit rendszernek a stabilitási viszonyait a hőmérséklet és a nyomás függvényében vázlatosan a *324. ábra* mutatja.



324. ábra. SiO_2-módosulatok
a nyomás és hőmérséklet függvényében *Fenner* nyomán

A felszíni hőmérsékleti viszonyok között a trigonális trapezoéderes kvarc (α-kvarc) a stabilis, amely 573 C°-on a magasabb hőmérsékleten stabilis hexagonális trapezoéderes β-kvarcba megy át. E két módosulat között az átmenet gyors és reverzibilis. 870 C°-tól 1470 C°-ig a hexagonális (β-) tridimit a stabilis, míg 1470 C°-tól 1713 C°-ig, az olvadáspontig, a szabályos rendszerű (β-) krisztobalit jön létre. Megjegyzendő, hogy a 870 C°-on jelzett β-kvarc → β-tridimit, valamint az 1470 C°-on jelzett β-tridimit → β-krisztobalit átalakulás rendkívül lassú, így a β-kvarc hőmérséklete messze túlemelkedhet a stabilitási határokon anélkül, hogy az átalakulás bekövetkeznék, s esetleg olvadáspontjáig megmarad változatlan módosulatként.

A magasabb hőmérsékleten stabilis SiO_2-módosulatok éppen az átalakulás igen lassú volta következtében alacsonyabb hőmérsékleten is megmaradhatnak,

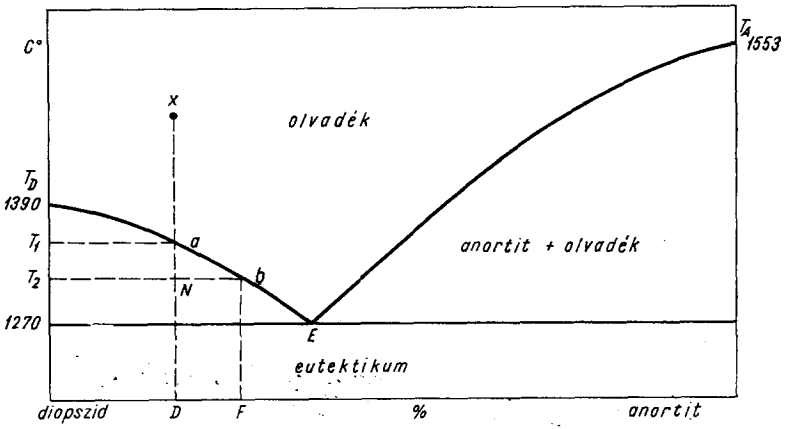
illetve túlhűtve metastabilis módosulatok jelentkezhetnek. Túlhűthető a SiO_2-olvadék is, mely ekkor üveges állapotban dermedhet meg, de túlhűlhet a β-tridimit is, és a megfelelő hőmérsékleten nem megy át β-kvarcba, hanem metastabilis α'-tridimit (117 C°-on), illetve rombos pszeudohexagonális α-tridimit (163 C°-on) képződik. Hasonló túlhűlés lehetséges a β-krisztobalitnál is, amely 220—275 C° között metastabilis, négyzetes (pszeudoszabályos) α-krisztobalittá alakul át. Az α-tridimit és az α-krisztobalit is metastabilis az alacsonyabb hőmérsékleten stabilis α-kvarchoz viszonyítva, azonban a spontán átalakulás olyan lassú, hogy a természetben megtaláljuk az előbb említett metastabilis módosulatokat is.

Újabban feltételezik (FLÖRKE, 1957), hogy igen nagy tisztaságú SiO_2-ot tartalmazó rendszerben tridimit egyáltalában nem is lép fel. Tridimit akkor képződik, ha a rácsban — akárcsak nyomnyi mennyiségben is — idegen ionok szerepelnek. Említést érdemel továbbá, hogy a SiO_2-módosulatok stabilitási viszonyait ábrázoló diagram valószínűleg kiegészítésre szorul, mert ismét csak az elmúlt évtized során (1953, 1954) néhány újabb SiO_2-módosulatot írtak le. Így Al. WEISS és Ar. WEISS említést tesznek egy SiO_2-módosulatról, melyet 1200—1400 C°-on SiO oxidációjával kaptak hosszú, rostos kristályok alakjában. Ennek a módosulatnak a szerkezeti érdekessége, hogy az SiO_4-tetraéderek két közös oxigénnel, tehát tetraéderéllel kapcsolódnak össze. Egy másik új SiO_2-módosulat a *coesit*, mely vizes szilikátoldatból 35 000 atm nyomáson, 800 C° alatt képződik, igen nagy sűrűségű (3,01), de közönséges nyomáson metastabilisan is egzisztenciaképes. Legkevésbé definiált a KEAT által leírt SiO_2-módosulat, a *keatit*, mely ugyancsak hidrotermás körülmények között, kevés alkália jelenlétében képződik. (L. II. köt. 567. o.)

KÉTKOMPONENSŰ RENDSZEREK KRISTÁLYOSODÁSA

a) A két komponens eutektikumot képez, de sem vegyületet, sem elegykristályt nem alkot egymással

A kétkomponensű eutektikus rendszerek kristályosodása, valamint fázisdiagram-típusa a diopszid ($CaMg[SiO_3]_2$) — anortit ($CaAl_2Si_2O_8$) komponenseket tartalmazó rendszer fázisdiagramján mutatható be *(325. ábra)*.



325. ábra. Diopszid—anortit-rendszer fázisdiagramja

Az abszcisszán ábrázoljuk az összetételt, az ordinátán pedig a hőmérsékletet. T_D (1390 C°) a tiszta diopszid olvadáspontja (fagyáspontja), T_A (1550 C°) a tiszta anortit fagyáspontja. A T_DE görbe megadja az olvadék összetételét, mely a különböző hőmérsékleteken egyensúlyban van a diopsziddal, míg a T_AE görbe megadja minden hőmérsékletre az anortittal egyensúlyban levő olvadék összetételét. (Az ábrázolt esetben a nyomást 1 atm-nak vettük.)

A tiszta komponensek fagyáspontját a másik komponens hozzáelegyedése csökkenti. Ha a diopszidhoz egyre több anortitot adunk, a diopszid fagyáspontja folyton csökken. Az összetétel függvényében csökkenő fagyáspontok adják meg az ábrán feltüntetett T_DE görbét. Hasonló a helyzet, ha tiszta anortitolvadékhoz keverünk növekvő mennyiségben diopszidot. Az összetétel függvényében észlelt fagyáspontok ez esetben a T_AE görbét adják. A két fagyáspontgörbe egymást E pontban, az *eutektikus pont*ban metszi. A diopszid—anortit-rendszerben az *eutektikus hőmérséklet* 1270 C°, amely állandó hőmérsékleten a maradék olvadék az adott rendszerre jellemző *eutektikus összetétel*lel (jelen esetben 42% anortit + 58% diopszid) szilárdul meg. Az eutektikus pontban az olvadék megszilárdulása során a hőmérséklet már állandó marad, mert az előrehaladó kristályosodással az olvadéknak csak a mennyisége csökken, de össze-

tétele nem változik, mivel ez már az eutektikus pont elérésekor megfelelt a rendszerre jellemző eutektikus összetételnek.

Ha tehát kiindulunk egy X pontnak megfelelő összetételű olvadékból (80% diopszid + 20% anortit), úgy lassú hőelvonás mellett mindaddig nem történik semmi, míg az olvadék hőmérséklete el nem éri a fagyáspontgörbén az adott X összetételhez tartozó hőmérsékletet, 1350 C°-ot. Minthogy az X összetételű olvadékban az E eutektikus összetételhez viszonyítva diopszid van feleslegben, a jelzett hőmérsékleten diopszidkristályok válnak ki az olvadékból, ezzel viszont az olvadék anortitban gazdagabb lesz. Az olvadék egyensúlyban van a kivált diopszidkristályokkal, az olvadék összetétele a csökkenő hőmérséklettel a T_DE görbe mentén változik. Ugyanez a helyzet akkor is, ha anortitban gazdag olvadékból indulunk ki. A kristályosodás most anortitkristályok kiválásával indul meg, és az olvadék egyensúlyban van a kivált anortitkristályokkal. Az olvadék összetétele a csökkenő hőmérséklettel a T_AE görbe mentén változik.

Az olvadék összetételétől függően akár diopszid-, akár anortitkristályok kiválásával kezdődött a kristályosodás, végül is, amint a hőmérséklet csökkenésével változó olvadék összetétele eléri az eutektikus összetételt, az eutektikus hőmérsékleten az olvadék állandó összetétellel, eutektikumként szilárdul meg.

A fagyáspontgörbe felett csak olvadék van; a fagyáspontgörbék mentén a diopszid-, illetve a másik oldalon az anortitkristályok vannak egyensúlyban az olvadékkal, míg az eutektikus pontban három fázis, éspedig az eutektikum (mely két fázisnak számít, kétkomponensű rendszerről lévén szó), valamint az E összetételű olvadék tart egyensúlyt.

A szilikátkémiában általában figyelmen kívül hagyható a gázfázis, minthogy a szilikátok gőznyomása a szokásos kísérleti körülmények között elhanyagolhatóan kicsi. Az ilyen, lényegében csak szilárd és folyékony fázisokból álló „kondenzált'' rendszereknél alacsony nyomáson a nyomás befolyása is csekély. Továbbá, általában atmoszferikus nyomáson szokás a vizsgálatokat is végezni, ennek következtében a szabadsági fokok száma eggyel csökken, és így a fázistörvény az alábbi formában is írható:

$$F + Sz = K + 1.$$

Ilyen értelemben tehát az eutektikus pontban a rendszer nonvariáns, míg a T_DE- és a T_AE-görbék mentén monovariáns egyensúly áll fenn, végül e görbék fölött a rendszer egyfázisú (olvadék), az egyensúly bivariáns.

A fázisdiagram azonban nemcsak a kristályos fázisok kiválási sorrendjét adja meg az olvadék lehűlése folyamán, hanem abból bármely tetszőleges hőmérsékleten meghatározhatjuk a szilárd fázis és az olvadék mennyiségi viszonyait. Ezenkívül pedig bármely hőmérsékleten egyszerűen a diagram alapján megadható az adott hőmérsékleten létező szilárd fázis, ill. olvadék összetétele is.

E kérdéseket a *325. ábrán* feltüntetett fázisdiagramból az emelőszabály alkalmazásával az alábbi megfontolás alapján oldhatjuk meg.

Az X (az abszcisszán D összetételű) olvadék kristályosodása T_1 hőmérsékleten a pontban kezdődik meg diopszidkristályok kiválásával. Így az olvadék gazdagabb lesz

anortitban, az olvadék összetétele a hőmérséklet-csökkenés során a fagyáspontgörbén a *b* pont felé halad (a megfelelő összetétel az abszcisszán *F*). A T_2 hőmérsékleten tehát a rendszer (bruttó összetétele *D*) diopszidkristályokból és *F* összetételű olvadékból áll.

Tegyük fel, hogy a kiindulási, *D* összetételű olvadék *u* gramm volt, és jelöljük a T_2 hőmérsékleten a diopszid (Di) kristályok mennyiségét *x*-szel, úgy ezen a hőmérsékleten az olvadék mennyisége $u-x$ gramm lesz. Az anortit (An) koncentrációja a T_1 hőmérsékleten (*a* pontban) éppen megdermedni kezdő olvadékban $\overline{DiD}$ % (a példán 20%), míg a T_2 hőmérsékleten (*b* pontban) a maradékolvadékban $\overline{DiF}$ %. Az anortitkomponens mennyisége egy T_1 hőfokon kristályosodni kezdő olvadékban

$$\frac{u\cdot\overline{DiD}}{100}\ \text{g}, \tag{1}$$

míg a T_2 hőmérsékleten létező maradékolvadékban

$$\frac{(u-x)\cdot\overline{DiF}}{100}\ \text{g}. \tag{2}$$

Minthogy a T_2 hőmérsékleten az anortit mennyisége a maradékolvadékban ugyanaz, mint a kiindulási olvadékban volt (eddig ugyanis még csak diopszid vált ki, de anortit nem), a két fenti kifejezés egymással egyenlő, azaz

$$\frac{u\cdot\overline{DiD}}{100}=\frac{(u-x)\cdot\overline{DiF}}{100}. \tag{3}$$

Ebből

$$x\cdot\overline{DiF}=u\cdot\overline{DiF}-u\cdot\overline{DiD}=u\,(\overline{DiF}-\overline{DiD})=u\cdot\overline{DF},$$

vagy

$$\frac{u}{x}=\frac{\overline{DiF}}{\overline{DF}}; \tag{4}$$

továbbá

$$u-x=\frac{u\cdot\overline{DiD}}{\overline{DiF}}. \tag{5}$$

Ha most az (5) egyenlet mindkét oldalát *x*-szel osztjuk, és a jobb oldalon így kapott u/x helyébe a $\overline{DiF}/\overline{DF}$ értéket helyettesítjük be, a (6) kifejezéshez jutunk:

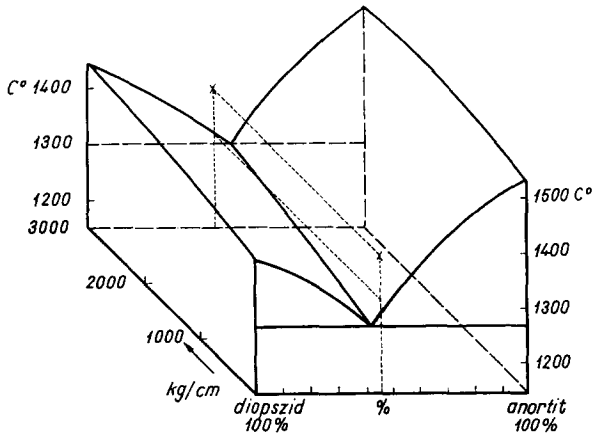
$$\frac{u-x}{x}=\frac{\overline{DiD}}{\overline{DF}}; \tag{6}$$

vagyis az önkényesen választott T_2 hőmérsékleten az olvadékfázis $(u-x)$ és a kivált kristályos fázis (itt diopszid) mennyisége (x) közötti viszonyt a tiszta diopszidkomponens és a kiindulási olvadékösszetétel közötti szakasznak ($\overline{DiD}$ az abszcisszán, ill. $\overline{T_2N}$ a T_2 hőmérsékleten) a kiindulási olvadékösszetétel és a maradék olvadékfázis összetétele *(b)* közötti szakaszhoz ($\overline{DF}$ az abszcisszán, ill. $\overline{Nb}$ a T_2 hőmérsékleten) való aránya adja meg.

Említettük, hogy különösen szilikátolvadékoknál túlhűlés léphet fel. Ebben az esetben pl. az *X* összetételű olvadékból *a* pontban nem indul meg a diopszidkristályok kiválása, hanem a hőmérséklet a kristályosodás megindulása nélkül tovább csökken, míg bizonyos mértékű túlhűlés esetén az olvadék diopszidra túltelített lesz, és a kelleténél alacsonyabb hőmérsékleten megindul a kristályosodás. A kristályosodáskor felszabaduló hő azonban növeli a hőmérsékletet, mely eléri a fagyáspontgörbe által megadott értéket, majd ettől kezdve a hőmérséklet csökkenése mellett szabályosan tovább folyhat a kristályosodás.

Ha a koncentráción és a hőmérsékleten kívül a nyomást is figyelembe vesszük, a viszonyokat térbeli diagramon ábrázolhatjuk *(326. ábra)*.

Az eutektikus pont a térdiagramon egy vonalat ad, a fagyáspontgörbék helyett pedig enyhén domborodó fagyáspontfelületek láthatók. A nyomás növekedésével egyrészt emelkedik az eutektikus hőmérséklet, másrészt eltolódik az eutektikus összetétel is, azon komponens irányába, amelynek olvadáspontja a nyomás növekedésével kisebb mértékben növekszik.



326. ábra. Diopszid—anortit-rendszer $p - t - c$-diagramja

Az olvadáspontnak a változása a nyomással a *Clausius—Clapeyron*-egyenletből számítható ki. Ha p a nyomás, T_0 az olvadáspont, Q_0 a moláris olvadáshő, $V_{olv.}$, ill. V_{sz} pedig az olvadék, ill. a szilárd kristályos fázis móltérfogata, akkor

$$\frac{dT_0}{dp} = \frac{T_0 (V_{olv.} - V_{sz})}{Q_0}.$$

Általánosságban növekvő nyomással a térfogatnövekedéssel járó változások egyensúlya magasabb hőmérséklet felé, míg a térfogatcsökkenéssel járó változások egyensúlya az alacsonyabb hőmérséklet felé tolódik el. Szilikátrendszerek esetén az olvadék térfogata nagyobb, mint a szilárd fázisé, így a nyomás növekedésével az olvadáspont emelkedik.

A diopszid esetében az olvadáspont emelkedése minden 1000 kg/cm² nyomásnövekedésre 19 C°, míg az anortitnál az emelkedés ugyanezen nyomásváltozásra csak 4 C°. Az előbbiek szerint tehát a nyomás növekedésével az eutektikus összetétel az anortit felé tolódik el.

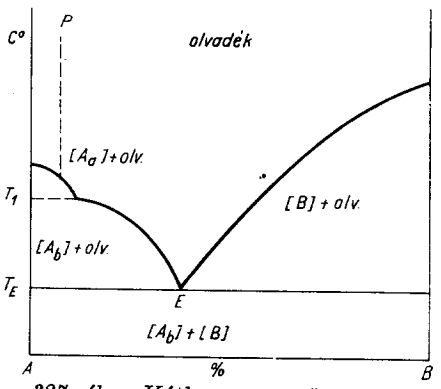
Ha a diopszid—anortit-rendszer p—t—c-diagramját nézzük 1 atm nyomáson (a térdiagram előterében), valamint nagy nyomáson, a diagram hátoldalán, az eutektikus vonal ferde lefutása világosan megmutatja, hogy ugyanazon összetételű olvadékból nagy nyomáson az egyik komponens (a rajzon ábrázolt viszonyok között a diopszid), míg atmoszféranyomáson a másik komponens (anortit)

kristályosodik. Ez más szóval annyit jelent, hogy mélységben, tehát nagy nyomáson megmerevedett kőzet másfajta idiomorf zárványokat (elsőként kivált komponenseket) tartalmazhat, mint egy ugyanolyan olvadékból, de felszínen vagy felszínközelben, tehát kis nyomáson megszilárdult kőzet.

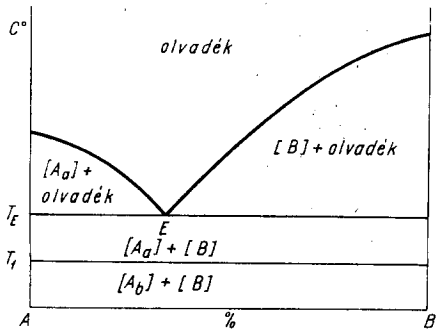
Tegyük fel, hogy az olvadék nagy nyomáson kezd hűlni, mígnem a térdiagram hátoldalán levő X pontnak megfelelő összetételű olvadékból diopszidkristályok kiválása indul meg. Ha most a nyomás — konstans hőmérsékleten — hirtelen lecsökken (s ez a helyzet a természetben is elképzelhető egy, viszonylag rövid idő alatt a felszínre hatoló nagyobb lávatömegnél), úgy a diagramon a szaggatott vonal mentén haladva a nagyobb nyomású hátoldaltól az alacsony nyomást jelentő előrész felé, jól látható, hogy ez a vonal a nyomás csökkenésével átdöfi a fagyáspontfelületet. Ez viszont annyit jelent, hogy a nagyobb nyomáson kivált diopszidkristályok a nyomás csökkenésével feloldódnak (bár a hőmérséklet nem csökkent), hiszen az olvadáspont-felület felett csak olvadékfázis lehet jelen. Az is megállapítható, hogy a térdiagram előterében levő fázisdiagramon ez a vonal az eutektikus pont jobb oldalára, azaz az anortitoldalra esik. Így, ha most már alacsony nyomáson csökken a hőmérséklet, anortit kiválása következik be, bár az olvadék összetétele ugyanaz, mint nagy nyomáson volt. Bár a természetben a viszonyok távolról sem ilyen egyszerűek, a nyomásváltozás szerepének szemléltetésére ez az egyszerű modell is elegendő.

b) A két komponens eutektikumot képez, a komponenseknek polimorf módosulatai vannak

Tegyük fel, hogy az A komponens dimorf, az átalakulási hőmérséklet T_1, amely az E eutektikus hőmérséklet fölé esik. A magasabb hőmérsékleten stabilis módosulat A_a, az alacsonyabb hőmérsékleten stabilis módosulat A_b. A B komponens nem polimorf. A viszonyokat vázlatosan a *327. ábra* mutatja.



327. ábra. Kétkomponensű rendszer eutektikummal és módosulatváltozással az eutektikus pont feletti hőmérsékleten



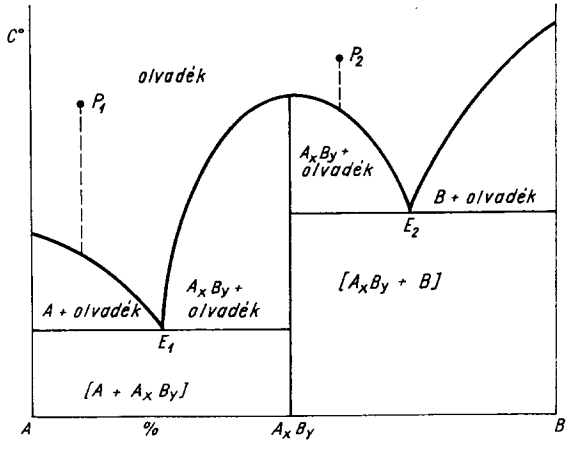
328. ábra. Kétkomponensű rendszer eutektikummal és módosulatváltozással az eutektikus pont alatti hőmérsékleten

Ilyen esetben az átváltozás hőmérsékletén a görbén rendszerint egy inflexiós pont észlelhető. Legyen az olvadék összetétele P. A fagyáspontgörbe által megadott hőmérsékleten megindul az A komponens A_a módosulatának kiválása. A hőmérséklet az átváltozási pont hőmérsékletére (T_1) csökken, a fagyáspontgörbén törés mutatkozik, mivel ebben a pontban végbemegy az A_a módosulat átalakulása az A_b módosulatba, és mindkét módosulat fagyáspontgörbéjének más a lefutása. A T_1 hőmérséklet alatt már az A_b módosulat a stabilis, ennek kiválása folytatódik, míg az olvadék a csökkenő hőmérséklettel eléri az eutektikus összetételt, és ekkor a maradék olvadék állandó összetétellel mint $A_b + B$ kristályok eutektikuma szilárdul meg.

Ha történetesen az A komponens két módosulata közötti átváltozási pont az eutektikus hőmérséklet alatt van, akkor a kristályosodás úgy folyik le, mint az egyszerű eutektikus rendszereknél általában *(328. ábra)*. Ilyenkor az eutektikumot az A_a módosulata és a B kristályok alkotják, majd ha a hőmérséklet csökken és eléri az eutektikus hőmérsékletnél alacsonyabb T_1 hőmérsékletet, az átalakulás szilárd fázisban játszódik le, s közönséges hőmérsékleten az eutektikum végül is $A_b + B$ kristályokból fog állni.

c) Kétkomponensű rendszer kongruens olvadáspontú vegyületképzéssel

Ha az A és B komponens egymással az A_xB_y vegyületet képezi, úgy a fagyáspontgörbén a vegyület olvadáspontjának megfelelően maximum lép fel, pontosabban: ahány vegyület képződik az A és B komponensekből, annyi maximum lép fel. A tiszta komponensek és a vegyület(ek) olvadáspontja között eutektikus pont is van, amint az a *329. ábrán* is látható.



329. ábra. Kétkomponensű rendszer kongruens olvadáspontú vegyülettel

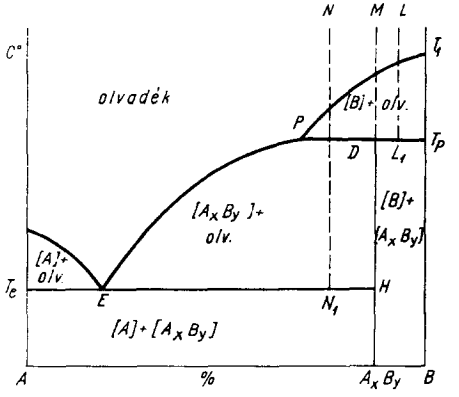
A fázisdiagram olyan, mintha két egyszerű eutektikus rendszer diagramjából illesztettük volna össze: az A — A_xB_y komponensekből és az A_xB_y — B komponensekből álló rendszerből. Ha az olvadék összetétele a P_1 pontnak megfelelő, a hőmérséklet csökkenésével a fagyáspontgörbe által megadott hőmérsékleten megindul az A komponens kiválása, mivel az $A + A_xB_y$ kristályokból álló eutektikum összetételéhez képest az olvadékban A fölöslegben volt. Ha viszont az olvadék összetétele a P_2 pont-

nak felel meg, akkor a kristályosodás az A_xB_y vegyület kiválásával indul meg, s az eutektikumot a $A_xB_y + B$ kristályok fogják alkotni.

d) Kétkomponensű rendszer inkongruens olvadáspontú vegyületképzéssel

Az olyan rendszerek kristályosodását, amelyekben inkongruens olvadáspontú vegyület keletkezik — melynek olvadáspontja az eutektikus pont fölött van —, általánosságban a *330. ábra* szemlélteti.

Az A és B komponensekből képződő A_xB_y vegyület hevítve bizonyos hőmérsékleten (T_p) olvadékfázisra és B kristályokra disszociál. A kristályosodás legsajátosabb vonásait sorra az L, M, N összetételű olvadék viselkedésének vizsgálata tárja fel. A T_p hőmérséklet fölött, a $\overline{T_1P}$ görbe mentén a kristályosodás egyaránt a B komponens kristályosodásával indul, és az olvadék összetétele eközben a $\overline{T_1P}$ mentén a P felé változik. Amint a hőmérséklet elérte a nonvarians P pontnak megfelelő T_p hőmérsékletet, az eddig kivált B kristályok beolvadnak a P összetételű olvadékba, és egyidejűleg A_xB_y kristályok válnak ki. A nonvarians P pontban a hőmérséklet konstans marad, míg egy fázis el nem tűnik.



330. ábra. Kétkomponensű rendszer inkongruens olvadáspontú vegyülettel, melynek olvadáspontja az eutektikus pont fölé esik

Az ábrán jól kivehető, hogy az L összetételben több a B komponens, mint amennyit az A_xB_y vegyület tartalmaz, így L összetételű olvadék esetében a kivált B komponens nem reagál teljes mennyiségében az olvadékkal (annak A komponensével A_xB_y vegyületet képezve), hanem a kiváló A_xB_y vegyület kristályai mellett B kristályai is keletkeznek.

A_xB_y és B kristályok mennyiségi aránya a fázisdiagram alapján ugyancsak az emelőszabály alapján határozható meg:

$$\frac{\text{szilárd } A_xB_y \text{ kristályok mennyisége}}{\text{szilárd } B \text{ kristályok mennyisége}} = \frac{\overline{L_1T_p}}{\overline{DL_1}}.$$

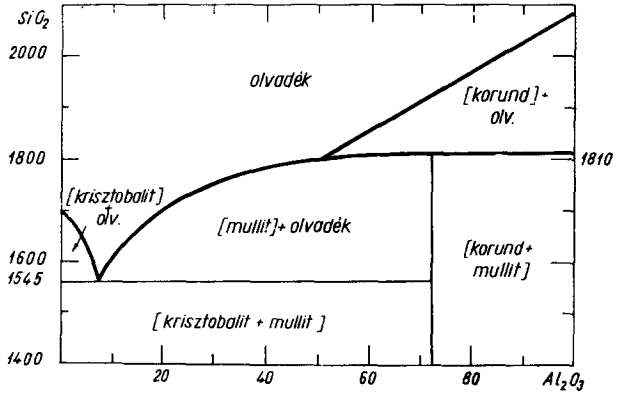
Ha a kiindulási olvadék összetétele M volt, jól látható, hogy ez az összetétel pontosan megfelel az A_xB_y összetételének, a B kristályok kiválása után az olvadék pontosan annyi A komponenst tartalmaz, amivel a beolvadó B kristályok reagálva az A_xB_y kristályos fázist létrehozzák.

Ha viszont az olvadék eredeti összetétele N pontnak felelt meg, úgy az olvadékban több A komponens szerepel, mint amennyi a vegyület képzéséhez szükséges, így az olvadékban a B kristályos fázis beolvadása és az A_xB_y vegyület kiválása után is még A komponens van fölöslegben. Ez esetben a PE görbe mentén az A_xB_y kristályok válnak ki a T_e eutektikus hőmérsékletig, ahol az $A + A_xB_y$ kristályok eutektikumot képeznek.

A két szilárd fázis aránya az eutektikus pont alatt ismét az előbbi módon számítható ki:

$$\frac{A_xB_y \text{ kristályos fázis mennyisége}}{\text{„}A\text{” kristályos fázis mennyisége}} = \frac{\overline{T_eN_1}}{\overline{N_1H}}$$

A fenti típuspélda nyomán értelmezhető a SiO_2—Al_2O_3 komponensekből álló rendszer fázisdiagramja, amikor is a mullit ($3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$) 1810 C°-on korundra ($\alpha$ - Al_2O_3) és olvadékra disszociál *(331. ábra)*.



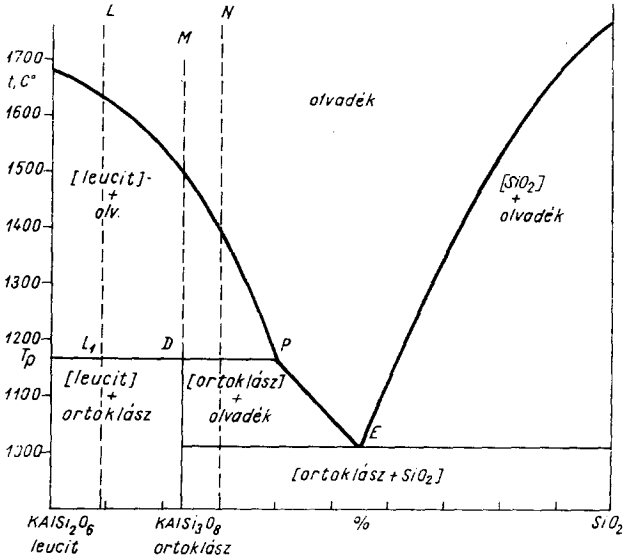
331. ábra. SiO_2—Al_2O_3-rendszer fázisdiagramja

Az inkongruens olvadáspontú vegyületek kristályosodására ugyancsak jó példa a SiO_2—$KAlSi_2O_6$-rendszer fázisdiagramja *(332. ábra)*. Inkongruens olvadáspontú vegyület az ortoklász ($KAlSi_3O_8$), amely 1170 C°-on leucitra és olvadékra disszociál:

$$KAlSi_3O_8 \overset{1170°}{\rightleftharpoons} KAlSi_2O_6 + \text{olvadék } (SiO_2).$$

Ha az olvadék összetétele az N pontnak megfelelő, vagyis az ortoklász és az ortoklász + SiO_2 eutektikum összetétele közé esik, akkor az olvadékból a hőmérséklet csökkenésével először leucitkristályok válnak ki, majd ha a hőmérséklet 1170 C°-ra, az ortoklász inkongruens olvadáspontjára csökkent, a leucitkristályok reagálnak a P összetételű olvadékkal. Ettől a ponttól ortoklász válik ki, majd az eutektikumot ortoklász + SiO_2 (krisztobalit) képezi. Ha a kiindulási olvadék összetétele L pontnak megfelelő, vagyis a leucit és az ortoklász össze-

tétele közé esik, egyrészt nem kerülhet sor krisztobalit képződésére, mivel az olvadékban rendelkezésre álló SiO_2 mennyisége a leucit + SiO_2 ⟶ ortoklász folyamat során teljes egészében felhasználódik, de a kristályosodás kezdetén



332. ábra. Leucit — SiO_2-rendszer fázisdiagramja

kivált leucit sem tud teljes egészében ortoklásszá alakulni az olvadékkal reagálva, mert ehhez nem áll elegendő SiO_2 rendelkezésre az olvadékban. Ez esetben egymás mellett szerepel kristályos fázisban a leucit és az ortoklász. A fázisdiagramról az is megállapítható, hogy leucit és krisztobalit egymás mellett nem lehet jelen, mert a leucit átalakulása a SiO_2-olvadékkal reagálva ortoklásszá, ennek inkongruens olvadáspontján mindaddig folytatódik, míg SiO_2-felesleg esetén a leucit teljes mennyisége el nem fogy, illetve míg leucitfelesleg esetén a SiO_2 teljes mennyisége fel nem használódik.

Az eddig tárgyalt fázisdiagram-típusok lényegében két főtípust reprezentáltak: az egyik esetben a két komponens tökéletesen elegyedett olvadékban, de szilárd fázisban nem (eutektikus rendszerek), a másik esetben a komponensek tökéletesen elegyedtek olvadékállapotban, szilárd fázisban pedig vegyületet képeztek.

A következőkben vizsgáljuk meg olyan rendszerek fázisdiagram-típusait — egy-két konkrét példán bemutatva — amikor a két komponens olvadékban is, és szilárd fázisban is (ez utóbbiban korlátozottan vagy tökéletesen) elegyedik egymással.

e) Kétkomponensű rendszerek kristályosodása elegykristály-képződéssel

Az előzőkben tárgyalt egyszerű eutektikus rendszerek fázisdiagramjain tett megállapításoktól elegykristályképzés esetén bizonyos lényeges eltérések mutatkoznak.

a) Ha a két komponens egymással elegykristályt alkot, az olvadék hűlésekor nemcsak az egyik tiszta komponens kiválása indul meg, hanem változó összetételű szilárd fázis, elegykristály válik ki.

b) Az elegykristály egy fázisnak számít, benne az egyes komponensek fizikai határfelülettel nem különíthetők el, s minthogy legfeljebb olvadék + elegykristály + telített gőz, azaz három fázis lehet egyensúlyban, a rendszernek nincsen nonvarians pontja.

c) Fagyáspont és olvadáspont nem azonos. A fagyáspontot az olvadék összetételének függvényében ábrázolva a *likviduszgörbét*, az olvadáspontot a kristályos fázis összetételének függvényében ábrázolva a *szoliduszgörbét* kapjuk. Az előbbi fölött csak olvadék, az utóbbi alatt csak szilárd fázis, a kettő között olvadék + szilárd fázis van jelen. Elegykristályok megolvadása, illetve olvadékból történő kiválása a rendszertől, ezen belül az összetételtől függő hőmérséklet-intervallumon belül játszódik le.

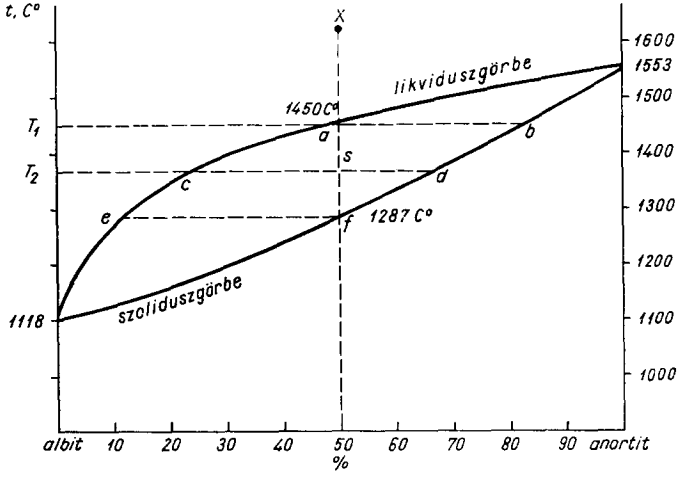
d) Elegykristály és vele egyensúlyban levő olvadék összetétele nem azonos. Az olvadékból kiváló elegykristály a magasabb fagyáspontú komponensből tartalmaz többet, míg egy elegykristály megolvadása során keletkező olvadékban az alacsonyabb olvadáspontú komponensből van több, mint a még szilárd fázisban.

α) HÉZAGMENTES ELEGYKRISTÁLY-KÉPZŐDÉS

Hézagmentes elegykristályt képező kétkomponensű rendszer fázisdiagramja legcélszerűbben az albit—anortit-rendszer fázisdiagramján mutatható be *(333. ábra)*.

A tiszta albit olvadáspontja 1118 C°, a tiszta anortité 1553 C°. A fázisdiagram szerint az 50% albit — 50% anortit összetételű szilárd fázis (elegykristály) olvadása 1287 C°-on (*f*) indul meg, s az először keletkező olvadék összetételét az *e* pont abszcisszája adja meg. Látható, hogy az olvadékban több az alacsonyabb olvadáspontú komponens, mint a szilárd fázisban. A hőmérséklet további növekedése során az olvadék összetétele $\overrightarrow{[e—c—a]}$ és a szilárd fázis összetétele $\overrightarrow{[f—d—b]}$ is folytonosan változik. Mire a szilárd fázis a *b* pontnak megfelelő összetételű lesz, az olvadék összetétele az *a* pontnak felel meg, azaz az olvadék eléri a kiindulási szilárd fázis 50—50%-os összetételét, és az elegykristály megolvadása 1450 C°-on befejeződik. Az 50—50% összetételű albit—anortit-elegykristály megolvadási intervalluma tehát 1287 C° és 1450 C° között van.

Ha most a hűlési folyamat során bekövetkező változást kívánjuk követni és 50—50% összetételű olvadékból indulunk ki, azt tapasztaljuk, hogy a hőelvonás során az első szilárd fázis kiválása a likviduszgörbén az *a* pontban, 1450 C°-on indul meg, és a kivált elegykristály összetételét a szoliduszgörbén a *b* pont abszcisszája adja meg. Az első szilárd fázis többet tartalmaz a magasabb fagyáspontú komponensből, az anortitból, így a maradék olvadék albitban relatíve gazdagabb lesz, összetétele a likviduszgörbe mentén az $a \rightarrow c \rightarrow e$ irányban változik. Ugyanakkor folyamatos oldódás és rekrisztallizáció révén



333. ábra $NaAlSi_3O_8$ (albit) — $CaAl_2Si_2O_8$ (anortit) rendszer fázisdiagramja

állandóan változik a kivált szilárd fázis összetétele is. Ez a változás a szoliduszgörbe mentén követhető, a $b \rightarrow d \rightarrow f$ irányban. Amint az olvadék összetétele 1287 C°-on eléri a *c* pontnak megfelelő összetételt, *f* összetételű elegykristállyal lesz egyensúlyban, amely összetétel viszont a kiindulási olvadék összetételének felel meg; az olvadék eltűnik, és csak egy egységes összetételű elegykristályfázis lesz jelen.

A kristályosodás bármely fokán ismét az emelőszabály alkalmazásával megadha tó a egymással egyensúlyban levő olvadékfázis és elegykristályfázis mennyiségének aránya. Az ábráról így közvetlenül felírható, hogy

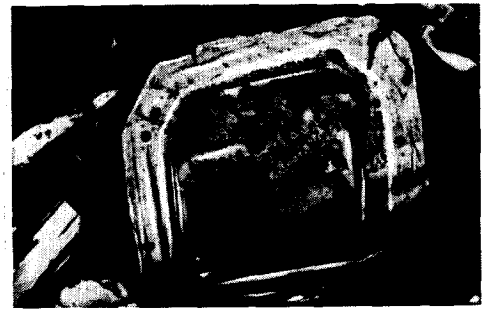
$$\frac{c \text{ olvadék mennyisége}}{d \text{ elegykristály mennyisége}} = \frac{\overline{ds}}{\overline{sc}}$$

Az albit—anortit-rendszer kristályosodását a fentiekben csupán nagy vonalakban vázoltuk fel. A kristályosodás lefolyásának módját tekintve három szélsőséges esetet különböztethetünk meg, amelyeknek különösen ásványképződési folyamatokban van jelentőségük.

a) Ha a kivált kristályok az olvadékban szuszpendálva maradnak, és *a hőelvonás, az olvadék hűlése igen lassú* folyamat, úgy az olvadék és a szilárd fázis

között tökéletes egyensúly alakul ki, az elegykristály egész tömegében egységes összetételű lesz. A kristályosodás végterméke egy, a kiindulási olvadékkal egyező összetételű, homogén kristályos fázis: elegykristály. Az albit—anortit-rendszer kristályosodásáról előzőleg mondottak ezt az ideális esetet mutatták be.

b) Ha az olvadék hűlése viszonylag gyors folyamat, vagy az olvadék viszkozitása jelentősebb, és ezért az iondiffúzió, aminek révén a szilárd fázisban előálló koncentráció-különbségek kiegyenlítődhetnének, gátolt, a kivált elegykristályoknak csak a felülete, de nem egész tömege lesz egyensúlyban az olvadékkal. Minthogy az előrehaladó hűléssel folytonosan változik az olvadék összetétele, a vele egyensúlyban levő (ugyancsak változó összetételű) elegykristály is változó összetételű rétegekből fog felépülni, *zónás elegykristály* képződik. A zónás elegykristály magja tartalmaz legtöbbet a magasabb olvadáspontú komponensből (anortitban gazdagabb lesz), míg kifelé az egymásra következő zónák mind gazdagabbak lesznek az alacsonyabb olvadáspontú komponensben, albitban. A zónás felépítés az egyes zónák anyagának eltérő optikai sajátságai következtében vékonycsiszolatban jól észlelhető *(334. ábra).*



334. ábra.
Zónás plagioklász mikroszkópi képe

Az albit—anortit-rendszer kristályosodásának ideális esetét tárgyalva említettük, hogy ha a kiindulási olvadék összetétele 50% Ab + 50% An volt, a végül képződő szilárd fázis, az elegykristály összetétele ugyanez lesz. Ha azonban az olvadékból kiváló kristályos fázis folytonosan elkülönül az olvadéktól, a szilárd fázisban mindig több lévén a magasabb olvadáspontú komponens, mint az olvadékban volt, az olvadék összetétele egyre közelebb kerül az albit összetételéhez, sőt az ilyen jellegű *frakcionált kristályosodás* végterméke a tiszta albit lehet. Ilyen esetben a *333. ábra b* pontjának összetételétől a tiszta albitig változó összetételű elegykristályok sorozata képződhet.

A plagioklászsor tagjai:

albit	0—10% anortit
oligoklász	10—30
andezin	30—50
labradorit	50—70
bytownit	70—90
anortit	90—100

Az albit—anortit-rendszer kristályosodását ábrázoló fázisdiagram alkalmazási lehetőségére még csupán egy példát említünk.

Tegyük fel, hogy 50% albittartalmú plagioklászolvadékhoz, amely 1450 C°-on éppen elérte a likviduszgörbét, azonos hőmérsékletű, 10% albittartalmú plagioklászkristályt adunk. A mondott hőmérsékleten azonban a fázisdiagram szerint 20% albittartalmú kristály állhat az olvadékkal egyensúlyban, azaz a hozzáadott 10% albittartalmú elegykristály magasabb hőmérsékletű, korábbi kiválás termékének felelne meg. Igy az olvadékhoz adott elegykristálynak át kell alakulnia 20% albittartalmú elegykristállyá, hogy olvadék és elegykristály között az egyensúly helyreálljon, azaz az elegykristály reagálni fog az olvadékkal.

Ha viszont az előbb említett olvadékhoz egy 80% albittartalmú elegykristályt adunk, úgy ez 1450 C°-on a fázisdiagram tanúsága szerint nem létezhet szilárd fázisként, így az elegykristály megolvad, és az olvadék gazdagabb lesz albitban.

A fenti példát általánosítva: olyan kőzetzárványok, amelyek korábbi kiválásnak feleltek meg, reagálhatnak az olvadékkal anélkül, hogy a kristályosodás további sorrendjét lényegesen megváltoztatnák, viszont későbbi kiválás termékének tekinthető kőzetzárványok beolvadnak, s ezzel a beolvasztó olvadék összetétele, s egyben a megváltozott összetételű olvadékból kiváló szilárd kristályos fázis összetétele is eltolódik egy későbbi kiválásra jellemző összetétel felé.

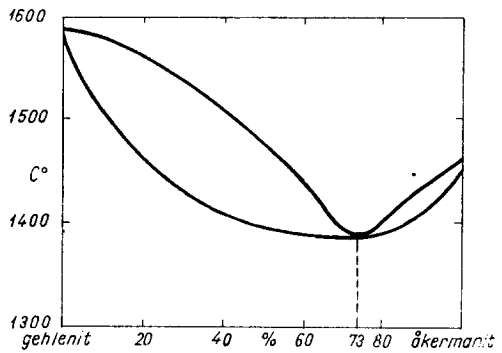
β) ELEGYKRISTÁLY-KÉPZŐDÉS MINIMUM-, ILL. MAXIMUMPONTTAL

Az albit—anortit-rendszerben a fagyáspontgörbe és az olvadáspontgörbe szélsőérték nélkül kötötte össze a két komponens olvadáspontját.

Ismerünk viszont olyan kétkomponensű rendszereket, amelyekben a két komponens között elegykristály-képződés bekövetkezik ugyan, de a likvidusz- és a szoliduszgörbén minimum (vagy adott esetekben maximum) van, amely pontban a fagyáspontgörbe és az olvadáspontgörbe egybeesik. Ezen a hőmérsékleten két fázis van egymással egyensúlyban azonos összetétellel: egy olvadék és egy szilárd fázis (elegykristály).

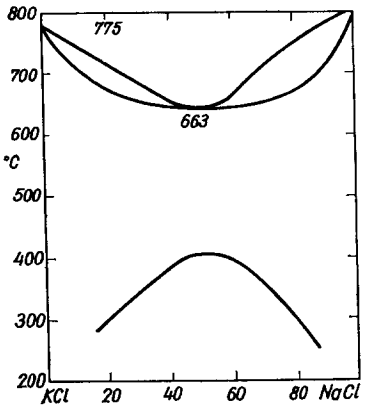
Példa erre az åkermanit ($Ca_2MgSi_2O_7$)—gehlenit ($Ca_2Al_2SiO_7$)-rendszer, melynek komponensei korlátlanul elegyednek olvadékban és szilárd fázisban egyaránt, és 73% åkermanittartalomhoz a görbén minimum tartozik. Ebben a pontban az olvadék azonos összetételű elegykristályként dermed meg *(335. ábra)*.

Ugyancsak minimummal bíró elegykristályképződés példája a NaCl—KCl-rendszer kristályosodása. A két komponens izotíp szerkezetű ugyan, de közönséges hőmérsékleten elegykristályt nem képeznek, mivel a kationok közötti méretkülönbség már jelentős: a Na^+ ionrádiusza 0,98 Å, a K^+-é 1,33 Å. Nagy hőmérsékleten



335. ábra
Gehlenit—åkermanit-rendszer fázisdiagramja

(olvadékban) azonban az elegyedés lehetséges, amint azt a *336. ábra* fázisdiagramja is mutatja. A minimumpont 663 C°-nál van. Ha az olvadék összetétele éppen megfelel a minimumpont abszcisszáján leolvasható összetételnek, hőelvonáskor mindaddig nem történik kiválás, míg a hőmérséklet el nem éri a minimumpontnak megfelelő hőmérsékletet. Ekkor az olvadék teljes egészében, változatlan összetétellel mint elegykristály dermed meg.



336. ábra
NaCl—KCl-rendszer fázisdiagramja

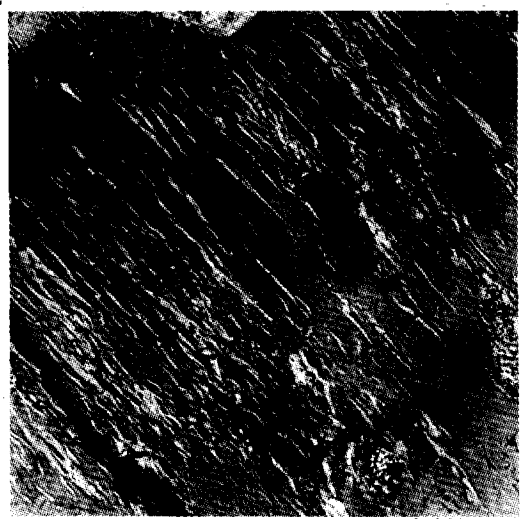
Ha az olvadék összetétele a minimum- (vagy maximum-) pont és valamelyik tiszta komponens összetétele közé esik, akkor a hőmérséklet csökkenésével a kristályosodás lényegileg ugyanúgy játszódik le, mint ahogyan az előző fejezetben ismertettük: az elegykristályok kiválása a likviduszgörbe által meghatározott hőmérsékleten indul meg, s a kivált kristályok összetételét megkapjuk, ha a likviduszgörbén a kiválás kezdetét jelentő pontot átvetítjük a szoliduszgörbére, illetve onnan a koncentrációt ábrázoló abszcisszára.

Az eutektikus pont és a minimum- (ill. maximum-) pont között alapvető különbség van. Az eutektikus pontban egy olvadékfázis és két szilárd fázis (kétkomponensű eutektikum) van egymással egyensúlyban, míg a minimumpontban csak két fázis, olvadék és elegykristály van jelen. Lényeges különbség az is, hogy eutektikus rendszerekben — ideális kristályosodási körülményeket feltételezve — az olvadék, illetve a szilárd fázis összetétele a kristályosodás során, az előrehaladó hűléssel mindenképpen eljut a rendszerre jellemző eutektikus összetételhez, minimumpontot mutató elegykristály-képződés esetén viszont csak akkor kapunk a minimumpontnak megfelelő összetételű elegykristályt, ha már a kiindulási olvadék összetétele is egyezett ezzel.

A *336. ábrán* a fázisdiagram alatti görbe azokat a hőmérsékleteket jelenti az összetétel függvényében, amely hőmérsékleteken az adott összetételű, magasabb hőmérsékleten képződött elegykristály két alkotó komponensre történő szétkülönülése bekövetkezik. A szételegyedés után a kristályos fázisban már megkülönböztethető a két komponens. Ha az elegykristály pl. KCl-ban volt gazdagabb, az elkülönülés után a KCl-ban mint alapanyagban a NaCl lemezkéi jelennek meg.

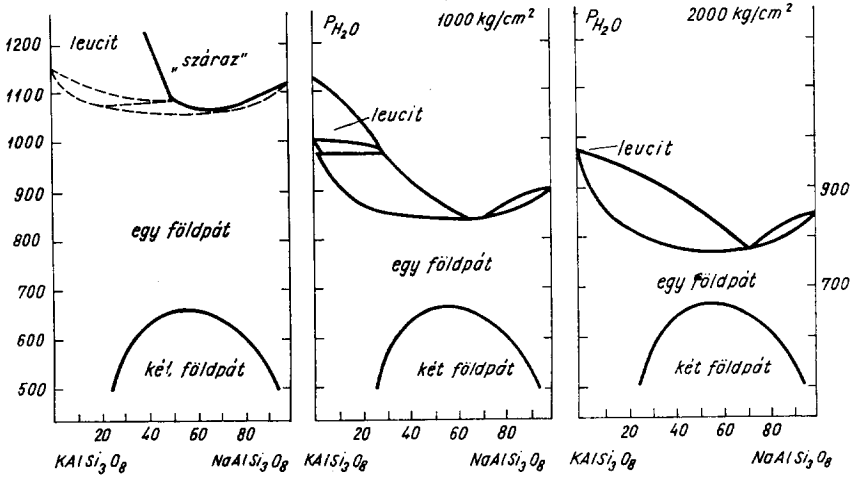
Magasabb hőmérsékleten ugyancsak lehetséges kisebb mértékű elegykristály-képződés az ortoklász ($KAlSi_3O_8$) és az albit ($NaAlSi_3O_8$) között is. A hőmérséklet csökkenésével bekövetkezik a szételegyedés, és az ortoklászban megjelenik az elkülönült albit-fázis (pertites szerkezet), ahogy azt a *337. ábra* is mutatja.

Az ortoklász—albit-rendszer fázisdiagramját BOWEN és TUTTLE után a *338. ábra* szemlélteti, éspedig figyelembevéve a nyomás szerepét is a kristályosodás lefutására, a fázisdiagram alakulására. A fázisdiagram alatti területen csak egy elegykristályfázis stabilis, azonban ha a hőmérséklet csökken és eléri a szételegyedési görbe (szaggatott vonal) által jelzett, az adott összetételhez tartozó értéket, bekövetkezik az eddig egy fázisnak számító homogén elegykristály elkülönülése két fázisra: a szaggatott görbe alatti területen két alkáliföldpát létezik.



337. ábra. Pertites szerkezet mikroszkópi képe

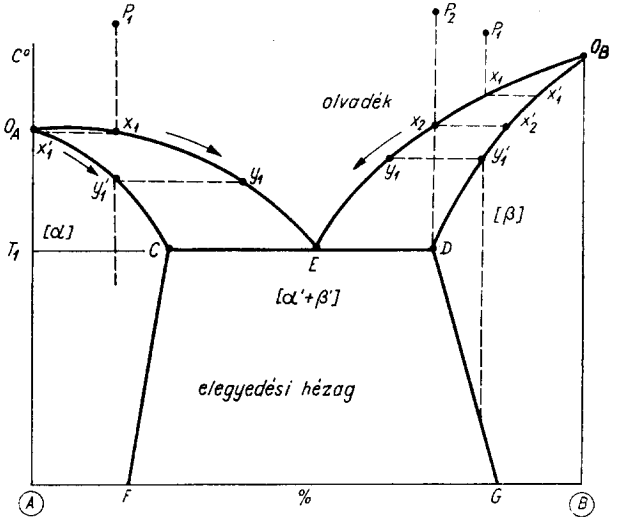
Elegykristály-képződéssel, majd alacsonyabb hőmérsékleten bekövetkező szételegyedéssel magyarázható szerkezetek számos esetben megfigyelhetők mikroszkópi vizsgálatok során. Így például a szfalerit (ZnS) nagyobb hőmérsékleten jelentősebb mennyiségű pirrhotint (FeS) képes oldani. Az oldhatóság azonban — a hőmérséklet és a nyomás függvénye lévén — alacsonyabb hőmérsékleten már korlátozott: a nagyobb hőmérsékleten képződött szilárd oldat szételegyedik, s a szfaleritban többnyire orientáltan elrendeződött pirrhotin-cseppecskék vagy -lemezkék jelennek meg.



338. ábra. Ortoklász—albit-rendszer fázisdiagramja változó p_{H_2O}-értékeken

γ) ELEGYKRISTÁLY-KÉPZŐDÉS ELEGYEDÉSI HÉZAGGAL

Amennyiben a komponensek szerkezeti különbségei, az alkotó ionok, atomok méretei közötti eltérések jelentősebbek, a két komponens között az elegykristály-képződés már csak korlátozott, a komponensek nem képeznek egymással bármely arányban elegykristályt.



339. ábra. Hézagos elegykristály-képződés fázisdiagramja

A *339. ábrán* bemutatjuk a nemfolytonos elegykristály-képződésre jellemző fázisdiagram típusát.

A és *B* komponensek csak bizonyos határok között alkotnak elegykristályt. *A*-ban gazdag olvadékból *A*-ban gazdagabb [α] elegykristályok, *B*-ben gazdag olvadékokból *B*-ben gazdagabb [β] elegykristályok válnak ki.

Ha az olvadék összetétele P_1 pontnak megfelelő, x_1 hőmérsékleten x_1' összetételű elegykristályok képződnek. Az olvadék összetétele a hűlés folyamán eltolódik x_1-től y_1 felé, hasonlóan változik a szilárd fázis összetétele is x_1'-től y_1' felé. Ha a szilárd fázis összetétele elérte az utóbbi értéket — ami megfelel a kiindulási P_1 összetételnek — a kristályosodás befejeződött.

Ha most a kiindulási olvadék összetétele a P_2 pontnak megfelelő (vagyis azonos a szoliduszgörbén a *D* pontnak megfelelő összetétellel), a kristályosodás x_2 hőmérsékleten megindul; a kivált szilárd fázis x_2' összetételű. A hűlés során az olvadék összetétele az x_2—*E* görbe mentén, a kristályos fázisé az x_2—*D* görbe mentén változik. T_1 hőmérsékleten, *E* összetételű olvadékból *D* összetételű [β'] elegykristályok kiválásával a kristályosodás befejeződik. Ha a kiindulási olvadék összetétele a diagram másik oldalára esik, és *C* pontnak felel meg, ugyan-

ez a folyamat megy végbe, s végeredményben a T_1 hőmérsékleten, E összetételű olvadékból C összetételű [α'] elegykristályok válnak ki. A T_1 hőmérsékleten $\overline{CD}$ szakaszon elegykristály nem képződik, ez a szakasz az *elegyedési hézag.* A T_1 hőmérsékleten az E összetételű olvadékból [α'] és [β'] elegykristályok eutektikuma válik ki.

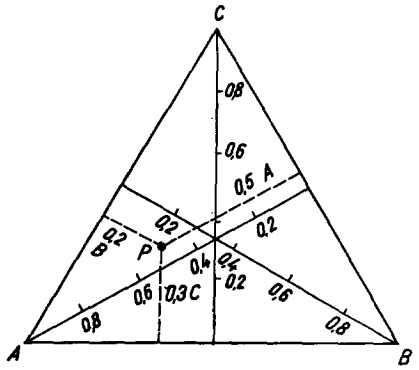
A $\overline{CD}$ szakasz, amint az ábráról is kitűnik, a hőmérséklet függvénye. A hőmérséklet csökkenésével mind korlátozottabb lesz az elegyedés lehetősége, illetve növekszik az elegyedési hézag. A nagyobb hőmérsékleten kivált elegykristályok, ha összetételük a hőmérséklet csökkenésével fellépő és azzal növekvő elegyedési hézag területére esik (a $\overline{CF}$—$\overline{CD}$—$\overline{DG}$ görbék határolta területre), amint a hőmérséklet elérte a $\overline{CF}$ vagy $\overline{DG}$ görbét valamely pontban, szételegyednek A-ban gazdagabb [α'] és B-ben gazdagabb [β'] elegykristályokra.

HÁROMKOMPONENSŰ RENDSZEREK KRISTÁLYOSODÁSA

a) Ábrázolásmód

Háromkomponensű rendszerek összetételének ábrázolására a *koncentrációs háromszöget* (háromszögdiagramot) használhatjuk, bár ez az ábrázolási mód nem az egyedüli lehetőség.

Az egységnyi magasságú, egyenlő oldalú háromszög csúcsai a tiszta A, B, C komponenseket jelentik. Az $\overline{AB}$ oldalon, illetve vonalon fekvő pontok olyan rendszerek összetételét adják meg, amelyekben nincsen C komponens, az $\overline{AC}$ vonalon levő pontok olyan rendszerekét, amelyekben nem szerepel a B komponens, végül a $\overline{BC}$ vonal pontjai által megadott összetételű rendszerekben nincsen A komponens. A háromszög oldalain tehát leolvasható a két-két megfelelő komponens százalékos aránya. Bármely, mindhárom komponenst tartalmazó rendszer összetétele a háromszög belsejében fekvő egy-egy ponttal adható meg.



340. ábra. a) Háromkomponensű rendszer összetételének ábrázolása koncentrációs háromszögben

Bármely tetszőleges P pontnak megfelelő összetételű rendszerben az A, B, C komponensek viszonylagos mennyiségét megkapjuk, ha a P pontból az egységnyi magasságú háromszög oldalára merőlegeseket húzunk. A komponensek mennyiségének arányát a három merőleges hosszának viszonya adja meg. A *340/a ábrán* feltüntetett P pont esetében ezek szerint a komponensek viszonylagos mennyisége:

$$A = 0{,}5, \qquad B = 0{,}2, \qquad C = 0{,}3.$$

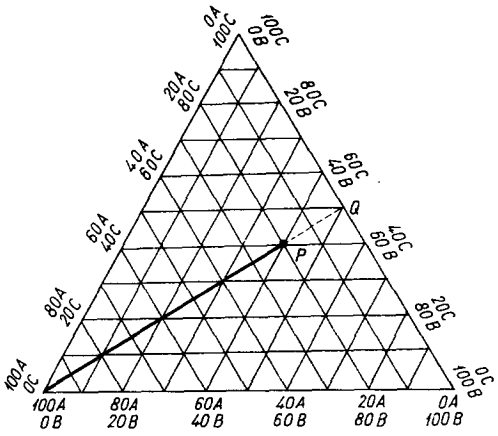
A három érték összege egyenlő a háromszög egységnyi magasságával.

Az ásvány-kőzettani gyakorlatban a koncentrációs háromszögön általában a százalékos összetételt ábrázoljuk. Ha az A, B, C komponensek mennyisége a, b, c%, akkor

$$a + b + c = 100\%.$$

Ha a és b független változók, úgy a c értéke az első két adat ismeretében mindig meghatározható. Bármely elegy összetétele három, egymást 60°-os szög alatt metsző és a koncentrációs háromszög oldalaival párhuzamosan futó egyenes metszéspontjával meghatározható. A háromszög csúcsai az A, B, illetve C komponensek 100%-át jelentik, míg a csúcsokkal szemben levő oldalon a megfelelő komponens mennyisége 0%. Az adott komponens mennyisége így a háromszög oldala és a szemben levő csúcsot összekötő egyenes (a háromszög magassága) mentén 0%-tól 100%-ig változik. Ha a P pontnak megfelelő összetételt akarjuk meghatározni, ezen a ponton át párhuzamosakat húzunk a háromszög oldalaival, és leolvassuk a százalékos összetételt; jelen esetben ez 20% A, 40% B és 40% C.

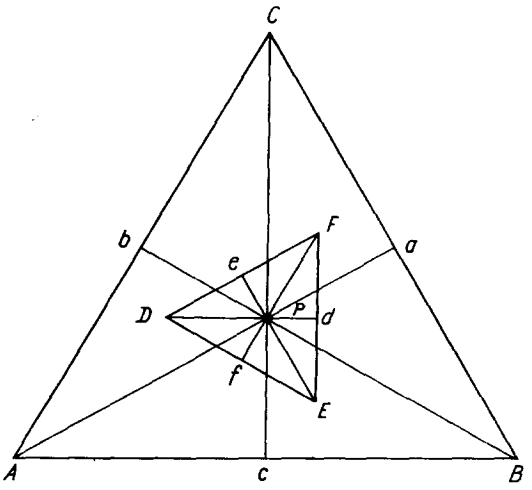
Ez az ábrázolásmód azért is előnyös, mert lehetővé teszi az összetétel változásának nyomon követését, ill. ábrázolását, ha pl. a terner rendszerből fokozatosan kivonjuk az egyik komponenst, vagy éppen növeljük valamelyik komponens mennyiségét. Az összetétel változása a megfelelő csúcsot és az eredeti összetételt ábrázoló pontot összekötő egyenes mentén követhető. A *340/b ábra* szerint: ha az A mennyiségét növeljük, úgy az eredeti összetétel a $\overline{PA}$ egyenes mentén, ha A mennyiségét csökkentjük, akkor a $\overline{PQ}$ egyenes mentén változik.



340. ábra. b) Háromkomponensű rendszer százalékos összetételének meghatározása koncentrációs háromszögben

Lehetővé teszi ez az ábrázolásmód egy adott elegyből képződött fázisok kvantitatív meghatározását is. Ha egy P összetételű elegy megszilárdulása után három szilárd fázis, A, B, C (tehát pl. egy terner eutektikum) képződött, ezek aránya a következőképpen határozható meg (a *341. ábra* alapján). A csúcsokból a P ponton át egyeneseket húzunk a szemben levő oldalhoz, és a megfelelő egyenes darabok arányát képezzük:

$$A : B : C = \frac{Pa}{Aa} : \frac{Pb}{Bb} : \frac{Pc}{Cc}.$$



341. ábra. Fázisok mennyiségi viszonyának meghatározása terner rendszerekben

Ha viszont pl. a P összetételű olvadék három különböző, D, E, F összetételű szilárd fázisra különül el, ezek mennyiségi viszonyai meghatározhatók, ha az ABC koncentrációs háromszögön belül ábrázolt D, E, F pontokat összekötjük, és az így kapott háromszög (DEF) csúcsaiból egyeneseket húzunk a P ponton át a szemben levő oldalakhoz, majd ismét a megfelelő egyenes szakaszok arányát képezzük:

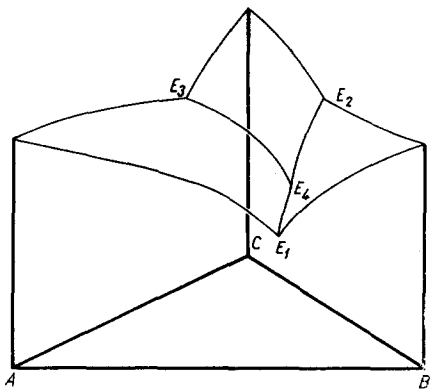
$$D : E : F = \frac{Pd}{Dd} : \frac{Pe}{Ee} : \frac{Pf}{Ff}.$$

Háromkomponensű rendszerekben a hőmérsékletet a háromszögdiagramra emelt merőleges tengelyen ábrázolhatjuk. Így egy háromoldalú prizma

alakú térdiagramot kapunk, melynek minden oldala egy-egy kétkomponensű rendszernek felel meg, míg a háromkomponensű rendszer összetétele, illetve az összetétel változása a kristályosodás (hűlés) folyamán a prizma alapját képező koncentrációs háromszögön ábrázolható. A koncentrációs háromszögön az izotermákat rendszerint vékony vagy szaggatott vonalakkal szokás jelölni, míg a fázishatárokat folytonos vastagabb vonallal.

b) Háromkomponensű rendszer terner eutektikummal

Legegyszerűbb eset, ha a három komponens: A, B, C sem vegyületet, sem elegykristályt nem képez, csupán egy háromkomponensű eutektikumot. A legszükségesebb idevágó ismereteket legegyszerűbben és legáttekinthetőbben SEARLE és GRIMSHAW könyve nyomán foglalhatjuk össze.*



342. ábra. a) ABC háromkomponensű rendszer térdiagramja

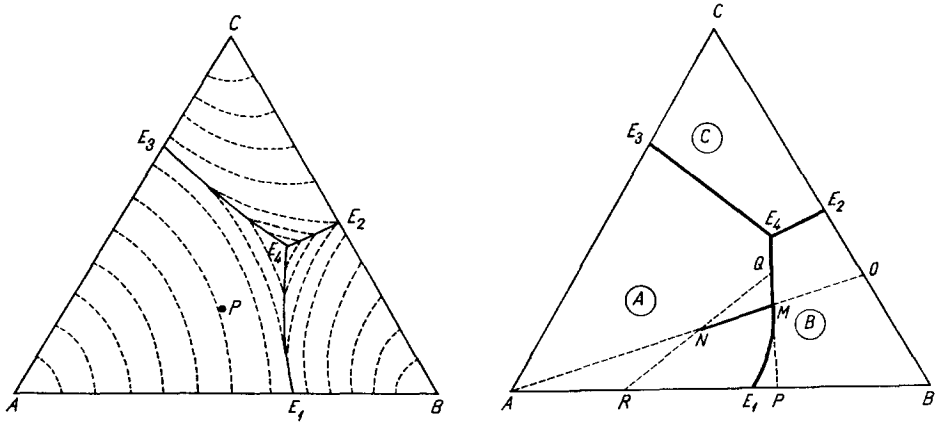
Az A, B, C komponensekből álló rendszer térdiagramját a *342/a ábra* mutatja be. E_1 az AB, E_2 a BC és E_3 az AC kétkomponensű rendszerek biner eutektikus pontja, míg E_4 a közös terner eutektikus pontot ábrázolja. Mint a kétkomponensű eutektikus rendszereknél, úgy itt is, ha bármely komponenshez a másik komponensből is adunk, ez csökkenti az előzőnek az olvadáspontját, illetve, ha bármely két komponenst tartalmazó rendszerhez egy harmadikat adunk, ez is csökkenti a kétkomponensű rendszer olvadáspontját. Vagyis: ha bármely kétkomponensű rendszerhez hozzáadjuk a harmadikat, a kétkomponensű eutektikus pontok a közös, hármas eutektikus pont felé tolódnak el, éspedig az E_1E_4, E_2E_4, ill. E_3E_4 vonalak mentén. Ha ezeket a vonalakat levetítjük a koncentrációs háromszögre, megkapjuk a *fázishatárok*at, mint az a *342/b ábrán* is látható. E görbék mentén két-két szilárd fázis van egyensúlyban az olvadékkal, az E_4 terner eutektikus pontban pedig három fázis és az olvadék van egyensúlyban. A görbék által körülhatárolt területek egy-egy komponens *stabilitási területét* jelölik.

Ennek megfelelően az E_1E_4 vonal mentén az A és B, az E_2E_4 vonal mentén a B és C, végül az E_3E_4 görbe mentén az A és C szilárd fázisok vannak egyensúlyban. Az A—E_1—E_4—E_3 pontokat összekötő vonalak határolják az A komponens stabilitási területét, a B—E_1—E_4—E_2 vonalak a B komponensét és a

* A. B. SEARLE, R. W. GRIMSHAW: The Chemistry and Physics of Clays and Other Ceramic Materials. Ernest Benn Ltd. London, 1960.

C—E_3—E_4—E_2 terület a C komponensét. Ez más szóval annyit jelent, hogy bármely olvadékból, melynek összetétele az előbb említett stabilitási területek valamelyikébe esik, a lehűlés előrehaladtával a megfelelő komponens fog először kikristályosodni.

Ha a térdiagramot pl. minden 50 C°-nál egy, a hőmérséklettengelyre merőleges síkkal metszük, majd ezeknek a síkoknak a fagyáspontfelülettel adott metszésvonalait levetítjük az alapot képező koncentrációs háromszögre, akkor megkapjuk a háromszögdiagramon az izotermákat. A diagramon az izotermák hőmérséklete az E_4 terner eutektikus pont felé csökken. Az E_4 pont a rendszerben a legalacsonyabb hőmérséklet, amelyen még olvadékfázis lehet jelen.



342. ábra. b) A *342. a* ábrán vázolt diagram fázishatárai és izotermái a koncentrációs háromszögre vetítve, *c)* A kristályosodás menete háromkomponensű rendszerben a koncentrációs háromszögön szemlélve

A vázolt rendszerben a kristályosodás a következőképpen játszódik le. Legyen a kezdeti olvadék összetétele N pontnak megfelelő. A kristályosodás menetét a *342/c ábra* mutatja be: megállapítható, hogy az N pont az A komponens stabilitási területére esik. Ez annyit jelent, hogy hűléskor először az A kristályok kiválása kezdődik meg, ezzel azonban az olvadék relatíve gazdagabb lesz a másik két komponensben, azaz összetétele változik, éspedig az NM vonal mentén, amely az AN vonal folytatása. Az M pontban az olvadék összetétele azonban eléri a fázishatárt $(E_1—E_4)$, amely mentén két fázis lehet egyensúlyban: A és B. Az M pontban tehát az A mellett B kristályok is válnak ki. Ezzel az olvadék viszonylagosan tovább gazdagodik a C komponensben; az olvadék összetétele a lehűléssel A és B egyidejű kiválása mellett az M—E_4 vonal mentén változik, azaz a közös eutektikus pont összetétele felé tart. E_4 pontban az $A + B + C$ terner eutektikum válik ki.

A különböző fázisok mennyiségi viszonya a kristályosodás folyamán a *342/c ábra* alapján határozható meg.

Az ANM vonalat meghosszabbítva, ez a BC oldalt O pontban metszi. Az A komponens mennyiségét az N pontban az ON/OA, illetve az M pontban az OM/OA arányok adják meg. A kettő különbsége viszont megadja az A komponens azon mennyiségét, amely kikristályosodott, míg a rendszer az N pontnak megfelelő hőmérsékletről az M pontnak megfelelőre hűlt le. Így:

$$\frac{ON}{OA} - \frac{OM}{OA} = \frac{NM}{OA}$$

Az E_1E_4 fázishatárvonal mentén A és B kristályosodik. A két komponens mennyiségének viszonyát meghatározhatjuk bármely tetszőleges pontban, ha ehhez az egyeneshez a kérdéses pontban érintőt húzunk, és ezt meghosszabbítjuk, míg az AB-oldalt metszi. Ennek folytán az M pontban húzott érintő az AB oldalt P pontban metszi. Az M pontban a szilárd A és B arányát a megfelelő egyenesdarabok aránya adja meg:

$$\frac{\text{szilárd } A}{\text{szilárd } B} = \frac{PB}{AP}$$

A csak A és B komponensből álló szilárd fázis összetételét az $E_1 - E_4$ görbe mentén bármely pontban úgy határozhatjuk meg, hogy az adott pontból a kiindulási összetételt jelentő N ponton át húzott egyenest meghosszabbítjuk az AB oldal metszéséig. Legyen ez a kérdéses pont Q, és legyen e pontból az N ponton át az AB oldalra húzott egyenesnek az AB oldallal való metszéspontja R. A Q pontban kivált szilárd fázis összetétele ebből:

$$\frac{\text{kivált } A \text{ mennyisége}}{\text{kivált } B \text{ mennyisége}} = \frac{BR}{AR}.$$

Az N összetételű olvadék ugyanis elkülönült egy Q összetételű olvadékra és egy szilárd fázisra, mely A-ból és B-ből áll. A szilárd fázis összetétele a QN egyenes mentén helyezkedhet el, és mivel csak A és B komponensekből áll, csak az AB oldalra eshet. Ebben a szilárd fázisban az A komponens %-os mennyisége $BR/100$, a B komponensé $AR/100$. Ennélfogva a két komponens arányának egyenlőnek kell lennie a BR/AR hányadossal, a megfelelő metszetek arányával.

c) Háromkomponensű rendszer fázisdiagramja, ha két komponens elegykristályt képez

Az előzőnél bonyolultabbak a viszonyok, ha a rendszerben két komponens vegyületet alkot, vagy éppen két komponens elegykristályt képez, mint ahogyan ez az eset a *diopszid—anortit—albit-rendszer*ben is.

Az említett rendszerben a három tiszta komponens olvadáspontja sorra a következő:

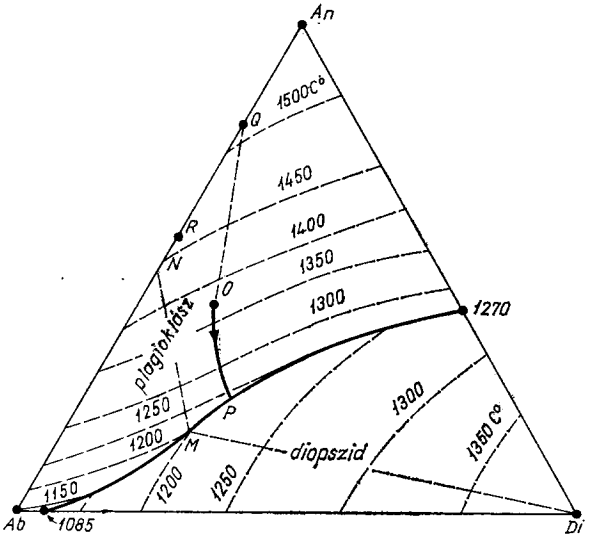
diopszid	1390 C°,
albit	1118 C°,
anortit	1553 C°.

A *diopszid—albit* kétkomponensű eutektikus rendszert jelent, 1085 C° eutektikus hőmérséklettel és 3% diopszid, 97% albit eutektikus összetétellel. Ugyancsak kétkomponensű eutektikus rendszer az *anortit—diopszid* is, melyben

az eutektikus hőmérséklet 1270 C°, és az eutektikus összetétel 58% diopszid + 42% anortit. Végül az *albit—anortit* korlátlanul, minden arányban elegykristályt képez.

A diopszid—albit—anortit-rendszer fázisdiagramját, illetve a kristályosodás lefolyását a *343. ábra* mutatja, feltüntetve a háromszögdiagramon az izotermákat is (50 C°-onként).

O összetételű olvadék (a plagioklász stabilitási területén) kristályosodása a



343. ábra. Diopszid—albit—anortit-rendszer fázisdiagramja

hőmérséklet csökkenésekor 1375 C°-on indul meg, és belőle *Q* összetételű plagioklász válik ki. Az anortitot és albitot egyaránt tartalmazó plagioklászkristályok kiválásával az olvadékban viszonylagosan növekszik a diopszid mennyisége, az olvadék összetétele az *OP* görbén a *P* irányában változik. A hőmérséklet csökkenésével az adott görbe mentén folytatódik a plagioklászok kiválása, míg 1216 C°-nál az olvadék összetétele *P* és a plagioklász összetétele *R*. További hűléskor a plagioklász mellett már diopszid is válik ki, az olvadék összetétele a megfelelő fázishatárgörbe mentén változik, éspedig a diopszidtartalom csökkenése irányába. 1200 C°-nál az egész olvadék felhasználódott. Az utolsó olvadékfázis összetétele *M*, egyensúlyban van a tiszta diopsziddal és az *N* összetételűvé alakult plagioklásszal.

Ha bekövetkeznék az albit—anortit-rendszer kristályosodásával kapcsolatosan említett eset, hogy ti. a plagioklász zónásan válik ki vagy folytonosan elkülönül az olvadéktól, amikor is a frakcionált kristályosodás következtében a plagioklászképződésnél a kristályosodási sorozat végső tagja maga a tiszta

albit, úgy a tárgyalt háromkomponensű rendszer kristályosodása az eddig tárgyaltaktól különbözni fog. Éspedig a plagioklászok előrehaladó frakcionált kristályosodása során a maradék olvadék összetétele eléri a fázishatárgörbét valahol a *P* és *M* között, majd diopszid és plagioklász egyidejű kiválása mellett, a határgörbe mentén változva, 1085 C°-nál 97% albittartalommal végül is eléri a diopszid—albit eutektikumot.

A fentiekben a két-, illetve háromkomponensű rendszerek fázisdiagramjai közül csupán a fontosabb típusokat, illetve ezeknek a fázisdiagramoknak az értelmezését foglaltuk össze; részletesebb, behatóbb tárgyalásuk szilikátkémiai, kőzettani munkák feladata.

V. AZ ÁSVÁNYKÉPZŐDÉSI FOLYAMATOK RÖVID VÁZLATA

A szilárd kérget felépítő ásványok közös eredetük alapján összetartozó, kisebb-nagyobb *ásványtársulások*at alkotnak. Nagyobb földtani egységeket alkotó ásványtársulások a *kőzetek*. Keletkezésük a legjelentősebb ásványképződési folyamat, részletes tárgyalása a petrológia tárgykörébe tartozik. Itt csak a rendszeres részben, az egyes ásványok tárgyalásánál alkalmazott fogalmak megértéséhez szükséges ismeretek rövid összefoglalására szorítkozunk.

A kőzeteken belül helyezkednek el — telérek, tömzsök alakjában, vagy finoman hintve — a gazdasági szempontból jelentős, az ember által aknázott, hasznosítható ásványtársulások.

Eredetük szempontjából a kőzeteket és a velük kapcsolatos kisebb, részben hasznosítható, részben csak tudományos szempontból érdekes *ásványtársulásokat három nagy csoportba osztjuk:*

magmás eredetű,

mállási és üledékes eredetű és

átalakult (metamorf) ásványtársulásokra.

A gazdasági életben oly fontos, a technikai fejlődés anyagi alapját képező uralkodó és nyomelemeknek átlagos elterjedtségükhöz viszonyítva igen erősen fel kell dúsulniok, hogy az ember által kitermelhetőkké váljanak. *Dúsulásuk részben a magmából való megszilárdulás, részben a mállás és üledékképződés során megy végbe.*

1. MAGMÁS EREDETŰ ÁSVÁNYTÁRSULÁSOK

A szilárd kéreg alatt elhelyezkedő magmák anyagának legnagyobb részét az uralkodó kationok nagy olvadáspontú szilikátvegyületei alkotják. Néhány százalékig minden magma tartalmaz könnyen illó vegyületeket is, így elsősorban

H_2O-et, CO_2-ot, H_2S-t, SO_2-ot, HCl-ot és HF-ot.

A nagy földmélységekben uralkodó magas nyomáson és hőmérsékleten a mennyiségileg uralkodó nehezen olvadó és a kis százalékos arányban jelenlevő könnyen illó anyagok homogén olvadékoldatot alkotnak. Mihelyt azonban a magma a felszín felé vándorol vagy éppen a felszínre tör, tehát a reá nehezedő nyomás és hőmérséklet is csökken, homogenitása megszűnik, anyaga frakcionált kristályosodás révén differenciálódik, belőle magmás kőzetek és az ezeket kísérő — részben hasznosítható — ásványtársulások keletkeznek.

Két kilométeren aluli földmélységben kristályosodó magmatömeg anyagából *mélységi vagy intruzív*, felszínközelben *felszíni vagy effuzív* kőzetek és velük kapcsolatos hasznosítható ásványtársulások keletkeznek.

Míg nagyobb mélységben a magmatömeg aránylag lassan lehűlve kristályosodik, és kristályosodásában résztvesznek az eltávozni csak kis mértékben képes könnyen illó anyagok is, addig a felszínközelben vagy éppen a felszínen hűlő magmatömegből a könnyen illó anyagok jelentős részben eltávoznak, a kristályosodási folyamatban nem vesznek részt, míg a nehezen olvadó szilikátkomponensek a gyors hűlés következtében csak részben kristályosodnak ki, anyaguk egy része kőzetüveg alakjában merevedik meg.

A magmatömeg előrehaladó lehűlése folyamán egymás után válnak ki a különböző ásványok. Kiválásuk sorrendjét fizikai-kémiai és kristálykémiai törvények határozzák meg.

A következőkben röviden vázoljuk egy normális lefolyású, nagyobb mélységben hűlő magmatömeg frakcionált kristályosodását.

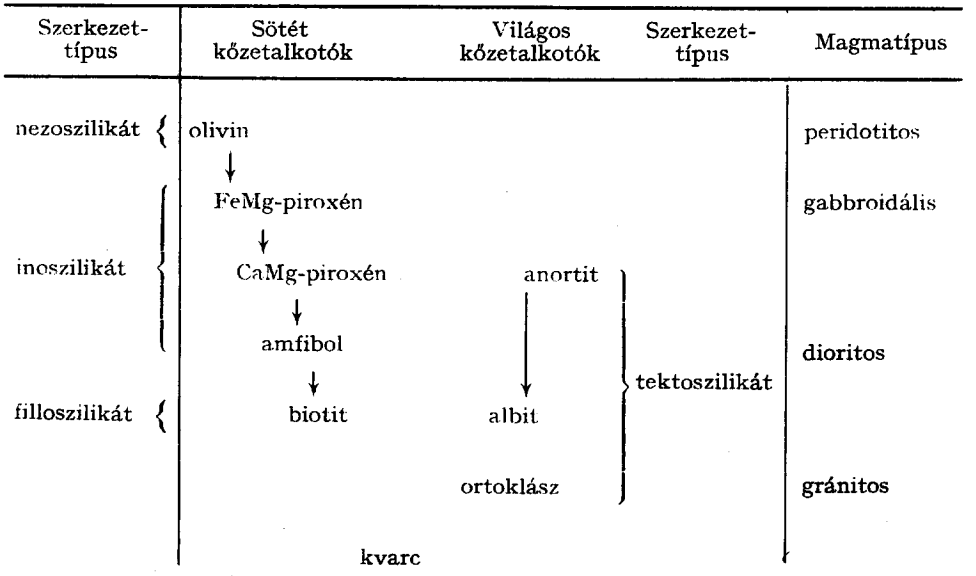
Az olvadékoldatból először a szilikátokban csak magas hőmérsékleten oldódó nehézfém-szulfidok különülnek el, és cseppek alakjában a magmatömeg mélyére süllyedve, ott nehézfémekből, elsősorban vas-szulfidokból álló ércfelhalmozódást hoznak létre.

Ilyen, még olvadt állapotban történő elkülönülés révén jelentős nikkel- és réztartalmú *pirrhotin*- ($Fe_{n-1}S_n$-) felhalmozódások képződhetnek. A nikkelt a pirrhotintömegben néhány százalékban jelenlevő *pentlandit* $(Fe,Ni)_9S_8$, a rezet a *kalkopirit* ($CuFeS_2$) tartalmazza. Nyomokban *sperrylit* ($PtAs_2$) is megjelenik a pirrhotinban.

A főkristályosodás során egymás után kiváló uralkodó elemek által felépített ásványok sorrendjét BOWEN összeállítása nyomán a 44. táblázatban közöljük.

A magma legjelentősebb tömegét kitevő kőzetalkotó szilikátásványok kiválását megelőző nehézfém-oxidok kristályosodását *előkristályosodás*nak mondjuk.

44. táblázat



A nyomelemek felhalmozódása már az olvadt állapotban való elkülönülés és az előkristályosodás során megkezdődik.

Kiválnak tehát a magmából és feldúsulnak — részben még az uralkodó kőzetalkotók kristályosodása előtt —

a Fe a *pirrhotinban*, a Ni a *pentlanditban*, a Cu a *kalkopiritben*, a Pt, As a *sperrylitben*, majd oxidok alakjában,

a Fe és Cr a *kromitban*, a Fe és Ti a *titanomagnetitben*, a Fe a *magnetitben*. Termésállapotban válnak ki a *platinafémek*.

Előkristályosodás terméke a *gyémánt* és a primer *apatit*.

Az előkristályosodást a legjelentősebb ásványképződési folyamat, a magmás kőzeteket felépítő szilikátásványok kiválása, a *főkristályosodás* követi.

A főkristályosodás során keletkeznek a magmás kőzetek. Először a kovasavban és alkáliákban szegény ultrabázisos, utoljára a kovasavban és alkáliákban gazdag, savanyú magmás kőzeteket felépítő kőzetalkotó ásványok válnak ki.

A főkristályosodás során átlagos elterjedettségüket meghaladó elemfelhalmozódások, tehát hasznosítható ásványtársulások nem keletkeznek.

Az előkristályosodás folyamán kiválott érces ásványok, úgyszintén a platinafémek és a gyémánt genetikailag ultrabázisos és bázisos kőzetekkel áll kapcsolatban, az ilyen kőzetek kíséretében találhatók.

Az elő- és főkristályosodás folyamán kikristályosodott ásványok, ásványtársulások olvadékból váltak ki, ezért ezt a két szakaszt folyósmagmás vagy likvidmagmás szakasznak nevezzük. E szakasz ásványtársulásai megközelítőleg 1400—700 C° közötti hőmérsékleten keletkeznek.

A főkristályosodás során a magmás olvadékoldat összetétele igen jelentősen megváltozott. Kiváltak majdnem teljes mennyiségben a nehezen illó komponensek, az uralkodó szilikátvegyületek, és a visszamaradt úgynevezett *maradékoldat* már aránylagosan feldúsulva tartalmazza a magmában eredetileg csak egészen kis százalékarányban foglalt nyomelemeket és könnyen illó anyagokat.

A főkristályosodást követő *utókristályosodás* során a ritkább nyomelemeket tartalmazó ásványok is kiválnak. Kikristályosodásuk fluid, majd vizes oldatból történik. A kiválás sorrendjét most is fizikai-kémiai és kristálykémiai tényezők szabják meg: az elemek nagyjából csökkenő átlagelterjedettségük („clark"-jük) sorrendjében válnak ki.

Az utókristályosodás során keletkezett ásványtársulások genetikailag savanyú és intermedier kőzetekkel állnak kapcsolatban.

Az utókristályosodás első szakaszában keletkező *pegmatitok* már jelentős mennyiségű könnyen illó anyagot tartalmazó maradékoldat kristályosodása útján képződnek, illetve — újabb felfogás (ZAVARICKIJ) szerint — a magmából elkülönült gázfázisnak a már előbb protomagmásan kikristályosodott termékre gyakorolt átalakító hatása folytán keletkezett metaszomatikus képződmények. Átkristályosodással válik az aprószemű kőzet a pegmatitokra jellemző durva szeművé, és a könnyen illó anyagok által nyitva tartott üregek falain fennőve megjelennek a kőzet uralkodó ásványainak gyakran jelentős nagyságú kristályai (az első fennőtt kristályok a magmás differenciáció során).

Az uralkodó ásványok (földpát, kvarc, muszkovit) mellett megjelenhetnek a pegmatitokban a ritkább elemeket tartalmazó, jellegzetes pegmatitásványok, a

B, Be, Li, P kis ionrádiuszú kationok és a

Nb, Ta, Y, Yb, Zr, Th, U, Cs nagy ionrádiuszú

kationok ásványai. Ezek az elemek, éppen ionrádiuszuknak az uralkodó elemek ionrádiuszaitól való igen nagy eltérése folytán nem épülhettek be a kőzetalkotó ásványok rácsaiba.

Pegmatitásványok pl. a turmalin, a berill, az ambligonit, a lepidolit, a cirkon, a ritkaföldek ércei, a tóriumásványok, a niobátok, tantalátok, a kriolit stb.

Savanyú gránitok maradékoldata SnF_4-, SiF_4- és H_2O-tartalmának egymásra, valamint a már megszilárdult gránitra való hatása folytán keletkezik *pneumatolitos autometamorfózis*sal az ón legfontosabb ércét, az önkövet tartalmazó ásványtársulás, a *greizen*, melyet önkő SnO_2, topáz $Al_2SiO_4(F,OH)_2$, zinnwaldit $KFeLiAl(OH)_2AlSi_3O_{10}$, kvarc SiO_2 és fluorit CaF_2 épít fel. Az ónt rendszerint volfrám kíséri wolframit $(Fe,Mn)WO_4$ alakjában.

Ha a mélyben megszilárduló magma mellékkőzetei között karbonátos kőzetek (mészkő, dolomit) vannak, úgy ezek a főkristályosodás végén a maradékoldatban felgyülemlett könnyen illó anyagokkal cserebomlásba lépnek: Ca-szilikátok keletkeznek, melyeket ércásványok, elsősorban vas-, cink-, ritkábban volfrámércek kísérnek. Az úgynevezett *kontaktpneumatolitos* ásványtársulások uralkodó ásványai az andradit $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$, wollastonit $Ca_3Si_3O_9$, vezuvián $Ca_{10}(MgFe)_2Al_4(SiO_4)_5(Si_2O_7)_2(OH)_2$, diopszid $CaMgSi_2O_6$. Ezek kíséretében je-

lennek meg a vasércek, a magnetit Fe_3O_4 és hematit Fe_2O_3, a cinkércek: cinkit ZnO és szfalerit ZnS, a volfrám érce: a scheelit $CaWO_4$. Ezen az úton keletkeznek a nemeskorundok Al_2O_3, a rubin és a zafir, valamint a pompás kék színű ékkő, a lazurkő $(Na,Ca)_8(AlSiO_4)_6(SO_4,S,Cl_2)$.

Az utókristályosodás előszakaszának, a pegmatitos-pneumatolitos szakasznak az ásványtársulásai 700 C° és a víz kritikus hőmérséklete közötti hőfokon keletkeznek. A kiválott érces és nemérces ásványok túlnyomóan szilikátok és oxidok. Ezen ásványok a gőzök és gázok által nyitva tartott üregek falain nagyon szép, sokszor jelentős nagyságú fennőtt kristályok alakjában is megjelenhetnek.

Már a pegmatitos-pneumatolitos szakasz idején megkezdődik az aranynak oldatából való kiválása, jelentősebb mértéket azonban majd a hidrotermális szakaszban ér el.

A maradékoldat a víz kritikus hőmérséklete alá hűlve forró-melegvizes, igen híg oldattá lesz, melyből szulfidok, arzenidek, antimonidok alakjában válnak ki a még oldatban maradt

Fe-, Ni-, Co-, Cu-, Zn-, Mo-vegyületek, továbbá az eddig kiváláshoz nem jutott

Pb-, Ag-, Hg-, As-, Bi-, Sb-, Te-ércek.

Az Au nagyobbrészt termésállapotban válik ki.

A fémek általában növekvő rendszámuk sorrendjében válnak ki oldataikból. Kivétel az Au és az Pb, melyek előbb válnak ki, mint rendszámuknak megfelel.

A hidrotermális érctelérek-tömzsök legfontosabb szulfidos (arzenides) ércásványai:

pirit FeS_2, nikkelin NiAs, kloantit $NiAs_{2-3}$, kobaltin CoAsS, smaltin $CoAs_{2-3}$, termésarany, kalkopirit $CuFeS_2$, tetraedrit Cu_3SbS_3, tennantit Cu_3AsS_3, szfalerit ZnS, a mindig kevés ezüstöt tartalmazó galenit PbS, argentit Ag_2S, proustit Ag_3AsS_3, pirargirit Ag_3SbS_3, cinnabarit HgS, antimonit Sb_2S_3, bizmutin Bi_2S_3, realgár As_2S_2, auripigment As_2S_3.

Az ércásványok kíséretében mindig ott találjuk a nemérces kísérőásványokat: a kvarcot SiO_2, kalcitot $CaCO_3$, dolomitot $CaMg(CO_3)_2$, baritot $BaSO_4$, ritkábban a fluoritot CaF_2.

A telérek érctartalma származhat közvetlenül a magmás maradékoldatból, de a kőzettömegből kilúgozott érctartalomból is. A kilúgzás történhet a magmával érintkezésbe került, ennek melegétől áthevült, a magmánál nagyobb víztartalmú mellékkőzetek víztartalmának hatására. SZÁDECZKY KARDOSS E. azt a jelenséget, mikor a nagy hőmérsékletű magma hatására a vízben gazdagabb mellékkőzet víztartalmának egy része túlhevített gőz alakjában az alacsonyabb gőznyomású hűlő magmába vándorol, *pozitív transzvaporizáció*nak nevezi.

Azt a folyamatot, mikor a hidrotermális oldatok karbonátos mellékkőzetekkel lépnek cserebomlásba, *metaszomatózis*nak nevezzük. Hidrotermális metaszomatózis során keletkeznek mészkövekből, dolomitokból sziderit $FeCO_3$-, magnezit $MgCO_3$-telepek, ritkábban szulfidos érctömzsök.

A magmás elkülönülés első szakasza, az előkristályosodás, szeparációs folyamat. Óriási olvadéktömegből különülnek el szulfidos-oxidos ércek. *Az utókristályosodás maradékkristályosodás.*

Míg az előkristályosodás során keletkezett — rendszerint hatalmas — érctömegeket alig egynéhány ásványfaj egyedei alkotják, addig az utókristályosodás során maradékoldatból keletkezett, aránylag nem túl nagy tömegű előfordulásokat a maradékoldatban feldúsult nyomelemekből képződő nagyszámú ásványfaj építi fel. Az utókristályosodás folyamán kialakult ásványelőfordulások általában ásványfajokban gazdagok.

A magma frakcionált kristályosodása során, az elő- és utókristályosodás folyamata alatt *dúsulnak fel,* átlagos elterjedettségüket erősen meghaladó mértékben *a nyomelemek.* Az uralkodó elemek közül jelentősen csak a vas dúsul fel az elő- és az utókristályosodáskor is. A többi uralkodó elem, így az

Al, Ca, Mg, Na, K

csak a mállás és üledékképződés közben dúsul fel gazdaságilag hasznosítható mértékben.

2. MÁLLÁS ÉS ÜLEDÉKKÉPZŐDÉS SORÁN KELETKEZETT ÁSVÁNYTÁRSULÁSOK

A felszínen és felszínközelben uralkodó fizikai és kémiai körülmények jelentősen eltérnek azoktól, amelyek között a magmás ásványtársulások keletkeztek. Felszíni viszonyok között a magmás eredetű ásványok nem stabilisak. A felszín fizikai erőinek működése következtében az eredetileg összefüggő egységet képező ásványtársulások felaprózódnak, egyben a víz és a benne oldott gázok hatására kémiai bomlást szenvednek. Bomlásuk eredményeként az ásványtársulásban természetes kémiai szétválási folyamat megy végbe. Nemcsak az ásványtársulásban együtt keletkezett (szingenetikus), egymás mellett előforduló ásványok különülnek el egymástól, de az egy ásványban együtt szereplő elemek is. Az elemmigráció során ezekből a felszín fizikai-kémiai körülményeinek megfelelő új ásványok: részben igen gazdag elemfelhalmozódások, kiaknázásra érdemes feldúsulások keletkeznek.

A mállás és az ezt követő elszállítódás — lerakódás (üledékképződés) folyamán dúsulnak fel gazdaságilag kiaknázható mértékben a földkéreg uralkodó elemei, melyek a magmás főkristályosodás idején túlnyomóan átlagelterjedtségüknek megfelelő százalékarányban váltak ki.

A mállás eredményeként a málló kőzetből kiszabadult, vízben gyakorlatilag oldhatatlan, tehát kémiai mállást nem szenvedett ásványok a víz útján való rövidebb-hosszabb szállítás után mint rezisztitek (kavics, homok) rakódnak le és alkotnak elsősorban kvarcban gazdag felhalmozódásokat. A kvarc mellett ritkább, szintén igen ellenálló érces és nemérces ásványok (ónkő, wolframit, magnetit, monacit, arany, platina, drágakövek stb.) is feldúsulhatnak patak- és folyóhordalékokban. Ha ezek kinyerésre érdemes mennyiségben tartalmaznak hasznosítható ásványokat, *torlatok*nak vagy *mosások*nak nevezzük. Az ember első bányahelyei a torlatok voltak, és ezek jelentősége a mai ásványi nyersanyagellátásban is igen jelentős (platina-, arany-, ónkő-, wolframit-, drágakőmosások).

A magmás kőzetek uralkodó alumínium-szilikátjai a mállás során hidrolitos bomlást szenvednek. Kioldódnak belőlük az alkáliák, alkáliföldfémek, a vas, mangán; a szilikátokból hidrolitok, alumínium-hidroszilikátok, agyagásványok képződnek. Az agyagos üledékekből kedvező körülmények között, hosszan tartó lúgos oxidatív kimosás hatására túlnyomóan alumínium-oxid-hidroxidokból (gibbsit, hidrargillit, böhmit, diaszpor) álló bauxit keletkezik. A bauxit az alumínium gazdaságilag legjelentősebb feldúsulása, az alumíniumnak egyetlen fontos érce.

Az oldataikból részben még a szárazföldön, nagyobbrészt a tengerben kiváló vasból, mangánból keletkeznek Földünk legjelentősebb másodlagos vas- és mangánérctelepei. Ásványaik: limonit, glaukonit, mangán-oxidok.

Kis részben még szintén a szárazföldön, a fizikai-kémiai viszonyok megváltozása következtében, túlnyomórészt azonban a tengervízből, szervezetek közreműködésével válik ki az oldott Ca-tartalom mészvázak képezte mésziszap,

korallmész alakjában. Az üledékes karbonátkőzetek, a mészkő és a belőle metaszomatikusan keletkezett dolomit a kalcium és a magnézium legjelentősebb felhalmozódásai.

Az oldószer bepárolgása alkalmával keletkeznek az alkálifémeknek (Na, K) és a még oldatban levő alkáliföldfémeknek (Ca,Mg) hatalmas feldúsulásai: a mindig gipsz, anhidrit kíséretben megjelenő kősó- és kálisótelepek, az úgynevezett *evaporitok*. Bitumentartalmú gipsztelepek szulfátjának redukciója révén keletkeznek a termésken legjelentősebb előfordulásai.

Az evaporitok közé számítjuk a bórnak édes- vagy tengervízből kristályosodott ásványait, valamint a nitrogén legnagyobb ásványi felhalmozódását a chilei salétromtelepeken. Ugyanitt dúsul a jód is.

A szerves élet működésének eredményeként keletkeznek a másodlagos — üledékes — foszfáttelepek, melyeknek fő ásványa az apatithoz közel álló foszforit.

Az üledékképződés során dúsulnak fel messze átlagos elterjedettségükön túl az uralkodóelemek:

Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg,

kis részben elsődleges (kvarc), nagyobbrészt másodlagos ásványaik alakjában. De feldúsulnak kiaknázható tömegekben egyes nyomelemek is, így elsősorban az

Au, Pt, Sn, W, Ce, Mn, S, I, B, N, P.

A szén a szerves eredetű kőszén- és szénhidrogéntelepekben, mai energiaforrásaink legjelentősebb bázisaiban dúsul fel.

Mint az előkristályosodás, az üledékképződés is szeparációs folyamat. Óriási tömegű oldatból válnak ki, a fizikai-kémiai viszonyok megváltozása útján vagy szervezetek közreműködésével az üledékes eredetű lelőhelyek igen jelentős elemfelhalmozódásai, ásványtársulásai.

A lelőhelyek általában kevés, egy vagy néhány vegyi elemet, illetve ezek különböző vegyületét tartalmazzák (mészkő, gipsz, kősó, chilei salétrom stb. alakjában) jelentős feldúsulásban, gazdaságilag értékes felhalmozódásban.

Az Al-ot, Ca-ot, Na-ot, K-ot

teljes mennyiségükben, a

Fe-at, Mn-t, Mg-ot, Si-ot

pedig túlnyomó részben másodlagos, üledékes eredetű előfordulási helyeikről nyeri az ember.

Míg a kőzetek ásványainak lebomlása hidrolízis útján megy végbe, és a vízben oldott oxigén csak a változó vegyértékű elemek (Fe, Mn) esetében játszik különösebb szerepet, addig a főként szulfidos érceket tartalmazó érctelérek, tömzsök ásványai a szivárgó vízben oldott oxigén hatására oxidálódnak, belőlük oxidos vegyületek: oxidok, hidroxidok, karbonátok, szulfátok, foszfátok stb. keletkeznek. Az ércteléreknek azt a részét, melyben a vízben oldott oxigén hatása érvényesül, *oxidációs övnek* nevezzük. Ebben az övben két kémiai folyamat: az oldódás és a kicsapódás megy egymás mellett végbe, és itt

is élesen elválnak egymástól nemcsak az eredetileg együtt előforduló ásványok, de az egy ércásványban együtt szereplő elemek is.

Az oxidok—hidroxidok közül a limonit, a belőle kristályosodó lepidokrokit γ-FeO(OH), goethit α-FeO(OH), a polianit MnO_2, a karbonátok közül a smithsonit $ZnCO_3$, cerusszit $PbCO_3$, a malachit $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, azurit $CuCO_3 \cdot 2\,Cu(OH)_2$, a szulfátok közül az anglezit $PbSO_4$, a gipsz $CaSO_4 . 2\,H_2O$ az oxidációs öv legjellegzetesebb ásványai, míg az oxidációs öv alatt elhelyezkedő cementációs övben a termésarany, -ezüst és -réz, valamint másodlagos ezüst- és rézércek dúsulnak fel.

3. ÁTALAKULT (METAMORF) EREDETŰ ÁSVÁNYTÁRSULÁSOK

Már az eddig tárgyalt ásványtársulások között is voltak átalakulás útján keletkezett rendszerek. Ilyenek: a greizenek, a kontaktpneumatolitos és a hidrotermális—metaszomatikus ásványtársulások. Ezeket azért tárgyaltuk mégis a magmás differenciáció folyamatai között, mivel keletkezésükben a magmából származó anyagoknak is jelentős szerepe van. Az átalakulás elsősorban fluid-, ill. hidrotermás oldatok hatására megy végbe. Az új ásványok alkotásában részt vesznek a magmából származó elemek és vegyületek is. Az eredeti ásványtársulásban szereplő komponensekhez tehát az átalakulás során újak is járulnak, és részben éppen ezek felhalmozódása teszi gazdaságilag jelentőssé, értékessé az átalakulás során keletkezett ásványtársulásokat (ón, volfrám stb.).

Metamorf eredetűek azok az ásványtársulások, amelyek már meglevő ásványok anyagából keletkeztek jelentős nyomás és/vagy magas hőmérséklet hatására, az ásványok szerkezetének átalakulása útján, az ásványtársulás vegyi összetételének megváltozása nélkül.

Érintkezési (kontakt) átalakulás a felnyomuló magas hőmérsékletű magma hatására, *dinamometamorf* átalakulás jelentős nyomás, *regionális* átalakulás nagy kiterjedésben, nagy nyomás és hő hatására jön létre. A megváltozott nyomás és/vagy hőmérsékleti viszonyok között már nem stabilis ásványok az új egyensúlyhoz alkalmazkodva átkristályosodnak anélkül, hogy az ásványtársulás vegyi összetétele jelentősen megváltozna. Metamorf folyamatok során az elemvándorlás nagyobbrészt szilárd állapotban való átkristályosodás révén vagy igen kis mennyiségű oldószer jelenlétében megy végbe.

Ezen átalakulási folyamatok alatt új elemfelhalmozódások nem keletkeznek, ellenben egyes ásványok az átalakulás során átkristályosodnak, és hasznosítható elemekben gazdagabb ásvánnyá válnak. Így a limonitból hematit vagy (és) magnetit, vasszilikátokból hematitos kvarc, bauxitból smirgel keletkezik, mészkövek márvánnyá kristályosodnak át. Metamorf eredetűek a legjelentősebb grafittelepek is, melyekben kőszenek alakultak át az erősen megváltozott hőmérsékleti és nyomásviszonyok hatására grafittá.

Viszonylag kis hőmérsékleten és erős irányított nyomás mint átalakító tényező hatására, nem túl nagy mélységekben (az ún. epi-övben) szericit, klorit, talk, szerpentin, epidot, zoizit keletkezik.

Nagyobb mélységekben, ahol magasabb hőmérséklet és igen erős irányított nyomás az átalakulás fő tényezői, kis térfogatú és nagy fajsúlyú ásványok keletkeznek: muszkovit, biotit, egyes piroxének, gránátok, staurolit, disztén. Ennek az övnek (mezoöv) jellemző kőzetei a csillámpalák.

Legnagyobb mélységekben a hőmérséklet és az immár nem irányított nyomás az átalakulás tényezői. Itt a piroxének közül az omfacit, diopszid, néhány amfibol, olivin, kordierit, andalúzit, sillimannit képződik. A rendkívül finomszálas, filcszerű szövettel rendelkező piroxén a jadeit és amfibol, a nefrit, szintén metamorf eredetűek.

NÉV- ÉS TÁRGYMUTATÓ

A

Abbé-Pulfrich-féle totálrefraktométer 275
abszorpciómutató 324
abszorpciós koefficiens 323
— tengelyek 329
addíció 303
Aepinius 20
Agricola, G 18
Airy-féle spirál 321
aktinidák 152
aktivátor 331
alaktalan állapot 239
álalakok 237
alaplap 37
alapsáv 331
Albiruni 17, 242
albit—anortit-rendszer fázisdiagramja 370
albit-iker 101
— szerkezete 186
alkat 108
Alkhazani 17
állandó formák 81
allokromás ásványok 327
álszimmetria 102
általános index 39
$A_mB_nO_x$-típusú szerkezetek 171
amfibolszerkezet 182
Amici—Bertrand-lencse 296
amorf állapot 27, 239
analcim szerkezete 188
analizátor 296, 297
anhidrit szerkezete 190
anizodezmikus rács 141
— szerkezetek 143, 163, 189
anizotrópia 28
antifluorit-típusú rács 166, 206
antigorit szerkezete 185
antimonit szerkezete 209
Arago 320
aragonit szerkezete 189
Archimedes 242
Aristoteles 17
arzén-típusú rács 201
ásvány fogalma 13
ásványképződési folyamatok 345
ásványok fénye 326
— színe 326
ásványtani fázistörvény 351
— mikroszkóp 296
aszterizmus 328
átalakulási ikrek 103
— pszeudomorfózák 237
átalakult ásványtársulások 394
atermán kristály 334
átlátszatlan testek 266
átlátszó testek 266
átmeneti kötések 135
átmenetifém-kontrakció 152
átnövési iker 99
atomszerkezet 123
atomok elektroneloszlása 127—129
atomrácsok 192
atomrácsú szerkezetek 195—197
atomrádiusz 144
— különböző koordináció esetén 146
— meghatározása 144, 146
atomrádiuszok változása a periódusos rendszerben 150
auripigment szerkezete 211
Avicenna 17, 21

B

Babinet-kompenzátor 305
Bacon, Fr. 18
Bacon, R. 17
Barthelsen, E. 18
bázis 64
bázisatom 31
báziscsoport 31
Bauer, G. 18
Baumhauer 251
bauxit 391
beágyazási módszer 275
Becke, F. 277
Becquerel, H. 20
belső kónikus refrakció 285, 298
— reflexiós szín 325
— szimmetriaelemek 88
benitoit szerkezete 181
Benkő, F. 21, 22, 23
bennőtt kristály 107
Berek N. 20, 324
Berek-féle kompenzátor 305
Bergmann, T. 19, 21
berill szerkezete 181
Berndt 258
Bertrand, E. 308
Berzelius, J. J. 21
binormális 285
biradiális 285
bireflexió 325
biszektrix 283
bivariáns rendszer 350
bomlási félidő 343
Bohr-féle atommodell 124
borátok szerkezete 175
Born, I. 133, 148, 158, 159, 160, 161
Born-féle taszítási exponens 158
Bragg, W. H. 19, 144
Bragg, W. L. 19, 113, 118, 119, 121, 138, 144, 145
Bravais, A. 19, 28, 29, 70, 113, 253
brazíliai iker 103
Breithaupt, A. 23
Brewster, D. 20, 271
Brinell, J. A. 20, 260

C

Campdell, W. 20
Capeller, M. N. 18
Carangeot 18, 33
Cassini-féle görbék 312
CdI_2-típusú rétegrács 169
Cesalpinus 18
chagrin-es felület 299
cikloszilikátok 181
cirkon szerkezete 179
cirkuláris polarizáció 319
cirkulárisan poláros fény 271
Clapeyron-egyenlet 213
coesit 360
Compton, A. H. 265
Coulomb-féle erő 133, 148, 158
Cronstedt, A. 21
CsCl-típusú rácsszerkezet 164
Curie, J. P. 20

Cs

csillám segédlemez 304
csillogás 328
csiszolási keménység 261
csoportszilikát 180

D

Dana, J. D. 23
Daubrée, A. 23
dauphinéei iker 103
Debye—Scherrer-módszer 121
dekreszcenciaelmélet 19
deltoiddodekaéder 82
deltoidikozitetraéder 82
Des Cloizeaux, A. L. 20
diadochia 223
diakiszdodekaéder 83
diakiszdodekaéderes osztály 84
diamágneses kristály 338
diatermán kristály 334
dichroszkóp 329
differenciális termikus elemzés 336

dihexagonális dipiramisos osztály 80
— piramisos osztály 79
dilut színezés 327
dinamometamorf átalakulás 394
diopszid—anortit-rendszer 361
diopszid—albit—anortit-rendszer 382
diopszid szerkezete 182
ditetragonális dipiramisos osztály 68
— piramisos osztály 68
ditrigonális dipiramisos osztály 79
— piramisos osztály 74
— szkalenoéderes osztály 75
diszperzió 270
—, optikai tengelyeké 285 — 287
Doelter, C. 21
dóma 54, 55
dómás osztály 58
DTA 336
Dulong—Petit-szabály 243
durvakristályos szövet 354

E

egyenes kioltás 306
egyhajlású rendszer 57
— prizmás osztály 59
egykomponensű rendszer kristályosodása 358
egy optikai tengelyű kristályok 273, 278
— — — — optikai karaktere 310
— — — — tengelyképe 308
egyszerű forma 55
— izodezmikus szerkezetek 163
elasztikus deformáció 246
elegyedési hézag 377
elegykristály-képződés feltételei 221
— — elegyedési hézaggal 376
— —, hézagmentes 370
— — minimum-, ill. maximum-ponttal 373
— — típusai 221
elektrolitikus étetés 325
elektrolumineszcencia 330
elektromágneses fényelmélet 264
elektromos sajátságok 339
elektronegativitás 136
elektroneloszlás 127
elektronhéjak feltöltődése 126
elektrosztatikus vegyérték 162
elemi cella 29
elemrejtés típusai 225
elemvándorlás 394
eliptikusan poláros fény 271
elnyelési együttható 323
előkristályosodás 386
emelőszabály alkalmazása 362, 367, 368, 371, 379, 382
enantiomorf kristályosztály 50
enantiotrop átalakulás 215
energiasáv 331
epigenetikus ásványtársulás 347
epiöv 394
epitaxis 105
ércmikroszkóp 322
érintkezési átalakulás 394
étetés 235, 236, 325
Euler-tétel 46
eutektikus hőmérséklet 356
— rendszerek 361
Evans, B. 140
evaporit 392
exhalatív ásványtársulás 346
Exner, F. M. 20
extraordinárius sugár 272

F

Fairbairn, H. W. 290
fajhő 243
fajsúly 241
fázis 349
fázisdiagramok 350, 358—377
fázisdiagram, åkermanit—gehlenit-rendszeré 373
—, albit—anortit-rendszeré 370
—, diopszid—albit—anortit-rendszeré 382
—, diopszid—anortit-rendszeré 361
—, kéné 358
—, NaCl—KCl-rendszeré 374
—, ortoklász—albit-rendszeré 375
—, SiO_2—Al_2O_3-rendszeré 368
—, SiO_2—$KAlSi_2O_6$-rendszeré 368

fázisdiagram, vízé 350
— szerkesztése 355
fázisok mennyiségi arányainak meghatározása 362, 367, 368, 371, 378, 379, 382
fázistörvény 349
Fedorov, J. 19, 20, 88, 113
Fedorov-féle univerzális forgatóasztal 318
felesleg-félvezetők 339
félfémfény 326
félvezetők 339
fémes atomrádiusz 145
— elegykristályok 203
— fény 326
— kötés 132, 139, 142
— rácsok 198
— — szerkezeti típusai 199
— szín 326
fennőtt kristály 107
fény 264
fényelmélet 264, 265
fényinterferencia 267
fénytelen 326
fény terjedése anizotrop közegben 266
— — izotrop közegben 266
fénytörés 268
fényvisszaverődés 268
ferde kioltás 306
ferritek 338
ferromágneses kristály 338
filloszilikátok 183, 185
Flörke, O. W. 360
fluoreszcencia 328, 330
fluorit-típusú szerkezet 166
forgókristályos eljárás 118
foszforeszcencia 330
fotolumineszcencia 330
főizogíra 308, 313
főkristályosodás 387
földpátok szerkezete 185
földpátpótlók szerkezete 187
főmetszet 243
főtengely 64
főtengelyes rendszerek 64
frakcionált kristályosodás 386
Fermy, E. 23
Frenkel 249, 250
Frenkel-féle hibahely 227
Fresnel, A. J. 20, 264
Friedrich, A. 113
fúrási keménység 261
futtatási szín 328

G

Gadolin-féle projekció 43
Gauss-féle tükör 322
Gibbs-féle fázistörvény 348, 349
gipszlemez 303
gipsz szerkezete 190
gír 46
giroéder 83
giroéderes osztály 84
giroid 48
gnomonikus projekció 45
Goldschmidt, V. 19, 35, 145, 146, 147, 148, 149, 151, 153
Goldschmidt-féle ásványtani fázistörvény 351
goniométer 33
gömbprojekció 42
gránátok szerkezete 179
Grasselly Gy. 325
grafitrács 202
greizen 388
Grimm—Sommerfeld-szabály 192
Groth, P. 19

Gy

gyémántfény 326
gyémántrács 195
gyöngyházfény 326
gyűrűs szilikátok 181

H

Haber—Born-körfolyamat 160
Haidinger-féle dichroszkóp 329
hajlott diszperzió 287, 316
háromhajlású rendszer 56
Hannay 137

háromkomponensű rendszerek kristályosodása 378
— — terner eutektikummal 380
háromszöges rendszer 70, 72
hasadás 252
határozott forma 39
hatszöges rendszer 70, 77
Haüy, R. J. 19, 38
hegyes biszektrix 283, 312
— szögfelező 283
helikogír 88
hemiéderes kristályosztály 50
hemimorf kristályosztály 50
hemimorfit szerkezete 180
herapathit-lemez 295
Hermann-féle jelölés 51, 62, 81, 88, 89, 91, 96
Hess-tétel 160
Hessel, I. F. E. 19
heterodezmikus rács 140
heteromorf elegyedés 221
heteropoláros kristályok növekedése 232
heterotípia 219
hexaéder 81
hexagonális dipiramisos osztály 77
— piramisos osztály 77
— rendszer 70, 77
— trapezoéderes osztály 78
hexakiszoktaéder 83
hexakiszoktaéderes osztály 86
hexakisztetraéder 83
hexakisztetraéderes osztály 85
hiányfélvezetők 339
hibridizáció 134
hidrogénhídkötés 132, 140
hidrotermális szakasz 389
Hiller, J. E. 142
holoéderes kristályosztály 50
homodezmikus rács 140
horizontális diszperzió 287, 315
homöomorf elegyedés 221
homöopoláros kristályok növekedése 231
homöotípia 219
hőtani sajátságok 334
hullámfelület 266, 284, 285
hullámfront 266
hullámnormális 266
Huggins, M. L. 145, 146
Hume—Rothery-fázis 205
Huygens, C. 18, 20, 259, 264, 267

I

Ibn Sina 17
ideális kristály 226, 258
idegen színű ásványok 327
idiokrómás ásványok 327
ikerkristályok 97
ikerösszenövés 97
ikersík 97
ikersiklatás 251
ikertengely 98
illeszkedési index 290
immerziós módszer 275
index 39
indexfelület 279
indikatrix 280
inkongruens olvadású vegyület kristályosodása 335, 367
inoszilikátok 182
interferencia 267
interferenciaszínek 301
intermetallikus vegyületek 203
intrinszik-félvezetők 339
ionkristályok rácsenergiája 158
ionos és kovalens kötés közti átmenet 135
ionos kötés 132, 133, 142
ionrácsok 157
— osztályozása 162
ionrádiusz 144, 149
— meghatározása 147, 148
— változása a periódusos rendszerben 150
izodezmikus rács 141
— szerkezetek 141, 162, 163
izodimorfia 219
izokróma 308, 309, 312
izomorfia 217
izotermafelület 334
izotípia 219
izometrikus kristály 108
izomorf elegyedés 221
— sorok 217
izotrop anyag 27

J

Jaggar, F. 261
Jagodzinsky, H. 256
járulékos kőzetalkotó ásványok 347
jég szerkezete 211
juxtapozíciós iker 99
Jolly-féle mérleg 242

K

kalcit szerkezete 189
kalkopirit szerkezete 207
kaolinit szerkezete 185
karcolási keménység 259
karlsbadi iker 100
karcszín 327
keatit 360
keménység 259
keménységi görbe 259
kémiai álalakok 237
kemolumineszcencia 330
kén állapotdiagramja 358
— szerkezete 210
keresztezett diszperzió 287, 315
kétkomponensű rendszerek inkongruens olvadáspontú vegyületképződéssel 367
— — kongruens olvadáspontú vegyületképződéssel 366
— — kristályosodása 355, 361
— — elegykristály-képződéssel 356, 370
két optikai tengelyű kristályok 273, 281
— — — — főmetszetei 282
— — — — optikai karaktere 316,
— — — — tengelyképe 312
kettőstörés 271, 272
kioltás 299, 305
kiszorítási álalakok 237
Kitaibel P. 23
Klaproth, M. H. 21, 23
Koch A. 23
kocka 81
Koenigsberger, J. 20
kohézió 252
kombináció 54, 55
kompenzátor 303
koncentrációs háromszög 378
kongruens olvadáspontú vegyület kristályosodása 335, 366
konoszkóp 297, 308
kontakt pneumatolitos ásványtársulás 388
konvergens poláros fény 307
koordináció 153
koordinációs típusok 155
Korzsinszkij, A. F. 351
Kordes, E. 159
Kossel—Stranski-elmélet 230, 232, 233
kovalens kötés 132, 133, 134, 142
kősórács 164, 206
középkristály 108
kötésrend 139
kötéstípusok közötti átmenetek 135, 141
Krenner J. 23, 24
krisztallolumineszcencia 330
krisztobalit-rács 167, 168
— stabilitása 359
kristályos anyag 107
kristályosodott anyag 107
kristálycsíra képződési gyakorisága 352, 353
— lineáris növekedési sebessége 354
kristály fogalma 28
kristályforma 54
kristályfoszfor 329
kristálygóc 352, 353
kristálykémia 113
kristályok növekedése 229
kristályosodás 352
kristályosztályok jelölése 51
kristályrács lebomlása 235
kristálytani tengelykereszt 36
kristályvetületek 42
külső szimmetriaelemek 46
kvantumszámok 123, 124
kvarc stabilitása 359
kvarcék 300
kvarcrács 167, 168
Kusnetzov-féle inga 260

L

labradorizálás 329
Lakatos, B. 129, 152
láncrácsok 292
láncszerű rácsok 292
láncszilikátok 182
Landé, A. 145, 158
lantanidakontrakció 151
laphelyzetek 36
lapnormális 34
lappólus 42
Lasaulx, A. 308
laserek 332
látszólagos tengelyszög 314
Laue, M. 19, 113, 114, 118, 121, 144, 145
Laue-féle csoportok 114
Laue-egyenlet 116
Laves-fázis 205
Lavrentjeva 260
Le Bel 321
Leuwenhoek, A. 18
legsűrűbb hatszöges illeszkedés 154, 155
— szabályos illeszkedés 154, 155
lemniszkáta 312
levélszilikátok 183
likviduszgörbe 371
lineárisan poláros fény 271
— — — előállítása 295
Linné, C. 21
Loczka J. 23
Lomonoszov, M. V. 23
lumineszcencia 329
— magyarázata 330
luminofor 330

M

Madelung-féle állandó 158, 159
magmás eredetű ásványtársulások 386
— folyamatok 345
mágneses sajátságok 338
magnézium-típusú rács 200
Magnus-szabály
Mallard-féle konstans 283
mállási folyamat 345
— és üledékes eredetű ásványtársulások 345, 391
manebachi iker 104
maradékoldat 389
másodrendű feles kristályosztály 50
Mauguin, 51, 52, 81, 88, 89, 91, 92, 93, 94, 95, 96
maximális multiplicitás elve 126
Maxwell-féle fényelmélet 264
mechanikai álalakok 238
— transzláció 247
— ikerképződés 251
melléktengely 64
mellénőtt iker 99
Mendelejev, D. 21, 124, 125, 129
Mendelejev-féle periódusos rendszer 124
metalloid szerkezetek 201
metamikt szétesés 240, 344
metamorf ásványtársulás 345, 394
— folyamatok 345
metaszomatikus folyamatok 345, 390
mezodezmikus szerkezetek 141, 163, 175
mezoöv 394
Michel—Lévy-féle színskála 303, 304
Miller, W. H. 39, 70
mikrokristályos szövet 354
mimézia 102
minimális deviáció szöge 274
Mitscherlich, E. 21, 113, 212, 217
mobilis komponens 351
Mohs, F. 20
Mohs-féle skála 259
Mohorovičič 13
molekularácsok 210
molibdenit-típusú rács 208
mólrefrakció 147, 288, 289
monoklin rendszer 57
monotip kristály 109
monotrop átalakulás 215
monovariáns rendszer 350
montmorillonit szerkezete 183
morfotrópia 218
mosás 391
Moseley-törvény 124
mozaikszerkezet 226
muszkovit szerkezete 185

N

NaCl-típusú szerkezet 164
nefelinszerkezet vázlata 187
negatív kristály 112
négyzetes dipiramisos osztály 66
— diszfenoidos osztály 66
— piramisos osztály 65
— rendszer 64
— szkalenoéderes osztály 68
— trapezoéderes osztály 67
Neumann—Kopp-szabály 243
Newton-féle színskála 303, 309, 312
nezoszilikátok 178
Nicol, W. 20, 295
Niggli, P. 23
nikkelin-típusú rács 207
nikolprizma 295
nonvariáns rendszer 350

Ny

nyílt forma 55
nyomási idomok 252
— iker 251
— szilárdság 258
nyomelemek 346, 390, 392

O

oktaéder 81
olivin szerkezete 179
olvadék kristályosodása 358
opak ásványok vizsgálata 322
opakilluminátor 322
opalizálás 328
optikai aktivitás 319
— főmetszet 280, 282
— karakter 310, 316
optikailag anizotrop testek 273
— izotrop testek 273
optikai normális 283
— szimmetriatengely 282
— tengely 278, 285
— tengelyek diszperziója 285, 315
optikai tengelysík 283
— tengelyszög 313
Orcel, J. 324
ordinárius sugár 272
orientált továbbnövés 97
ortoklász szerkezete 186
ortoszkóp 297
oxidációs öv 392

Ö

összetett iker 101
— izodezmikus szerkezetek 171
övtörvény 40

P

paramágneses kristályok 338
paraméter 37
paramétertörvény 36
paramorf kristályosztály 50
paramorfóza 237
párhuzamos összenövés 97
Pauli-féle tilalmi elv 124
Pauling, L. 136, 137, 139, 144, 145, 146, 148, 149, 159, 162, 177
Pauling-féle szabályok 173
pedion 54
pedionos osztály 56
pegmatit 388
penetrációs iker 99
pentagondodekaéder 82
pentagonikozitetraéderes osztály 84
periklin-iker 104
periódusos rendszer 123, 125, 129
perovszkit szerkezete 171
pertites szerkezet 375
perzisztencia-érték 109
Pfaff, H. 261
piezoelektromosság 340
pirit szerkezete 208
piroelektromosság 342
piroxén 59, 253
plagioklász-sor 372
Planck, M. 123, 265
Planck—Einstein-egyenlet 265

plasztikus deformáció 247
pleokroizmus 328
pleokroós udvar 344
Plinius 17
pneumatolitos szakasz 388
Polányi-féle módszer 122
polarizáció 135
— hatása a szerkezetre 156, 169
polarizációs mikroszkóp 296
polarizátor 296
poláros fény 271
polaroidszűrő 296
polimorfia 212
politip kristály 109
poliszintetikus iker 101
Povarennyik-féle elektronegativitási érték 137
— — görbe 137
pszeudomorfóza 237

R

racionalitás törvénye 36
rácsállandó 29
rácsenergia, ionkristályoké 158
—, atomkristályoké 193
— *Born*-féle egyenlete 158
—, fémes rácsoké 198
rácshibák 226
radioaktív ásványok 343
radiolumineszcencia 330
rádiuszhányados 153
Ramberg, 177
Ramdohr, P. 20
realgár szerkezete 210
reális kristály 226, 258
reflexiós goniométer 34
— pleokroizmus 325
— szín 324
regionális átalakulás 394
rendellenes sugár 272
rendes sugár 272
rétegrácsok 141, 169, 291
rétegszerű rácsok 291
réz-típusú rács 200
Rinne, F. 113
romboéder 72, 73, 74, 75
rombdodekaéder 81
rombos dipiramisos osztály 62
— diszfenoidos osztály 61
— piramisos osztály 61
— rendszer 60
Romé de l'Isle 18, 33
Rosenbusch, H. 20
Rosiwal, W. 20, 260, 261
rostos zeolitok 188
röntgeninterferencia értelmezése *Bragg* szerint 118
— — *Laue* szerint 114
— rendűsége és intenzitása közti összefüggés 119
rubinlaser 332
rugalmassági felület 246
— görbe 246
Rutherford, E. 343
rutil-típusú szerkezet 166

S

saját színű ásványok 327
Scheele, K. W. 21
Scherrer, A. 19
Schmidt S. 24
Schneiderhöhn, H. 20
Schoenflies, A. 51, 52, 88, 89, 91—96, 113
Schottky-féle hibahely 227
Seeber, L. A. 19, 20
segédlemezek 303
Seignette-só 341, 342
selyemfény 326
siklatásos tükörsík 88
SiO_2-módosulatok rácsa 167
— — stabilitási viszonyai 359
Sipőcz L. 23
skaláris sajátságok 241
skiodrom 309, 313
Sklodowska, M. 20
Smekal, A. 257
Smith, G. 137
Sollas, W. J. 145
Snellius—Descartes-féle törvény 268, 272
Sorby, H. C. 20
Spangenberg, K. 277
specifikus forgatóképesség 321

spinelltörvény 98
spinell szerkezete 172
Stark, 255
Stensen, N. (Steno, N.) 18, 33
Stranski, J. N. 231, 232, 233, 258
Strunz, H. 178
sugársebesség 267
sűrűség 241

Sz

szabadsági fok 349
szabályos összenövés 97
— rendszer 80
Szabó J. 23, 24
Szabó Z. 129
Szabó—Lakatos-féle periódusos rendszer 129, 130
Szádeczky-Kardoss E. 263, 389
szakítási szilárdság
szelén-típusú rács 202
szerves üledék 392
szételegyedés 374
szfalerit-típusú rács 195, 207
szfenoid 54, 55
szfenoidos osztály 58
szigetszilikátok 178
szilikátok általános jellemzése 175—178
— csoportosítása 178
— infravörös reflexiós spektruma 178
szimmetria 46
szimmetriaközpont 46
szimmetriasík 46
szimmetriatengely 46
szimmetrikus diszperzió 315
— kioltás 306
szingenetikus ásványtársulás 347
színszórás 270
szkapolitok szerkezete 187
szklerométer 259
szodalitfélék szerkezete 187
szoliduszgörbe 371
szoroszilikátok 180
szögállandóság törvénye 33
sztereografikus projekció 42
szubtrakció 303
szulfidszerkezetek 206—209
szupravezetés 198

T

talk szerkezete 185
Talmage-keménység 325
tektoszilikátok 184
telér 389
teljes kioltás 299
— visszaverődés 270
tengelykép 307, 308, 312
tengelyszög 313, 314
tengelyszögmérő készülék 314
tércsoportok 88, 91—96
térhálós szilikátok 184
térkitöltés 156
termet 108
termikus elemzés 357
termoelektromosság 340
termolumineszcencia 330
tesszerális rendszer 80
tetartoéderes kristályosztály 50
tetraéder 81
tetraéderes dipiramisos osztály 66
— diszfenoidos osztály 66
— kovalens atomrádiusz 145
— pentagondodekaéder 83
— pentagondodekaéderes osztály 83
— piramisos osztály 65
— rendszer 64
— szkalenoéderes osztály 68
— trapezoéderes osztály 67
tetrakiszhexaéder 81
Theophrastos 17
thortveitit szerkezete 180
típia 219
Tokody L. 24
tompa biszektrix 283
— szögfelező 283
torlat 391
totálreflexió 270
— határszöge 270
többalakúság 212
többszínűség 329
Toepler—Schroeder van der Kolk-féle módszer 277, 278
törés 252
törési együttható 269

törésmutató meghatározása beágyazási módszerrel 275
— — prizmamódszerrel 274
— — totálrefraktométerrel 274
transzláció 46
transzvaporizáció 389
tremolit szerkezete 183
triakiszoktaéder 82
triakisztetraéder 82
tribolumineszcencia 330
tridimitrács 167
tridimit stabilitása 359
trigonális dipiramisos osztály 77
— piramisos osztály 72
— rendszer 70, 72
— romboéderes osztály 72
— trapezoéderes osztály 72
triklin rendszer 56
túlhűlés 352

U

ultramarin-típusú váz 187
univalens rádiusz 148
uralkodó kőzetalkotó ásványok 347, 387
— elemek 346
utókristályosodás 386

Ü

üledékes folyamat 345, 346
ütési idomok 252
üvegfény 326

V

valódi fémes szerkezetek 200
— tengelyszög 314
van der Waals-féle kötés 132, 140, 142, 143, 253, 262
van t'Hoff, J. H. 23
vázkristály 234, 321
véglap 54
véglapos osztály 56
vegyértékizomorfia 217
vegyi üledékek 391
vektoriális sajátságok 243
vezetési sáv 332
vezetők 339
Vickers, J. 20, 260
víz fázisdiagramja 350
Volmer, M. 229

W

Wasastjerna, J. A. 147, 148
Weiss, Chr. S. 19, 38
Weissenberg-féle módszer 122
Werner, A. G. 21
whisker 258
Wirtz, J. 177, 178
wolframit-szerkezet 191
wolframit-típusú rács 200
Wollaston, W. H. 19
Wulff-féle háló 44

Z

Zachariasen, W. H. 152
zárt forma 55
zárványok 111
Zay S. 23
zeolit-szerkezet 186
Zimányi K. 24
Zintl-fázis 205
zóna 40
zónaegyenlet 41
zónakör 42
zónatörvény 40
zónás elegykristály 372

Zs

zsírfény 326

TÁJÉKOZTATÓ
AZ SI-MÉRTÉKEGYSÉGEKRŐL

A 8/1976. MT számú rendelet alapján csak a nemzetközi mértékegységrendszer (Système International, jele: SI, kiejtése es-i) használható. Ennek megfelelően, a jelenleg forgalomban levő tankönyvekhez mellékeljük az új mértékegységeket ismertető táblázatot. (A megjegyzés rovatban közöljük a nem használható mértékegységek átszámítási módját is.)

ALAPMENNYISÉGEK ÉS MÉRTÉKEGYSÉGEIK

Az alapmennyiség		Az alapmértékegység		Megjegyzés
neve	jele	neve	jele	
Hosszúság	l	méter	m	angström, jele: Å 1 Å = 0,1 nm
Tömeg	m	kilogramm	kg	mázsa, jele: q 1 q = 100 kg
Idő	t	másodperc	s	
Elektromos áramerősség	I	amper	A	
Termodinamikai hőmérséklet	T	kelvin	K	0 °C = 273,15 K A Celsius-fok korlátozás nélkül használható
Anyagmennyiség	n	mól	mol	
Fényerősség	I_v	kandela	cd	

AZ ÚJONNAN ELŐÍRT SZÁRMAZTATOTT EGYSÉGEK

A mennyiség és jele	SI-egység		A tiltott mértékegységek és átszámításuk SI-egységekre
	neve	jele és értelmezése	
Erő, jele: F	newton (kiejtése: nyúton)	$N = m \cdot kg/s^2$	kilopond, jele: kp, 1 kp = 9,806 65 N ≈ 10 N dyn, 1 dyn = 10^{-5} N
Nyomás, jele: p	pascal (kiejtése: paszkal)	$Pa = N/m^2 = \frac{kg}{m \cdot s^2}$	technikai atmoszféra, jele: at, 1 at = 1 kp/cm² = $= 9{,}806\,65 \cdot 10^4$ Pa ≈ 10^5 Pa, torr (jele: Torr), 1 Torr = 133,322 Pa, higanyoszlop-milliméter, jele: mm Hg, 1 mm Hg = 133,322 Pa
Energia, jele: E Munka, jele: W Hőmennyiség, jele: Q	joule (kiejtése: dzsúl)	$J = N \cdot m = W \cdot s = \frac{m^2 \cdot kg}{s^2}$	kalória, jele: cal, 1 cal = 4,1868 J, 1 m·kp = 9,806 65 J ≈ 10 J erg, 1 erg = 10^{-7} J
Teljesítmény, jele: P	watt	$W = J/s = \frac{m^2 \cdot kg}{s^3}$	lóerő, jele: LE, 1 LE = $= 735{,}498\,75$ W ≈ 735,5 W 1 m·kp/s = 9,806 65 W ≈ ≈ 10 W
Dinamikai viszkozitás, jele: η (kis éta)		$Pa \cdot s = \frac{N}{m^2} \cdot s = \frac{kg}{m \cdot s}$	poise (kiejtése: poáz), jele: P, 1 P = 0,1 Pa·s
Kinematikai viszkozitás, jele: ν		m^2/s	stokes (kiejtése: sztóksz), jele: St, 1 St = 10^{-4} m²/s
Radioaktív sugárforrás aktivitása, jele: A	becquerel (kiejtése: bekerel)	Bq = 1/s	curie (kiejtése: küri), jele: Ci, 1 Ci = $3{,}7 \cdot 10^{10}$ Bq

AZ ÚJONNAN ELŐÍRT SZÁRMAZTATOTT EGYSÉGEK (folytatás)

A mennyiség és jele	SI-egység		A tiltott mértékegységek és átszámításuk SI-egységekre
	neve	jele és értelmezése	
Elnyelt sugárdózis, jele: D	gray (kiejtése: gréj)	Gy (kiejtése: gé-ipszilon) $1\ \text{Gy} = 1\ \text{J/kg} = \text{m}^2/\text{s}^2$	rad, jele: rd, 1 rd = 0,01 Gy
Besugárzási dózis, jele: X		$\text{C/kg} = \text{s}\cdot\text{A/kg}$	röntgen, jele: R, $1\ \text{R} = 2{,}58\cdot10^{-4}\ \text{C/kg}$
Mágneses indukció, jele: B	tesla (kiejtése: teszla)	$\text{T} = \frac{\text{kg}}{\text{s}^2\cdot\text{A}} = \frac{\text{V}\cdot\text{s}}{\text{m}^2}$	gauss, jele: G, $1\ \text{G} = 10^{-4}\ \text{T}$
Mágneses fluxus, jele: Φ (görög nagy fi)	weber (kiejtése: véber)	$\text{Wb} = \text{V}\cdot\text{s} = \frac{\text{m}^2\cdot\text{kg}}{\text{s}^2\cdot\text{A}}$	maxvell, jele: M, $1\ \text{M} = 10^{-8}\ \text{Wb}$
Mágneses térerősség, jele: H		A/m	oersted (kiejtése: örszted) jele: Oe, 1 Oe = 79,577 A/m

NÉHÁNY ÖSSZEFÜGGÉS A HASZNÁLHATÓ MÉRTÉKEGYSÉGEK KÖZÖTT

Mennyiség	Összefüggések
Szög	$1° = \frac{\pi}{180}$ rad (radián)
Terület	1 ha $= 10^4$ m^2
Sebesség	1 km/h $= \frac{1}{3{,}6}$ m/s
Sűrűség	1 t/m^3 $= 10^3$ kg/m^3
Folyadékok és gázok nyomása	1 bar $= 10^5$ Pa
Energia, munka	1 kW·h $= 3{,}6$ MJ (megajoule) 1 eV $= 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ J
Elektromos töltés	1 A·h $= 3600$ A·s $= 3600$ C (coulomb)
Elektromos feszültség	$1\ \mathrm{V} = 1\ \frac{\mathrm{m^2 \cdot kg}}{\mathrm{s^3 \cdot A}}$
Elektromos térerősség	$1\ \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{m}} = 1\ \frac{\mathrm{m \cdot kg}}{\mathrm{s^3 \cdot A}}$
Elektromos kapacitás	$1\ \mathrm{F} = 1\ \frac{\mathrm{A \cdot s}}{\mathrm{V}} = 1\ \frac{\mathrm{s^4 \cdot A}}{\mathrm{m^2 \cdot kg}}$
Mágneses indukció	$1\ \mathrm{T} = 1\ \frac{\mathrm{V \cdot s}}{\mathrm{m^2}} = 1 \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{s^2 \cdot A}}$
Elektromos ellenállás	$1\ \Omega = 1\ \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{A}} = 1\ \frac{\mathrm{m^2 \cdot kg}}{\mathrm{s^3 \cdot A^2}}$
Elektromos fajlagos ellenállás	1 $\Omega \cdot$mm^2/m $= 10^{-6}$ $\Omega \cdot$m
Induktivitás	$1\ \mathrm{H} = 1\ \frac{\mathrm{V \cdot s}}{\mathrm{A}} = 1\ \frac{\mathrm{m^2 \cdot kg}}{\mathrm{s^2 \cdot A^2}}$