

Труды Геологическаго Музея имени Петра Великаго Императорской
Академіи Наукъ. Томъ V. 1911 года.

Travaux du Musée Géologique Pierre le Grand près l'Académie
Impériale des Sciences de St. Pétersbourg. Tome V. 1911.

Нѣкоторые каолинаты и ихъ производныя.

С. Вейбергъ.

(Доложено въ засѣданіи Физико-Математическаго Отдѣленія 23-го марта 1911 г.).

1. Предисловіе.

Экспериментальныя изслѣдованія, излагаемыя въ настоящей работѣ, производились въ промежуткѣ времени между 1898-мъ и 1908-мъ годомъ. Фактическая ихъ сторона въ сжатомъ видѣ была мною докладываема въ засѣданіяхъ отдѣленія физики и химіи Общества Естественныхъ Испытателей при Варшавскомъ Университетѣ¹⁾, а также была опубликована въ рядѣ краткихъ статей въ «Centralblatt für Mineralogie»²⁾, и въ Варшавскомъ еженедѣльникѣ «Chemik Polski»³⁾. Въ 1908-мъ году всѣ эти статьи были мною собраны и напечатаны въ трудахъ Варшавскаго Научнаго Общества подъ заглавіемъ «Syntezy pirogenetycznych glinokrzemianów zasadowych»⁴⁾ въ томъ же сжатомъ видѣ безъ какихъ бы то ни было разсужденій болѣе общаго характера.

1) Протоколы засѣданій и Труды Общества Естественныхъ Испытателей при Императорскомъ Варшавскомъ Университетѣ, Отдѣленія Физики и Химіи 1903—1904.

2) 1904, 728, 730; 1905, 138, 646, 717; 1906, 645; 1908, 326, 395, 520.

3) 1906, 545, 561, 577, 785, 761.

4) Prace Towarzystwa Naukowego Warszawskiego, III Wydziału nauk matematycznych i przyrodniczych № 1. 1908.

Настоящее изложеніе является обобщеніемъ добытыхъ мною фактическихъ данныхъ; въ немъ кромѣ того дѣлается попытка сопоставленія полученныхъ мною соединеній съ имѣющимися въ наукѣ теоріями алюмосиликатовъ.

Въ настоящей работѣ я излагаю свои опыты болѣе подробно, а также описываю методы изслѣдованія, чего до сихъ поръ не дѣлалъ въ своихъ сокращенныхъ публикаціяхъ, носящихъ во многомъ характеръ предварительныхъ сообщеній.

Изслѣдованія, описанныя въ настоящей работѣ, производились мною, какъ указано выше, въ періодѣ 1898—1908 г. въ Минералогической Лабораторіи Варшавскаго Университета, состоявшей въ то время въ завѣдываніи профессора Георгія Викторовича Вульфа. Пользуюсь случаемъ, чтобы засвидѣтельствовать здѣсь свою горячую благодарность профессору Г. В. Вульфу за его дружеское отношеніе къ моимъ работамъ, и за любезное предоставленіе всѣхъ средствъ лабораторіи для моихъ изслѣдованій.

Точно также выражаю благодарность доктору С. С. Тугуту за любезное пожертвованіе прекраснаго матеріала для изслѣдованій, за радушное предоставленіе его частной богатой библіотеки въ мое пользованіе и за многія литературныя справки, которыя были имъ мнѣ сообщаемы съ рѣдкой предупредительностію.

Софія Петровна Постовская любезно взяла на себя трудъ веденія корректуры. Выражаю здѣсь сердечную благодарность С. П. за эту чрезвычайно важную для меня помощь.

С. Вейбергъ.

«Hominum intellectui non plumae addendae, sed plumbum potius et pondera, ut cohibeant omnem saltum et volatum».

Francisci Baconis Novum Organum. Liber I, Aphorismus CIV. Editionis Melzeri (Lipsiae 1840) pag. 110.

2. Введение.

Земная кора—это кварцъ и алюмосиликаты. Химизмъ явленій, въ ней происходящихъ, можетъ быть правильно истолкованъ только по столько, по сколько изучены химическія свойства алюмосиликатовъ. Если въ данномъ случаѣ умѣстны сравненія, то изученіе химическаго строенія алюмосиликатовъ для химіи земной коры имѣетъ такое же значеніе, какое для физиологіи ассимиляціи углерода растеніями имѣетъ изученіе строенія веществъ, входящихъ въ составъ такъ называемаго хлорофилла, или для толкованія физиологическихъ функцій крови познаніе химической конституціи гемина и его производныхъ.

Первымъ условіемъ удачнаго рѣшенія задачъ, связанныхъ съ вопросами о химической конституціи данныхъ соединеній, является совершенная однородность и чистота исходнаго матеріала. Между тѣмъ, хотя слова: «свѣжій», «чистый», «однородный» встрѣчаются очень часто въ научной литературѣ, хотя различные исследователи относятъ такія слова къ очень многимъ мѣсторожденіямъ минераловъ, однако, какъ рѣдко слѣдуетъ ихъ употреблять можетъ понять только тотъ, кто ставитъ строго — химическія требованія матеріаламъ, подлежащимъ точному химическому изученію¹⁾, у кого многіе годы прошли въ раздѣленіяхъ тяжелыми

1) Haup. C. Dölter: Sitz. d. Ak. Wien. 115, 725. A. Day & E. F. Allen: Z. f. phys. Chem 54: точки плавленія «чистыхъ» полевыхъ шпатовъ разнятся на 200°.

жидкостями, въ химическихъ анализахъ, въ детальномъ изученіи микроскопическихъ включеній.

Природные минералы, даже изъ самыхъ извѣстныхъ мѣсто-рожденій, полны всякихъ механическихъ включеній, первичныхъ и вторичныхъ, отъ которыхъ отдѣлить ихъ очень трудно; кромѣ того они всегда являются твердыми растворами различныхъ соединений. Ничего подобнаго не представляетъ искусственное соединеніе, приготовленное изъ совершенно чистыхъ матеріаловъ.

Въ химіи алюмосиликатовъ положены только основанія. Природные минералы представляютъ слишкомъ сложный и трудный объектъ изслѣдованія, и поэтому слѣдуетъ начать съ объектовъ болѣе простыхъ, какими являются лабораторные алюмосиликаты.

Химическое строеніе алюмосиликатовъ будетъ выяснено не анализомъ и арифметической его обработкой, а синтезомъ, подстановкой и разщепленіемъ, подобно тому, какъ это имѣетъ мѣсто во всѣхъ другихъ химическихъ соединеніяхъ, главнымъ образомъ органическихъ. Развѣ когда нибудь можно было бы ожидать разцвѣта химіи, если бы химики *только* элементарно анализировали вещества, хотя бы даже кристаллическія, выдѣляемыя организмами?

Изученіе самыхъ разнообразныхъ случаевъ синтеза алюмосиликатовъ прежде всего является источникомъ матеріала для изслѣдованій надъ подстановкой и разщепленіемъ. Кромѣ того, синтезомъ можно установить, на какое разнообразіе типовъ способны алюмосиликаты. Такъ что, мнѣ кажется, при современномъ состояніи химіи алюмосиликатовъ, на первомъ мѣстѣ слѣдуетъ поставить изученіе искусственныхъ алюмосиликатовъ, какъ болѣе простыхъ, и притомъ болѣе разнообразныхъ, вслѣдствіе разнообразія условій лабораторнаго эксперимента.

Изслѣдователи алюмосиликатовъ идутъ различными самостоятельными и обособленными путями. Одинъ путь, это химическій анализъ естественныхъ алюмосиликатовъ и расчетъ данныхъ анализа главнымъ образомъ на основаніи понятія объ изо-

морфныхъ смѣсяхъ. Эти изслѣдованія сослужили большую службу во многихъ случаяхъ, и благодаря наблюдательности и догадливости изслѣдователя иногда приводили даже къ предъугадыванію нѣкоторыхъ соединений, какъ напр. типъ соединенія — $M^{II}R^{III}_2SiO_6$ — выведенный Чермакомъ изъ вычисленій анализомъ пироксеновъ. Однако, не только въ болѣе сложныхъ, но и въ нѣкоторыхъ простыхъ случаяхъ онъ не приводитъ и не можетъ привести къ окончательному, неоспоримому результату. Во первыхъ, многіе алюмосиликаты представляютъ очень сложныя соединенія, такъ что анализъ не въ состояніи дать отвѣта на вопросъ объ ихъ составѣ, подобно тому, какъ элементарный анализъ безсиленъ по отношенію къ углеводородамъ съ большимъ числомъ атомовъ углерода въ частицѣ. Во-вторыхъ, многіе природные алюмосиликаты почти недоступны намъ въ ихъ первоначальномъ свѣжестѣ и чистомъ видѣ. Въ третьихъ, для нѣкоторыхъ алюмосиликатовъ неизвѣстно, является ли данная составная часть «конституціонной»¹⁾, или, напротивъ, только частичнымъ замѣщеніемъ или же частію соединенія изоморфно примѣшаннаго. Наконецъ иногда невозможно вывести формулу благодаря желанію вывести одну химическую формулу для группы соединеній, обладающихъ физическимъ изоморфизмомъ²⁾.

Второй путь, по которому слѣдуютъ изслѣдователи алюмосиликатовъ, это синтезъ соединеній, обладающихъ составомъ и физическими свойствами природныхъ минераловъ. Здѣсь мы имѣемъ двѣ категоріи синтезовъ. Одни синтезы имѣютъ въ виду объяснить происхожденіе данныхъ соединеній въ природѣ (какъ напр. многіе синтезы Лемберга, почти всѣ Морозевича); ихъ можно назвать синтезами минералогическими, петрографическими

1) Напр. дюмортиеритъ, которому W. T. Schaller (z. f. Kr. 41, 42) приписываетъ формулу: не $Al_3Si_3O_{18}$, но $8Al_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot H_2O \cdot 6SiO_2$ или $16Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3 \cdot 3H_2O \cdot 12SiO_2$. Или K и Na въ нефелинахъ; см. С. С. Тугутъ: О химическомъ строеніи нѣкоторыхъ алюмосиликатовъ. Юрьевъ, 1894, стр. 41; и J. Morozewicz T. XLVII, Seryi B, Rozpraw Wydz. mat. przyr. Akad. Um. w Krakowie, p. 405.

2) J. Morozewicz, l. c. 394.

или геологическими. Другіе же синтезы, всё тѣ, которые произведены напр. въ сплавахъ борной кислоты, ванадіевокислаго литія и т. п., уже чисто химическіе. Они иногда имѣютъ большое значеніе въ уясненіи химическаго состава минераловъ или въ пониманіи изоморфныхъ рядовъ (какъ напр. классическіе синтезы Эбельмена), но ихъ слѣдуетъ строго отличать отъ предыдущихъ и отнюдь не дѣлать по нимъ заключеній, относящихся къ явленіямъ въ земной корѣ. Къ этой категоріи можно отнести много синтезовъ, производящихся въ различной заводской практикѣ, разобранныхъ и изученныхъ главнымъ образомъ Фогтомъ.

Третій родъ относящихся сюда изслѣдованій, по моему, самый важный въ химіи алюмосиликатовъ, это тѣ подстановки, расщепленія и присоединенія, которыхъ такое удивительное множество произвелъ неутомимый Лембергъ, а также его ученикъ и послѣдователь Тугутъ.

Четвертая категорія работъ по химіи алюмосиликатовъ—это теоретическія обобщенія. Ихъ немного, притомъ они очень различнаго качества. По моему, научное значеніе имѣютъ только взгляды, высказываемые В. И. Вернадскимъ, С. С. Тугутомъ и Г. А. Морозевичемъ.

Что же касается всѣхъ прочихъ попытокъ объяснить и символизировать химическую структуру алюмосиликатовъ, то хотя въ ряду этихъ пспытокъ блестятъ самыя заслуженныя въ наукѣ имена, къ сожалѣнію ихъ слѣдуетъ отнести къ ряду «ариметическихъ упражненій».

Наконецъ имѣется еще пятый типъ изслѣдованій алюмосиликатовъ—это искусственное полученіе алюмосиликатовъ, не имѣющихъ себѣ равныхъ между минералами. Я именно остановился на этой категоріи изслѣдованій. До сихъ поръ она была трактуема различными изслѣдователями какъ то случайно; фактовъ въ ней немного; а между тѣмъ, мнѣ думается, полученіе новыхъ типовъ въ ряду такихъ темныхъ соединеній, какъ алюмосиликаты, вовсе не мало важное дѣло. Мнѣ кажется, изслѣдованіе вопроса, къ какимъ химическимъ функціямъ и типамъ способны

данныя соединенія, не менѣе важно, чѣмъ изслѣдованіе производныхъ отъ типовъ намъ уже извѣстныхъ. Я и задумалъ заняться этимъ типомъ синтезовъ систематически.

Такъ какъ самая распространенная въ природѣ алюмокремневая кислота — *каолинъ*, и такъ какъ соли этой кислоты являются самымъ постояннымъ типомъ, вслѣдствіе этого въ основу своихъ изслѣдованій я и положилъ изученіе производныхъ каолина. Условія лабораторіи, въ которой я работалъ, заставили меня экспериментировать сухимъ путемъ.

И такъ, на слѣдующихъ страницахъ этой работы будутъ изложены синтезы пирогенетическихъ основныхъ алюмосиликатовъ, получающихся отъ плавленія каолина съ разными солями, плавящимися безъ полного разложенія при температурѣ бунзенской горѣлки. Кромѣ того я опишу нѣкоторыя тѣла съ хромомъ и желѣзомъ, а также не содержація кремнезема. Передъ описаніемъ полученныхъ мною соединеній я опишу методы моихъ изслѣдованій, а при описаніи синтезовъ я буду стараться сопоставлять ихъ съ имѣющимися въ научной литературѣ теоретическими взглядами на алюмосиликаты.

3. Методы изслѣдованія.

а. Методы синтеза.

Матеріалы. Основнымъ и главнымъ матеріаломъ моихъ синтетическихъ опытовъ былъ каолинъ. Въ моемъ распоряженіи было пять каолиновъ: мейссенскій каолинъ, сырой, купленный въ минеральной конторѣ Фрейбергской горной академіи, мейссенскій каолинъ отмученный, осажденный известковой водой, купленный на королевскомъ саксонскомъ фарфоровомъ заводѣ, сырой корнваллійскій каолинъ отъ Д-ра Ф. Кранца, сырой каолинъ съ юга Россіи, неизвѣстнаго мѣсторожденія, пріобрѣтенный на одномъ изъ варшавскихъ ультрамариновыхъ заводовъ и наконецъ прекрасный карльсбадскій каолинъ любезно пожертвованный мнѣ докторомъ С. С. Тугутомъ. Еще разъ, пользуясь случаемъ,

выражаю горячую благодарность Д-ру С. С. Тугуту за этотъ чрезвычайно цѣнный подарокъ. Это тотъ самый каолипъ, который служилъ матеріаломъ классическихъ изслѣдованій И. И. Лемберга и С. С. Тугута надъ группой содалита. Химическій анализъ этого каолина былъ произведенъ два раза: разъ Лембергомъ и разъ Тугутомъ. Вотъ ихъ результаты:

№ 1. SiO ₂	46.21	7651	2.12
Al ₂ O ₃	36.91	3611	1.00
CaO	0.42		
K ₂ O	0.80		
H ₂ O	13.97	7752	2.15
R ¹⁾	1.88		

100.19

№ 2. SiO ₂	46.07	7626	2.05
Al ₂ O ₃	37.94	3712	1.00
CaO	0.27		
K ₂ O	0.80		
H ₂ O	13.93	7730	2.08
R ¹⁾	1.39		

100.40

№ 2а. SiO ₂	46.64	7720	2
Al ₂ O ₃	39.45	3860	1
H ₂ O	13.91	7720	2

100

№ 1. Анализъ карльсбадскаго каолина, произведенный И. И. Лембергомъ. *Z. d. d. g. G.* 1883, 577.

№ 2. Анализъ этого же каолина, произведенный С. С. Тугутомъ. *Min. Chem. St.* 14.

1) R = остатокъ, неразложимый въ H₂SO₄.

№ 2а. Вычислено изъ отношенія $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ т. е. по формулѣ $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Для своихъ цѣлей я подвергалъ этотъ каолинъ еще такой очисткѣ: смѣсью 50%-ныхъ водныхъ растворовъ соляной, азотной и сѣрной кислоты, при температурѣ около $+ 80^\circ \text{C}$, промывалъ его до полной бѣлизны и до полнаго обезцвѣчиванія раствора¹⁾. Первоначальный цвѣтъ каолина слегка желтоватый; растворъ кислоты при первой обработкѣ окрашивался въ слабозелтый цвѣтъ. Послѣ многократной промывки я отмучивалъ его водопроводной водой и собиралъ мельчайшую пыль. Болѣе крупныхъ зеренъ оставалось очень немного. Отстоявшійся каолинъ я собиралъ на асбестовый фильтръ, отсасывалъ водянымъ насосомъ, опять разбалтывалъ въ водѣ и еще разъ промывалъ его однопроцентнымъ растворомъ фтористо-водородной кислоты, а потомъ пятипроцентнымъ растворомъ соляной кислоты, послѣ чего многократно его декантировалъ дистиллированной водой; окончательная промывка была совершаема дистиллированной водой на асбестовомъ фильтрѣ съ употребленіемъ водяного насоса. Такъ очищенный каолинъ, высушенный на воздухѣ, представлялъ плотную массу, которая легко растрепалась въ мельчайшій бѣлый порошокъ. Этотъ матеріалъ я употреблялъ только для нѣкоторыхъ окончательныхъ опытовъ. Всѣ же предварительные опыты я производилъ или съ другими каолинами, или, когда ихъ у меня уже не стало, съ каолиномъ Д-ра Тугута въ сыромъ видѣ.

Южпорусскій каолинъ, подвергнутый такой же точно обработкѣ, представлялъ изъ себя порошокъ немножко сѣрватаго оттѣнка; составъ его послѣ описанной очистки:

№ 3. SiO_2	45.76	7576	1.94
Al_2O_3	39.87	3901	1.00
H_2O	14.44	8013	2.05
	100.07		

1) S. Kasai. Die Wasserhaltigen Aluminium-silicate. In. Diss. München. 1896, p. 24.

№ 3а. SiO_2	46.64	7720	2
Al_2O_3	39.45	3860	1
H_2O	13.91	7720	2

100

№ 3. *Анализ южнорусскаго каолина, неизвѣстнаго мѣсто-рожденія, промытаго кислотами и отмученнаго.*

№ 3а. *Вычислено изъ отношенія $2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$ т. е. по формуль $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8.\text{H}_2\text{O}$.*

Корнваллійскій каолинъ отъ Д-ра Ф. Кранца въ Боннѣ, даже въ сыромъ видѣ безукоризненной бѣлизны, очищенный вышеописаннымъ образомъ обнаружилъ слѣдующій составъ:

№ 4. SiO_2	47.50	7864	2.11
Al_2O_3	38.00	3718	1.00
H_2O	12.50	6936	1.86
CaO	1.00		
K_2O	1.02		
Na_2O	сл.		

100.02

Вслѣдствіе неудовлетворительнаго состава, онъ былъ изъятъ изъ употребленія, но съ нимъ были производимы предварительные опыты, которые давали иногда хорошіе продукты.

Мейссенскій каолинъ, прибрѣтенный на саксонскомъ королевскомъ фарфоровомъ заводѣ, хотя очень старательно отмученный и представлявшій собою порошокъ снѣжной бѣлизны, пришлось старательно промыть кислотами, чтобы очистить его отъ извести, коей онъ былъ осажденъ. Послѣ этой очистки обнаруженъ былъ слѣдующій химическій составъ:

№ 5. SiO ₂	49.41	8180	2.25
Al ₂ O ₃	37.06	3626	1.00
H ₂ O	13.53	7508	2.07

100.00¹⁾

№ 5а. SiO ₂	49.57	8208	2.25
Al ₂ O ₃	37.28	3648	1.00
H ₂ O	13.15	7296	2.00

100.00

№ 5. Состав промытого кислотами и отмученного мейсенского каолина.

№ 5а. Вычислено изъ отношенія $9SiO_2.4Al_2O_3.8H_2O$, т. е. по формуль: $H_{16}Al_8Si_9O_{38}$.

Матеріаль этотъ былъ употребляемъ для различныхъ предварительныхъ опытовъ и такъ какъ одинъ изъ этихъ опытовъ доставилъ продуктъ очень хорошій, заслуживающій анализа, то и былъ произведенъ анализъ самаго каолина. Послѣ того, какъ онъ обнаружилъ выше найденный составъ, былъ изъятъ изъ употребленія.

Что касается пятого каолина, сырого, отъ Фрейбергской конторы, то онъ употреблялся первоначально для подготовительныхъ опытовъ и анализированъ не былъ, но послѣ того, какъ былъ обнаруженъ составъ каолина № 4, тоже былъ изъятъ изъ употребленія.

Кромѣ каолина я пользовался также воднымъ кремнеземомъ и воднымъ глиноземомъ, воднымъ метасиликатомъ натрія и алюминатомъ натрія. Эти матеріалы были приобрѣтены у извѣстной берлинской фирмы Ц. А. Ф. Кальбаумъ.

Водный кремнеземъ былъ мною очищаемъ прежде всего многократнымъ дигерированіемъ дистиллированной водой на водяной банѣ, потомъ соляной кислотой, а потомъ опять водой.

1) Сумма 100 случайна. Всѣ составныя части опредѣлены непосредственно.

Отфильтрованный, промытый, отсосанный, растворенный во фтористоводородной кислотѣ и удаленный выпариваніемъ, — почти не оставлялъ никакого остатка. Высушенный на воздухѣ, обнаруживалъ содержаніе воды около 25%. Такъ какъ содержаніе воды въ немъ мѣняется, то она была въ немъ опредѣляема передъ каждой серіей опытовъ.

Водный глиноземъ былъ полученъ отъ указанной фирмы въ видѣ бѣлаго, тонкаго, очень трудно растворимаго въ соляной кислотѣ порошка. Я его очищалъ такъ же, какъ и кремнеземъ. Послѣ очистки, высушенный на воздухѣ онъ содержалъ около 42% воды¹⁾. Прокаленный до полного удаления воды, сплавленный съ пироксѣноокислымъ натріемъ и двукратно осажденный амміакомъ въ присутствіи большого избытка хлористаго аммонія, онъ обнаружилъ ту же массу — доказательство его чистоты. А именно: 0.5315 *g.* воднаго глинозема послѣ прокаливанія до постояннаго вѣса вѣсило 0.3092 *g.* Послѣ растворенія, двукратнаго осажденія, промыванія, фильтрованія и прокаливанія безводнаго глинозема получилось 0.309 *g.*

Окись хрома я приготовлялъ, разлагая нагрѣваніемъ кальбаумовскій *purissimum pro analysi* двухромовокислый аммоній. Сѣрватозеленая окись хрома, получающаяся отъ этой реакціи, содержитъ 1.55% летучихъ частей. Послѣ прокаливанія она пріобрѣтаетъ прекрасный зеленый цвѣтъ. Я пользовался также водной окисью хрома, которую готовилъ изъ чистѣйшаго двухромовокислаго аммонія, путемъ возстановленія его метиловымъ алкоголемъ и осажденія амміакомъ. Осажденіе производилось двукратно.

Водная окись желѣза приготовлялась двукратнымъ осажденіемъ амміакомъ изъ раствора чистѣйшаго кальбаумовскаго хлорнаго желѣза. Осажденіе окиси хрома и желѣза производилось въ горячихъ, очень разведенныхъ растворахъ, въ дистиллированной водѣ.

1) 15 января 1898 года 42.01% H₂O, 25 сентября 1900 года 41.82% H₂O, 24 декабря 1905 года 41.74% H₂O.

Кальбаумовскій метасиликатъ натрія имѣлъ слѣдующій составъ:

№ 6. SiO ₂	23.57	390	1.01
Na ₂ O	24.00	386	1.00
H ₂ O	52.00	2889	7.41
	<hr/>		
	99.57		

№ 6. Анализ воднаго метасиликата натрія.

Отношеніе SiO₂ : Al₂O₃ вполне удовлетворительно. Вслѣдствіе большой гигроскопичности, содержаніе воды опредѣлялось всякій разъ непосредственно передъ опытомъ.

Натріевый алюминатъ, отъ той же фирмы, обнаружилъ составъ нижеслѣдующій:

№ 7. SiO ₂	1.00		
Al ₂ O ₃	29.32	2870	1
Na ₂ O	31.52	5070	1.77
CO ₂ + H ₂ O	38.00		
	<hr/>		
	99.84		

№ 7. Анализ воднаго алюмината натрія.

Такъ какъ алюмосиликаты хорошо кристаллизуются въ основной средѣ, то помимо избытка Na₂O этотъ алюминатъ иногда мною употреблялся.

Источникомъ основаній служили углекислыя соли литія, натрія, калия, кальція, стронція и барія. Всѣ эти реактивы были пріобрѣтены у Кальбаума; чистота ихъ была изслѣдована по Крауху (Крауч, Die Prüfung d. chem. Reagentien, Berlin 1896) и найдена совершенно удовлетворительной.

Опыты велись въ большомъ избыткѣ сѣрнокислыхъ, хромовокислыхъ, вольфрамовокислыхъ, хлористыхъ и бромистыхъ солей. Всѣ эти соли, пріобрѣтенныя у Кальбаума, а также и у Мэрка, въ видѣ сортовъ «purissima pro analysi» дѣйствительно были безукоризненны, особенно хлористыя и сѣрнокислыя. Въ

одномъ только случаѣ, по необъяснимому случаю, ко мнѣ попала банка съ хромовокислымъ калиемъ, содержащимъ значительныя количества извести и магнезіи.

Количественно анализированы были только тѣ матеріалы, отношеніе которыхъ должно было быть точно отвѣшено по формулѣ, т. е. каолинъ, кремнеземъ, глиноземъ, метасиликатъ, алюминатъ, полуторныя окиси и углекислыя соли.

Такъ какъ содержаніе воды въ нихъ колеблется, то она контролировалась отъ времени до времени.

Плавни въ избыткѣ были испытываемы на чистоту, но не анализированы. Они заключали такое минимальное количество примѣсей, что подъ дѣйствіемъ массы результирующей алюмосиликатъ содержалъ только одно основаніе.

Приготовленіе матеріала къ синтезу. Всѣ матеріалы заранее были старательно растираемы въ фарфоровой, потомъ въ агатовой ступкѣ. Количества ихъ, за исключеніемъ той соли, въ избыткѣ которой производилась реакція, отвѣшивались на такъ называемыхъ «прецизионныхъ» вѣсахъ съ алюминіевымъ коромысломъ, съ точностію до пяти милиграммовъ. Соль, въ избыткѣ которой происходила реакція, отвѣшивалась на торговыхъ вѣсахъ съ точностію до одного грамма.

Опыты обыкновенно производились съ тремя граммами каолина, или съ соответственнымъ количествомъ окисловъ. Избытокъ соли, въ сплавѣ которой происходила реакція, брался съ такимъ расчетомъ, чтобы на граммолекулу употребленнаго каолина приходилось больше сорока граммолекулъ галоидной соли щелочного металла, или больше двадцати граммолекулъ сѣрнокислой или хромокислой соли, или галоидной соли щелочноземельнаго металла. Такія отношенія были вызваны съ одной стороны величиной тиглей, съ другой — рядомъ предварительныхъ опытовъ, коими установлены максимумъ алюмосиликата и минимумъ плавня, при которомъ хорошо происходитъ кристаллизація.

Смѣсь готовилась нижеслѣдующимъ образомъ. На дно большой фарфоровой ступки помѣщались 1—2 грамма той соли, въ сплавѣ

которой должна была производиться реакція. Въ эту небольшую массу соли постепенно вносилось отвѣшенное количество каолина, при постоянномъ растираніи порошка. Потомъ вносилась постепенно углекислая соль, и наконецъ постепенно же избытокъ плавня. Послѣ того какъ уже почти весь пламень былъ внесенъ, и порошокъ на глазъ былъ совершенно однороденъ, онъ дальше растирался въ агатовой ступкѣ, а потомъ еще нѣсколько разъ просѣивался черезъ сито, и наконецъ черезъ мѣдную проволочную сѣтку 0.25 миллиметра отверстія.

Опытъ показалъ, что лучшіе кристаллы получаются въ старательнѣе приготовленной смѣси.

Въ опытахъ съ отдѣльными окислами всегда первымъ растирался четырехвалентный, потомъ трехвалентный, а въ концѣ углекислая соль.

Опыты всегда производились исключительно только въ платиновыхъ тигляхъ.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ было удобно сплавить въ тиглѣ небольшое количество плавня и покрыть слоемъ его дно и стѣнки тигля. Это оказывалось удобнымъ въ тѣхъ случаяхъ, когда продуктъ реакціи приставалъ къ стѣнкамъ тигля.

Приготовленные вышеуказаннымъ способомъ порошки вносились въ тигель при легкомъ его постукиваніи. Трамбовать плотно никогда не слѣдуетъ, такъ какъ при нагрѣваніи тигля расширяющійся и запертый въ плотно сдавленномъ порошокѣ воздухъ выбрасываетъ содержимое тигля.

Источники высокой температуры. Такъ приготовленная смѣсь подвергалась нагрѣванію. По причинамъ, независящимъ отъ личнаго состава лабораторіи, я могъ пользоваться только газовой горѣлкой и печкой Пэрро. Кромѣ того лабораторія не имѣла никакихъ приспособленій для измѣренія высокихъ температуръ. Не нуждается въ объясненіи, какъ важна эта помѣха и въ научномъ и въ практическомъ смыслѣ. Но надо было съ этимъ мириться.

Я пользовался обыкновенно большой горѣлкой Тэклю, которую для безопасности снабдилъ металлической сѣткой по

способу Мюнке. Иногда я прибѣгала къ горѣлкамъ Мюнке средней величины. Для усиленія нагрѣванія, или для того, чтобы его сдѣлать болѣе равномернымъ, я окружала тигель глинянымъ цилиндромъ (тѣмъ самымъ, которымъ пользовался при аналогичныхъ опытахъ Морозевичъ)¹⁾ или асбестовой трубой разной величины. Иногда полезно было пользоваться большой печкой Гемпеля. При пользованіи горѣлкой и печкой Гемпеля, тигель нагрѣвался непосредственно пламенемъ. Въ случаяхъ же употребленія печки Пэрро, платиновый тигель обертывался тонкой асбестовой бумагой, и помѣщался въ гессенскій, шамоттовскій или моргановскій тигель, который послѣ этого наполнялся до краевъ чистымъ кварцевымъ пескомъ.

Нагрѣваніе производилось различно: иногда сразу полнымъ пламенемъ, иногда постепенно; иногда приходилось быстро сплавлять содержимое тигля и потомъ понижать температуру. Такого рода приемы всякій разъ устанавливались на предварительныхъ опытахъ, на которыхъ тоже устанавливалось, слѣдуетъ ли въ данномъ случаѣ нагрѣвать тигель полнымъ пламенемъ горѣлки, среднимъ или слабымъ. Все это дѣлалось затѣмъ, чтобы получить продуктъ по возможности лучше окристаллизованный.

Пробы. Первоначально, слѣдуя описаніямъ подобныхъ опытовъ Лемберга, а главнымъ образомъ Морозевича, я продолжительно нагрѣвала тигель и изслѣдовала продуктъ послѣ прекращенія опыта. Но потомъ я стала контролировать ходъ опыта, вынимая изъ тигля отъ времени до времени маленькія количества содержамаго и изслѣдуя ихъ подъ микроскопомъ. Въ началѣ я вынимала эти «пробы» въ промежуткахъ нѣсколькихъ часовъ, но потомъ убѣдился, что иногда ихъ слѣдуетъ вынимать чрезъ нѣсколько минутъ. Этотъ контроль производится такъ. Раскаленное ушко толстой платиновой проволоки быстро погружается въ жидкое или полужидкое содержимое тигля и быстро вынимается обратно. Въ ушкѣ задерживается капля сплава, которую я

1) I. Морозевичъ. Опыты надъ образованіемъ минераловъ въ магмѣ. Варшава, 1897, стр. 133.

растираю въ ступкѣ и растворяю въ водѣ: нерастворимый въ водѣ остатокъ изслѣдую подъ микроскопомъ.

Охлажденіе. Когда проба обнаруживала желанный результатъ, или когда на предварительныхъ опытахъ было установлено время, по истеченіи котораго опытъ слѣдовало прекратить¹⁾, я или давалъ тиглю постепенно охлаждаться, или же, взявъ его щипцами за край, сразу охлаждалъ, погружая, но не доводя конечно до края, въ ледяную воду. Тотъ или другой способъ охлажденія всегда былъ вызванъ тѣми или другими соображеніями, или относительно легкаго вниманія содержамаго изъ тигля, или относительно дальнѣйшаго вліянія сплава на алюмосиликатъ.

Выщелачиваніе. Если освобожденный изъ тигля сплавъ былъ по виду однороденъ, то онъ дальше пускался въ дѣло цѣликомъ; если же онъ не былъ однороденъ, то выдѣляющіяся его части обрабатывались отдѣльно. Обработка эта состояла въ выщелачиваніи плавня и въ очисткѣ нерастворимаго въ водѣ силиката. Сплавъ прежде всего раздроблялся на куски не больше спичечной головки, а потомъ обрабатывался большой массой холодной дистиллированной воды. Если при соприкосновеніи сплава съ водою происходило замѣтное нагрѣваніе, какъ это имѣло мѣсто съ литіевыми и кальціевыми сплавами, то эта обработка производилась въ литровомъ стаканѣ, или еще лучше, въ такой же колбѣ, при энергическомъ встряхиваніи и помѣшиваніи. Если же слишкомъ ощутительнаго выдѣленія теплоты не было, то очень удобнымъ оказывался слѣдующій способъ. На небольшой діализаторъ я привязывалъ, вмѣсто перепонки, кусокъ грубаго полотна. Помѣстивъ діализаторъ въ верхнюю часть высокаго, наполненнаго водою стакана, я бросалъ въ него раздробленный сплавъ и растиралъ его пестикомъ на полотнѣ, подъ тонкимъ слоемъ воды. Растворъ, болѣе тяжелый нежели чистая вода, устремляется тогда внизъ, освобождаясь отъ плавня силикатъ легко про-

1) Бывали синтезы, въ которыхъ оказалось цѣлесообразно не открывать тигля и не беспокоить сплава.

ходить чрезъ рѣдкое полотно и осаждался на днѣ сосуда окончательно очищается. Сплавъ все время омывается слабымъ растворомъ, вслѣдствіе чего обработка совершается очень быстро. Спекшіеся, нерасходящіеся въ водѣ куски остаются на полотнѣ и устраниются. Какъ только силикатъ садился на дно, я сливалъ съ него растворъ, отмучивалъ отъ слишкомъ мелкихъ кристалликовъ, отъ пыли, отъ аморфныхъ хлопьевъ и т. п. смотря по реакціи. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, всякій разъ указанныхъ ниже, я прибѣгалъ къ дѣйствию очень разведенныхъ кислотъ, раствора хлористаго аммонія и хлористаго калия, а также къ тяжелымъ жидкостямъ: іодистому метилу и бромому.

Всѣ эти операціи производились всегда на холоду. Какъ видно, мною были предприняты всѣ осторожности, чтобы синтезированный силикатъ не пострадалъ отъ слишкомъ концентрированныхъ и нагрѣтыхъ растворовъ. Это дѣлалось мною на основаніи того, что намъ уже давно извѣстно о подвижности алюмосиликатовъ, образовавшихся напр. въ юныхъ лавахъ. Однако я долженъ здѣсь же замѣтить, что гораздо опаснѣе для этихъ соединеній чистая горячая вода, нежели холодные концентрированные растворы.

Отмученный и промытый декантацией продуктъ окончательно переносился на бумажный фильтръ. Для этой цѣли я всегда пользуюсь быстро - просачивающей бумагой Шлейхера и Шюлля съ черной лентой. Окончательное промываніе на фильтрѣ прерывалось какъ только соотвѣтственный реактивъ указывалъ, что промывныя воды стекали чистыя. Отсосавъ послѣднюю промывную воду, я отставлялъ воронку съ порошкомъ сушиться на воздухъ при обыкновенной температурѣ. Получающіяся при такой обработкѣ отъ 1 до 2 граммовъ порошка по истеченіи недѣли всегда совершенно сухи. Тогда я освобождалъ порошокъ изъ фильтра и просѣивалъ сквозь мѣдную сѣтку 0.15 миллиметра отверстія. Эта манипуляція введена для того, чтобы очистить порошокъ отъ волосковъ фильгровальной бумаги, которые собираются при этомъ въ пушистые, не проходящіе сквозь сѣтку клубочки.

Такъ приготовленный порошокъ готовъ къ аналитической обработкѣ.

Оптическое изслѣдованіе. До сихъ поръ я не говорилъ ничего объ изслѣдованіи однородности продукта всякаго опыта. Но это дѣлалось мною начиная съ разсмотрѣнія первой «пробы», вынутой изъ расплавленной смѣси, и постоянно сопровождало всѣ манипуляціи выщелачиванія, декантаци и промыванія, просѣиванія и высушиванія. Я, съ полнымъ сознаниемъ важности вопроса, подчеркиваю, что при описываемыхъ опытахъ я всегда велъ строгій микроскопическій контроль.

Микроскопическое изслѣдованіе сплава во время плавленія имѣеть цѣлью контроль надъ ходомъ реакціи. На первыхъ порахъ видны первоначальные матеріалы въ стадіяхъ ихъ начинающагося разложенія, каолинъ напр. сбивается въ маленькіе, мутные, сѣроватые комочки. Потомъ, нерастворимый въ водѣ матеріалъ дѣлается все болѣе и болѣе свѣтлымъ и чистымъ, наконецъ представляетъ изъ себя мельчайшій безформенный порошокъ, въ которомъ тамъ и сямъ появляются кристаллы; число ихъ увеличивается, наконецъ весь продуктъ является окристаллизованнымъ. Конечно, бываютъ и такіе случаи, когда уже въ самомъ началѣ реакціи появляются кристаллы, и по мѣрѣ дальнѣйшаго нагрѣванія количество сырого матеріала убываетъ, а возрастаетъ количество образующагося соединенія.

Кромѣ того, чтобы убѣдиться въ законченности реакціи, микроскопическій контроль ея имѣеть еще другую цѣль. Не всякій алюмосиликатъ переноситъ данныя условія сплава, если напр. сплавъ слишкомъ основной, то образующійся алюмосиликатъ является уже въ видѣ нестойкаго вещества, по всей вѣроятности представляющаго твердый растворъ алюмосилката и основанія, взятаго въ слишкомъ большомъ избыткѣ или слишкомъ долго дѣйствовавшаго. Алюмосиликатъ, имѣющійся въ такомъ видѣ, можно узнать по его морфологическимъ свойствамъ. Онъ уже не безцвѣтный и вполне прозрачный, а чуть-чуть желтоватый, начинаетъ мутнѣть и при томъ обладаетъ меньшимъ показателемъ

преломленія свѣта. Такой алюмосиликатъ обыкновенно присоединяетъ воду при выщелачиваніи, а отфильтрованный и высушенный «стянетъ» изъ атмосферы воду и угольный ангидридъ, чего никогда не дѣлаютъ алюмосиликаты свѣжіе, не обнаруживающіе вышеописанныхъ свойствъ.

Въ такихъ опытахъ, какъ мною описываемые, образующіеся продукты обыкновенно очень мелки. Ихъ кристаллики обыкновенно видны только черезъ седьмой объективъ Гартнака при третьемъ окулярѣ Гейгенса, а то слѣдуетъ прибѣгать къ иммерсионнымъ системамъ, чтобы ихъ ясно увидѣть. При такихъ мелкихъ кристалликахъ уже нѣтъ рѣчи о пользованіи тяжелыми жидкостями, о точномъ опредѣленіи показателя преломленія, силы двупреломленія и т. п. — Единственнымъ критеріемъ однородности порошка является его кристаллографическое однообразіе. Особенно это важно въ кристаллахъ правильной системы, гдѣ поліэдрическая форма является единственнымъ отличіемъ кристалла отъ аморфнаго состоянія. Поэтому то я употреблялъ всѣ старанія, чтобы получаемые мною продукты были по возможности лучше окристаллизованы, вслѣдствіе чего всякій синтезъ я очень много разъ повторялъ различными способами.

Ясная кристаллическая форма является прежде всего важной характеристикой даннаго тѣла при вопросѣ о его поли- и изоморфизмѣ относительно другихъ. Во вторыхъ, она для меня была единственнымъ рѣшающимъ доказательствомъ однородности порошка. Здѣсь приходится конечно сдѣлать одно допущеніе; а именно: всѣ кристаллы даннаго сплава, другъ другу морфологически равные, обладаютъ одинаковымъ составомъ. Конечно, однородность ихъ еще подтверждалась одинаковыми оптическими свойствами, главнымъ образомъ показателемъ преломленія, направленіемъ угасанія и ориентировкой максимальной оптической упругости къ очертаніямъ кристалла. Однако, при очень малыхъ размѣрахъ кристалловъ, только оптическая ориентировка имѣла значеніе. Величина показателя преломленія могла быть измѣряема только методомъ погруженія, причемъ она у всѣхъ моихъ про-

дуктовъ колебалась въ очень узкихъ границахъ. Измѣреніе силы дупреломленія при такихъ малыхъ размѣрахъ кристалловъ не имѣетъ смысла. Всѣ получаемыя мною вещества были или оптически изотропны, или угасали прямо. Такъ что, мнѣ оставалось внимательно наблюдать за кристаллической формой, и за тѣмъ, преломляютъ ли свѣтъ всѣ кристаллы даннаго порошка одинаково, или нѣтъ; въ случаѣ дупреломляемости, ориентированы ли одинаково у всѣхъ или не у всѣхъ главныя оптическія сѣченія. Двусной интерференціонной фигуры мнѣ не пришлось получить ни разу. Эти именно причины и свойства получаемыхъ мною продуктовъ заставляли меня самымъ старательнымъ образомъ просматривать ихъ подъ микроскопомъ, вслѣдствіе чего всѣ выщелачиванія, промыванія, просѣиванія и т. п. постоянно сопровождались изслѣдованіемъ порошка помощью самыхъ короткофокусныхъ микроскопическихъ объективовъ. Химическому анализу подвергались только продукты совершенно однородные.

в. Методы анализа.

Сушеніе. Въ каждомъ синтезѣ вопросомъ первостепенной важности было для меня физико-химическое состояніе даннаго продукта, а именно, являлся ли онъ «свѣжимъ» или, напротивъ, былъ подвергнутъ вторичному дѣйствию сплава, въ промежутокъ времени между его образованіемъ и полнымъ охлажденіемъ, или воднаго раствора и воды во время его изолированія и въ теченіе промыванія. Конечно, микроскопическое изслѣдованіе давало мнѣ нѣкоторый отвѣтъ, но всегда можно было подозрѣвать измѣненія менѣе значительныя, не обнаруживающіяся микроскопическимъ видомъ и морфологическими свойствами кристалловъ. Эту задачу я рѣшалъ слѣдующимъ образомъ. Точно отвѣсивъ навѣску продукта, высушеннаго на воздухѣ при обыкновенной температурѣ и давленіи, я сушилъ ее потомъ при температурѣ около $+130^{\circ}\text{C}$. Максимальная потеря была 0.26%; причѣмъ она происходила въ

теченіи четверти часа. Очевидно, это была гигроскопическая влага. Дальнѣйшее сушеніе уже не производило никакого дѣйствія. Такъ какъ прокаливаніе тоже не производило никакой убыли, то заключаемъ, что мои продукты были безводны, и, при обыкновенномъ давленіи и влажности атмосфернаго воздуха, — сухи.

Величина навѣски. Точность химическаго анализа до нѣкотораго только предѣла возрастаетъ съ увеличеніемъ навѣски. Различныя опредѣленія требуютъ различной навѣски, не только въ зависимости отъ количества опредѣляемой составной части, но и отъ свойствъ того соединенія, въ видѣ котораго она опредѣляется. Въ моихъ продуктахъ приходится опредѣлять три или четыре составныя части; притомъ, ввиду того что это главнымъ образомъ основные алюмосиликаты, каждая изъ этихъ составныхъ частей составляетъ около 30%. — Многолѣтній опытъ показалъ мнѣ, что въ такихъ случаяхъ химическій анализъ даетъ самые чистые результаты, если масса каждаго взвѣшиваемаго осадка не превышаетъ 0.2 g. Поэтому, во всѣхъ приведенныхъ ниже анализахъ, навѣска не превышала 0.6 g., за исключеніемъ специальныхъ случаевъ, указанныхъ въ дальнѣйшемъ особо.

Разложеніе. Всѣ описываемые въ настоящей работѣ алюмосиликаты и алюминаты разложимы въ разведенныхъ минеральныхъ кислотахъ. Феррисиликаты, хромисиликаты, и хромиты, неразложимые въ кислотахъ, были приводимы въ состояніе разложимости сплавленіемъ съ большимъ избыткомъ борнаго ангидрида или соды.

Разложеніе алюмосиликатовъ производилось слѣдующимъ образомъ: навѣска, помѣщенная въ небольшомъ стаканчикѣ, подъ часовымъ стекломъ, обливалась 50 сантиметрами горячей воды, послѣ чего, при постоянномъ помѣшиваніи, по каплямъ прибавлялась туда крѣпкая соляная или азотная кислота. Алюмосиликатъ переходилъ въ растворъ, причемъ очень часто оставалось самое разнообразное, но вообще небольшое количество нерастворимой

мути, которая отфильтровывалась, промывалась, прокаливалась, взвѣшивалась и вычитывалась изъ количества вещества взятаго для анализа. Муть эта — механическія включенія въ кристаллахъ алюмосиликата первоначальныхъ сырыхъ матеріаловъ, не вошедшихъ въ реакцію.

Соединенія, неразложимыя въ кислотахъ, сплавлялись съ такимъ большимъ количествомъ борнаго ангидрида или соды, что потомъ могли быть переведены въ растворъ безъ выдѣленія кремнезема.

Сплавленіе съ борнымъ ангидридомъ производилось по указаніямъ Яннаша и его учениковъ¹⁾.

Удаленіе боро-метиловаго ээира производилось на маленькомъ пламени оствальдовской печки, урегулированномъ такъ, чтобы содержимое чашки не нагрѣвалось выше -80°C .

Ходъ анализа. Чистый, прозрачный соляно-кислый растворъ выпаривался въ платиновой чашкѣ на водяной банѣ досуха, причемъ, конечно, прежде выдѣлялся кремневый студень. Когда этотъ послѣдній начиналъ превращаться въ бѣлый порошокъ, чашка накрывалась большимъ часовымъ стекломъ такъ, что пары могли уходить только чрезъ пространство между носикомъ чашки и стекломъ. Это замедляло выпариваніе, но предохраняло отъ того, что бы случайное движеніе воздуха не увлекло этого очень легкаго пушистаго порошка. Когда уже весь студень превращался въ бѣлый порошокъ, я его смачивалъ небольшимъ количествомъ воды. Послѣ такого смачиванія уже можно было выпаривать въ открытой чашкѣ, такъ какъ смѣсь кремнезема и хлористыхъ солей, смоченная водою, слипается и не уносится токомъ воздуха.

SiO_2 . Переведеніе кремнекислоты въ нерастворимое состояніе различными авторами производится различно. Я поступалъ такъ; выпаренная, послѣ только что указаннаго смачиванія, смѣсь

1) P. Jannasch. Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse. Leipzig. 1904.

нагрѣвалась въ сушильномъ шкафчикѣ въ теченіе нѣсколькихъ часовъ, причемъ температура не превышала $+110^{\circ}\text{C}$. Послѣ этого я наливалъ въ чашку 6 куб. сант. соляной кислоты уд. вѣса 1.19 и подъ часовымъ стекломъ ставилъ на кипящую водяную баню. Какъ только прекращалось кипѣніе кислоты, смѣсь обрабатывалась 50 куб. сант. горячей воды и ставилась на теплую баню отстояться, послѣ чего растворъ сливался на фильтръ и кремнеземъ декантировался сначала чистой горячей водой, потомъ дигерировался крѣпкой соляной кислотой, чтобы растворить гидролизированный глиноземъ, потомъ опять водой, еще разъ кислотой, послѣ чего уже переносился на фильтръ, гдѣ окончательно промывался подкисленной водой. Растворъ опять выпаривался досуха и подвергался той же обработкѣ вторично, послѣ чего осѣдали видимые, но почти невѣсомые, остатки кремнезема.

Высушенный, прокаленный и взвѣшенный кремнеземъ я смачивалъ въ тиглѣ водой, пускалъ на него одну каплю 50% сѣрной кислоты и нѣсколько капель (меньше одного кубическаго сантиметра) фтористоводородной кислоты. Выпариваніемъ на водяной банѣ удалялся кремнеземъ, легкимъ и осторожнымъ нагрѣваніемъ на звѣздѣ малой горѣлки Тэклю — сѣрная кислота, послѣ чего тигель прокаливался и взвѣшивался. Изрѣдка только вѣсъ остатка доходилъ до двухъ миллиграммовъ, а очень часто, для вѣсовъ чувствительныхъ до 0.2 миллиграмма, онъ былъ невѣсомъ.

Остатокъ этотъ состоялъ изъ глинозема и былъ причисляемъ къ его главной массѣ.

Al_2O_3 . Глиноземъ осаждался небольшимъ избыткомъ кипящаго раствора амміака въ кипящемъ растворѣ анализированнаго вещества, разжиженномъ до 150 куб. сант. и помѣщенномъ въ платиновой чашкѣ, и фильтровался сейчасъ послѣ того, какъ отстаивался. Профильтрованный и слегка промытый, растворялся и осаждался вторично для окончательнаго фильтрования въ случаѣ, когда отдѣляемъ былъ отъ натрія, въ присут-

ствіи же литія ¹⁾, кація, кальція и стронція ²⁾ окончательное фильтрование его происходило только послѣ тоекратнаго осажденія.

Прокаленный, взвѣшенный глиноземъ сплавлялся съ пиро-сѣрнокислымъ натріемъ: растворенный въ водѣ не давалъ ни слѣда кремнезема.

Cr_2O_3 . Окись хрома въ хромсиликатахъ опредѣлялась аналогично глинозему, съ той только разницей, что осажденіе производилось въ присутствіи хлористаго гидроксилamina ³⁾, который дѣйствительно въ данномъ случаѣ является незаменимымъ реактивомъ: гидрокись хрома осѣдаетъ въ видѣ мало-объемистаго темнофіолетоваго осадка, состоящаго изъ плотныхъ компактныхъ клубочковъ, чрезвычайно хорошо осѣдающихъ, промывающихся и фильтрующихся.

CrO_4 . Алюмосиликаты содержащіе хроматъ обрабатывались метиловымъ алкоголемъ еще до выдѣленія кремневаго студня, для того чтобы предохранить платиновыя чашки отъ дѣйствія хлора. Навѣска такихъ алюмосиликатовъ бралась около 1.5 g. Послѣ полнаго отдѣленія кремнезема я помѣщалъ растворъ въ измѣренную колбу 250 куб. сант., дополнял до черты и бралъ оттуда пипетой по 100 куб. сант. Въ одной порціи я опредѣлялъ сумму глинозема съ окисью хрома и щелочь, другую же порцію выпаривалъ досуха въ маленькой платиновой чашкѣ и сухія хлористыя соли сплавлялъ съ большимъ избыткомъ соды, долго прокаливая паяльной горѣлкой. Получается легкорастворимый въ водѣ сплавъ соды, алюмината натрія и хромовокислаго натрія. Кипяченіемъ съ хлористымъ аммоніемъ отдѣляется глиноземъ, который послѣ вторичнаго осажденія можно взвѣсить. Растворъ, послѣ обработки соляной кислотой, метиловымъ алкоголемъ, хро-

1) Трудностей, указываемыхъ К. и Е. Sponholz'омъ (Zeitschr. f. analyt. Chemie. XXXI (отд. отд.) я не замѣчалъ. Можетъ быть это происходило у нихъ отъ сѣрнокислаго раствора, а можетъ быть амміакъ содержалъ примѣсь углекислаго аммонія.

2) Въ баріевомъ алюмосиликатѣ достаточно было разъ осадить глиноземъ, такъ какъ барій осаждался прежде.

3) По Яннашу.

ристымъ метиламиномъ и амміакомъ даетъ гидрокись хрома, которую конечно тоже слѣдуетъ осадить еще вторично, въ виду большого избытка хлористаго натрія въ растворѣ.

Методъ этотъ примѣнимъ не только въ случаяхъ аналогичныхъ вышеописанному, но и при анализѣ горныхъ породъ и природныхъ силикатовъ, гдѣ приходится раздѣлять окиси титана, цирконія, желѣза, алюминія, хрома и т. д. Я неоднократно имъ пользовался съ большимъ успѣхомъ. Мнѣ не приходилось встрѣчаться съ его описаніемъ, но онъ такъ простъ, что, по всему вѣроятію, старымъ аналитикамъ давно извѣстенъ.

Fe_2O_3 . Гидрокись желѣза осаждалась двукратно амміакомъ. Въ одномъ случаѣ пришлось ее отдѣлить отъ глинозема. Раздѣлъ былъ произведенъ сплавленіемъ хлористаго алюминія и желѣза съ содой. Сплавъ, обработанный водою, даетъ гидрокись желѣза въ осадкѣ, алюминатъ натрія въ растворѣ. Конечно произведено было двойное осажденіе.

RO . Растворъ, отфильтрованный отъ полоторныхъ окисловъ, выпаривался досуха въ платиновой чашкѣ, послѣ чего чашка, накрытая платиновой крышккой, нагрѣвалась звѣздой Тэклю для удаленія хлористаго аммонія. Бѣлый, чистый (пушистый) остатокъ обрабатывался осторожно подкисленной водою и изслѣдовался на содержаніе кремнезема и глинозема. Иногда бывали два-три невѣсомыхъ клочка послѣдняго¹⁾, но рѣдко. Кремнекислоты не бывало.

Li_2O . Литій въ видѣ хлористаго соединенія взвѣшивался въ маленькой платиновой чашечкѣ, помѣщенной въ стеклянной ампулкѣ съ притертой пробкой. (Все вмѣстѣ вѣсило около 35 g.). Потомъ хлористый литій для провѣрки переводился въ сѣрно-кислый и взвѣшивался вторично.

1) Полное осажденіе глинозема достигалось небольшимъ избыткомъ аміака, умѣреннымъ избыткомъ хлористаго аммонія, осажденіемъ въ кипящемъ растворѣ кипящимъ и разведеннымъ растворомъ амміака и быстрымъ фильтрованіемъ.

При качественныхъ изслѣдованіяхъ моихъ продуктовъ я обрабатывалъ обезвоженный хлористый литій амилловымъ алькогелемъ, и впускалъ туда нѣсколько пузырьковъ сухого хлористоводороднаго газа, но оказалось, что мои литіевые препараты содержали только спектроскопически открываемые слѣды натрія и калия; въ амилловомъ алькогелѣ весь остатокъ растворялся на цѣло.

Na_2O . Натрій взвѣшивался въ видѣ хлористаго, для провѣрки въ видѣ сѣрнооксидаго.

K_2O . Калий взвѣшивался въ видѣ хлористаго, для провѣрки переводился иногда въ хлороплатинатъ, чаще всего въ сѣрно-кислую соль.

Качественно изслѣдованные щелочи были чисты.

CaO . Кальцій осаждался въ видѣ щавелевокислой соли и взвѣшивался въ видѣ окиси. Взвѣшенная окись въ уксусной кислотѣ растворялась безъ остатка.

SrO . Стронцій осаждался въ видѣ углестронціевой соли углекислымъ аммоніемъ, взвѣшивался въ видѣ окиси.

BaO . Барій взвѣшивался въ видѣ сѣрнobarіевой соли, осажденной въ очень разведенномъ кипящемъ растворѣ кипящимъ же растворомъ разведенной сѣрной кислоты, въ присутствіи небольшого избытка соляной кислоты. Фильтровался послѣ охлаждения. Осажденіе барія производилось послѣ отдѣленія кремнезема до осажденія глинозема, о чемъ замѣчено выше при глиноземѣ.

RSO_4 . Въ алюмосиликатахъ, содержащихъ SO_4 , количество его опредѣлялось въ особой порціи, обыкновенно граммовой. Послѣ троекратнаго выпариванія, т. е. полнаго отдѣленія кремнезема, растворъ, сильно разжиженный и обильно подкисленный соляной кислотой, приводился въ платиновой чашкѣ въ кипѣніе, и къ нему прибавлялись пипеткой капли жидкаго подкисленнаго соляной кислотой раствора хлористаго барія въ минимальномъ избыткѣ.

$RCrO_4$. Объ опредѣленіи CrO_4 говорилось выше при глиноземѣ.

Галоиды опредѣлялись въ отдѣльной порціи, въ растворѣ азотной кислоты, сейчасъ же послѣ отфильтрованія отъ нерастворимой мути. Осажденіе производилось азотносеребряной солью. Осадокъ галоиднаго серебра осѣдаетъ и сбивается въ комья хорошо тогда, когда онъ осажденъ въ горячемъ растворѣ, нагрѣвать же анализируемый растворъ не рекомендуется изъ за опасенія потери галоидоводородныхъ кислотъ вслѣдствіе ихъ летучести. Поэтому осажденіе галоида я произвожу такъ: подкисленный азотной кислотой растворъ азотносеребряной соли, взятой въ соотвѣтственномъ количествѣ, кипятится въ стаканѣ, и въ него медленно по палочкѣ вливается анализируемая жидкость; не прекращая кипѣнія, споласкиваемъ горячей водой съ палочки и со стѣнокъ стаканчика остатки анализируемаго раствора и той же палочкой сильно приводимъ во вращеніе кипящую жидкость съ осадкомъ. Спустя короткое время тушимъ огонь, даемъ жидкости охладиться и приступаемъ къ фильтрованію совершенно прозрачной жидкости. При такомъ веденіи опыта даже самыя малыя количества галоиднаго серебра осаждаются быстро и хорошо. Мои осадки галоиднаго серебра послѣ взвѣшиванія настаивались на водяной банѣ съ растворомъ сѣрноватистокислаго натрія, причемъ растворялись безъ остатка, т. е. не содержали кремнезема. Опредѣлять галоидовъ во фтористоводородномъ растворѣ я не могъ за неимѣніемъ платиновой воронки.

Сжиганіе фильтровъ. За исключеніемъ галоиднаго серебра, всѣ осадки еще во влажномъ видѣ завертывались въ свободные края фильтра такъ, чтобы могли быть положены въ тигель безъ всякаго усилія. Оставаясь на воронкахъ, они сушились въ сушильномъ шкафчикѣ при температурѣ около $+ 90^{\circ} \text{C}$. Если же непосредственно послѣ отфильтрованія даннаго осадка я располагалъ временемъ, то, еще влажный, я помѣщалъ его въ платиновый взвѣшенный тигель и вѣшалъ надъ слабогорящей звѣздой Тэклю на разстояніи около 75 сант. Тигель съ сухимъ осадкомъ опускался ниже такъ, чтобы изъ бумаги медленно отогнались летучія части и чтобы она тихо обуглилась, не загораясь.

Опустивъ тигель еще ниже, я достигаю очень спокойнаго тлѣнія фильтра. Когда уже угля нѣтъ, тигель охлаждается, гладкой блестящей платиновой проволокой и нѣсколькими каплями воды осадокъ превращается въ плоскій слой, плотно пристающій къ дну тигля. На случай возстановленія углемъ, окись желѣза смачивается азотной кислотой, сѣрнобаріевая соль сѣрной кислотой. Выпариваніемъ на водяной банѣ удаляется вода, потомъ закрытый тигель осторожнымъ и постепеннымъ нагрѣваніемъ доводится до накаливанія сообразно содержимому.

Нѣсколько минутъ лишнихъ, потраченныхъ на смачиваніе осадка водой и выпариваніе этой воды, вознаграждается большою экономіей времени при прокаливаніи до постояннаго вѣса. Осадокъ, плотно пристающій гладкимъ и равномернымъ слоемъ ко дну тигля прокаливается очень скоро.

Галогидное серебро оставалось на гладкомъ фильтрѣ до полнаго высушиванія при $+ 90^{\circ}$ С. Когда фильтръ и осадокъ были уже сухи, осадокъ отдѣлялся на часовое стеклышко, а бумага описаннымъ выше приѣмомъ обугливалась и медленно сжигалась въ фарфоровомъ тиглѣ, послѣ чего содержимое тигля обрабатывалось на водяной банѣ азотной кислотой. Послѣ ея испаренія, въ случаѣ опредѣленія хлора, содержимое обрабатывалось капелькой соляной кислоты, а въ случаѣ брома — бромной водою. Послѣ испаренія, въ тигель помѣщалась главная масса галогиднаго серебра, послѣ чего на водяной банѣ хлористое серебро обрабатывалось средней крѣпости царской водкой (такой, чтобы не кипѣла на водяной банѣ), а бромистое — азотной кислотой и бромомъ.

Это дѣлалось съ тѣмъ, чтобы уничтожить волоски фильтровальной бумаги, неизбежно пристававшіе къ осадку, опасные при послѣднемъ обезвоживаніи осадка. Такъ обработанное хлористое серебро представляетъ компактный, безукоризненно бѣлый слой на днѣ тигля; бромистое серебро, тоже совершенно чистое, характерно-желтаго цвѣта. Высушивъ тигель на банѣ, я накрываю его и чуть-чуть нагрѣваю дно тигля маленькимъ пламенемъ.

Осадки превращаются въ потемнѣвшія съезжившіяся лепешечки, съ еле-эле начинающими оплавляться краями.

Взвѣшиваніе производжу на вѣсахъ работы Вестфаля¹⁾, показывающихъ 0.2 миллиграмма при нагрузкѣ около 20 граммовъ, т. е. вѣсъ обыкновеннаго аналитическаго платиноваго тигля. Платиновые тигли охлаждаю на воздухѣ, ставя ихъ на тяжелую полированную желѣзную плиту. Фарфоровые, только съ галлоиднымъ серебромъ, охлаждаю въ маленькихъ бунзеновскихъ эксиккаторахъ надъ вымытой, прокаленной, пемзой, обильно смоченной несодержащей свободнаго сѣрнаго ангидрида сѣрной кислотой.

Вѣсъ тиглей послѣ взвѣшиванія контролируется.

Вычисленіе и изображеніе результатовъ анализа. Результаты анализа буду приводить въ видѣ основаній и кислотныхъ ангидридовъ, по обычаю, хотя устарѣлому, но все еще общепринятому. Точно также по общему обычаю буду приводить процентныя числа съ двумя десятичными знаками.

Эти числа будутъ стоять въ первомъ столбцѣ. Во второмъ столбцѣ будутъ «молекулярныя числа» полученныя отъ умноженія на 10000 и отъ раздѣленія процентныхъ чиселъ на слѣдующіе частичные и атомные вѣса²⁾):

Li ₂ O	30.06	SO ₂	80.06
Na ₂ O	62.10	CrO ₃	100.10
K ₂ O	94.30	Cl	35.45
CaO	56.00	LiCl	42.48
SrO	103.60	NaCl	58.50
BaO	153.40	CaCl ₂	110.90
Al ₂ O ₃	102.20	Br	79.96

1) С. Вейбергъ. Матеріалы къ познанію химическаго состава породообразующихъ слюдъ. Варш. Унив. Извѣстія. 1909, стр. 90.

2) «Chemiker Zeitung». 1899, 23; № 21.

Cr_2O_3	152.20	LiBr	86.99
Fe_2O_3	160.00	CaBr_2	199.92
H_2O	18.02	Na_2SO_4	142.16
SiO_2	60.40	Na_2CrO_4	162.20

Я ихъ привожу въ видѣ четырехзначныхъ чиселъ исключительно только слѣдую обычаю, главнымъ образомъ гейдельбергской школы.

Въ третьемъ столбцѣ помѣщены молекулярныя отношенія, въ которыхъ за единицу выбраны чаще всего полугорные окислы.

Подъ каждымъ анализомъ будутъ приведены вычисленныя по формулѣ числа, притомъ для однообразія будутъ выведены три столбца: «процентныя числа», «молекулярныя числа» и «молекулярныя отношенія».

Химическія формулы будутъ всегда написаны по окисямъ и суммарно.

Анализы хлоръ,- бромъ,- SO_4 — или CrO_4 — содержащихъ алюмосиликатовъ будутъ всегда изображены двояко: съ отдѣльнымъ написаніемъ Cl , Br , SO_3 , CrO_3 и съ отчисленіемъ части металла на соль, т. е. съ LiBr , CaCl_2 , CaBr_2 , Na_2SO_4 , Na_2CrO_4 .

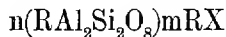
4. Номенклатура.

Что касается номенклатуры алюмосиликатовъ, то это пока дѣло будущаго. Долгое время алюмосиликаты были извѣстны исключительно въ минеральномъ царствѣ и поэтому носили названія соответственныхъ минераловъ. Первые синтетическія соединения, будучи морфологически схожи съ минералами, носили также названія минераловъ. Потомъ, когда стали получать алюмосиликаты, не имѣвшіе себѣ равныхъ среди минераловъ, то или не давали имъ вовсе названія, или же называли ихъ назва-

ніями минераловъ, химическій составъ и свойства которыхъ были къ нимъ близки. Такъ напримѣръ Лембергъ назвалъ гидратомъ натріеваго нефелина алюмосиликатъ $4(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, калиевымъ нефелиномъ: $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и т. п.

Первая попытка раціональной химической номенклатуры сдѣлана была Тугутомъ въ 1891 году, когда онъ назвалъ вообще содалитомъ всякую двойную соль, составленную изъ алюмосиликата $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и какой-либо минеральной или органической соли натрія.

Этотъ способъ названія вызвалъ было нѣкоторое возраженіе¹⁾, которое однако уже потомъ не повторялось. Когда въ 1905 году я употребилъ слово «Lithiumbromidsodalith» для обозначенія алюмосиликата $7(\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{LiBr}$, то редакторъ Neues Jahrbuch f. Min. проф. М. Бауэръ посовѣтовалъ мнѣ замѣнить его словомъ «Lithiumbromsodalith»²⁾ на что я съ удовольствіемъ согласился и за этотъ совѣтъ пользуюсь случаемъ еще разъ выразить благодарность профессору М. Бауэру. Въ рефератахъ по моимъ статьямъ я видѣлъ названіе «содалитъ» безъ всякихъ оговорокъ³⁾, хотя оно и относилось вовсе не къ соединенію $3(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{NaCl}$. Также на засѣданіяхъ ученыхъ обществъ и съѣздовъ, гдѣ мнѣ приходилось употреблять слова «хромовокислый содалитъ», «сѣрно-кислый содалитъ», я не встрѣчалъ по этому поводу возраженій. По всей вѣроятности это названіе для алюмосиликатовъ



можно считать установившимся. Только вмѣсто Тугутовскаго хлористаго, бромистаго, сѣрнокислаго, хромовокислаго содалита я предложилъ бы названія: хлоросодалитъ, бромосодалитъ, сульфатовый содалитъ, хроматовый содалитъ и т. п.

1) Рефератъ Вейншенка въ Z. f. Kr. 23, 298.

2) «Centralblatt f. Min. etc.». 1905, 654: $7(\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{LiBr}$.

3) Er. Kaiser. Z. f. Kr. 44, 283.

Въ 1907 году Г. А. Морозевичъ опубликовалъ «опытъ рациональной номенклатуры алюмосиликатовъ»¹⁾. Онъ обращаетъ прежде всего вниманіе на существованіе въ природѣ алюмокремневыхъ кислотъ:

$H_2Al_2Si_2O_8$	каолинъ (безъ кристаллизационной воды),
$H_2Al_2Si_3O_{10}$	цимолитъ (безъ кристаллизационной воды),
$H_2Al_2Si_4O_{12}$	пиррофилитъ

и солей, которыя слѣдуетъ считать производными кислотъ:

$H_2Al_2Si_5O_{14}$	кислота гармотома
$H_2Al_2Si_6O_{16}$	кислота альбита.

Въ виду того, что кислоты эти отличаются другъ отъ друга количествомъ кремнія, Морозевичъ называетъ ихъ слѣдующимъ образомъ:

$H_2Al_2Si_2O_8$	алюмодикремнекислота
$H_2Al_2Si_3O_{10}$	алюмотрикремнекислота
$H_2Al_2Si_4O_{12}$	алюмотетракремнекислота
$H_2Al_2Si_5O_{14}$	алюмопентакремнекислота
$H_2Al_2Si_6O_{16}$	алюмогексакремнекислота

Тогда соотвѣтствующія этимъ кислотамъ соли получаютъ слѣдующія названія:

$RAl_2Si_2O_8$	алюмодисиликаты
$RAl_2Si_3O_{10}$	алюмотрисиликаты
$RAl_2Si_4O_{12}$	алюмотетрасиликаты
$RAl_2Si_5O_{14}$	алюмопентасиликаты
$RAl_2Si_6O_{16}$	алюмогексасиликаты

Морозевичемъ оставленъ безъ вниманія членъ $H_2Al_2SiO_6$. По его терминологіи это была бы алюмомонокремнекислота и ея соли алюмомоносиликаты.

1) Rozprawy Wydz. mat. przyr. Akad. Um. w Krakowie, T. XLVII, Ser. B. 406. «Kosmos». XXXII, 498.

Въ концѣ прошлаго года Пукалль¹⁾ назвалъ соединеніе $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ каолиновокислымъ натріемъ («Kaolinsaures Natrium»). Эта попытка мнѣ кажется очень удачной. Она не предрѣшаетъ никакихъ теоретическихъ взглядовъ, а только приурочиваетъ къ алюмосиликатамъ обычай называть ихъ названіями, построенными по принятымъ въ химіи обычаямъ²⁾. Рациональная номенклатура въ данной области соединеній можетъ быть только послѣдствіемъ изученія реакцій и химической ихъ конструкціи; въ ней эта послѣдняя должна непременно найти отраженіе. Между тѣмъ, реакціи, открытыя Тугутомъ касательно различной роли глинозема, не находятъ себѣ мѣста въ рядѣ и въ терминахъ Морозевича. Точно также въ этомъ рядѣ нѣтъ мѣста для многихъ соединеній, какъ природныхъ, такъ и искусственныхъ, даже между довольно простыми. Гдѣ напр. помѣститъ геленитъ, гдѣ алюмосиликаты, полученные Фриделями или Горже? Мнѣ кажется, что химія алюмосиликатовъ такъ мало еще имѣетъ теоретическихъ воззрѣній, что еще рано устанавливать рациональную номенклатуру. Достаточно пока, если по немногу установится постепенно одно, другое тривиальное названіе. Вѣдь сколько органическихъ кислотъ и солей имѣетъ нераціональныя названія въ аудиторной и лабораторной рѣчи и даже въ научныхъ работахъ! И поэтому мнѣ кажется, слѣдуетъ послѣ Тугутовскихъ «содалитовъ» сдѣлать одинъ только шагъ: называть извѣстныя алюмокремнекислоты названіями минераловъ, а именно:

$\text{H}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$	маргаритовая кислота ³⁾
$\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	каолиновая кислота

1) W. Pukall. Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2103 (1910).

2) Что каолинъ обладаетъ свойствами кислоты, это было уже давно сказано В. И. Вернадскимъ (Bul. Soc. Nat. Moscou. V, 1891; 49) и др. но мнѣ кажется, есть нѣкоторая разница между словами: «каолинъ обладаетъ свойствами кислоты» и словомъ «каолиновая кислота». Это слово «Kaolinsäure» и «Kaolinsaures Natrium» мы видимъ впервые у Пукалля.

3) Типъ алюмосиликата RAl_2SiO_6 впервые былъ установленъ Раммельсбергомъ на составѣ минерала маргарита въ 1862 году: Z. d. d. g. G. 14, 431.

$H_2Al_2Si_3O_{10}$	цимолитовая кислота
$H_2Al_2Si_4O_{12}$	пирофиллитовая кислота
$H_2Al_2Si_5O_{14}$	гармотомовая кислота
$H_2Al_2Si_6O_{16}$	альбитовая кислота.

Тогда, не предпрѣшая тѣхъ или другихъ направлений въ будущемъ, можно легко объединять цѣлые ряды соединений, напр. каолинаты $RAI_2Si_2O_8$, пирофиллитовокислые соли $RAI_2Si_4O_{12}$ и т. п.

Конечно, производныя другихъ типовъ должны пока оставаться безъ названій; но по мѣрѣ того какъ экспериментально будетъ доказываемо ихъ происхождение отъ той или другой кислоты, они постепенно будутъ получать соответственныя названія.

5. Нормальные каолинаты.

Еще въ 1821-омъ году, Бонсдорфъ¹⁾, разсуждая о составѣ роговыхъ обманокъ, содержащихъ алюминій, пришелъ къ заключенію, что въ этихъ минералахъ алюминій, наравнѣ съ кремніемъ, обладаетъ характеромъ «электро-отрицательнаго» элемента. Эта мысль въ болѣе или менѣе ясной формѣ высказывалась многими авторами, но только В. И. Вернадскій въ 1891 году въ особомъ изслѣдованіи по этому поводу высказалъ ее совершенно ясно и опредѣленно: «всѣ безъ исключенія кремнеглинистыя соединенія являются производными разныхъ кремнеглиноземныхъ кислотъ²⁾. Здѣсь впервые для водородъ содержащихъ кремнеглиноземныхъ соединений употреблено названіе кислотъ, не въ видѣ предположенія или догадки³⁾, а въ видѣ вывода изъ всесторонняго обсужденія вопроса. Десять лѣтъ спустя, въ 1901 году, В. И. Вернадскій опубликовалъ другую

1) P. A. de Bonsdorff. Ann. Chim. phys. 20, 28 (1822). (Extrait des Mémoires de l'Académie des Sciences de Stockholm pour 1821).

2) Bull. soc. natur. Moscou. V (1891) 44. (Курсивъ мой).

3) Какъ напр. J. Lemberg: Z. d. d. g. G. 1883, 586: «vielleicht bildet in manchen Silicaten SiO_2 mit Al_2O_3 eine zusammengesetzte Säure».

работу, въ которой, и на основаніи превращеній минераловъ въ природѣ и на основаніи доводовъ экспериментальной минералогіи, еще болѣе обстоятельно доказываетъ, что «алюмосиликаты—это ангидриды, гидраты, соли (и ихъ производныя или продукты присоединенія) комплексныхъ алюмокремневыхъ кислотъ»¹⁾.

Еще въ первой работѣ В. И. Вернадскій въ своихъ опытахъ и разсужденіяхъ ближе всего останавливается на ангидридѣ Al_2SiO_5 , кислотѣ $H_2Al_2Si_2O_8$ и отчасти $H_2Al_2Si_4O_{12}$. Во второй работѣ В. И. Вернадскій всѣ алюмосиликаты раздѣляетъ на двѣ группы. Алюмосиликаты одной являются производными группы $R'_2Al_2SiO_6$, другая же группа выводится изъ $R'_2Al_2Si_2O_8$.

Въ пользу своей теоріи В. И. приводитъ, очень убѣдительно сгруппированныя, вѣскія доказательства. Такая постановка выдвигаетъ вышеупомянутыя группы и даетъ не маловажный импульсъ къ химическому ихъ изслѣдованію, а также ихъ ближайшихъ производныхъ. Это и предпринято мною въ настоящемъ изслѣдованіи.

Дѣйствіемъ раствора гидрокиси нагрія на каолинъ при высокой температурѣ и давленіи Лембергъ²⁾ въ 1887 году получилъ кристаллическое соединеніе $4(Na_2Al_2Si_2O_8) \cdot 5H_2O$, называемое имъ и Тугутомъ: «гидратъ натроваго нефелина», а отъ дѣйствія 30%-аго раствора поташа онъ получилъ соединеніе $K_2Al_2Si_2O_8$ называемое имъ «каліевымъ нефелиномъ». При этой реакціи выдѣлился угольный ангидридъ.

Эти двѣ реакціи доказываютъ, что каолинъ реагируетъ какъ кислота, и что только половина заключающагося въ каолинѣ водорода способна замѣщаться металломъ.

Въ томъ же, 1887-омъ, году опубликована статья Горже³⁾ объ этой же реакціи сухимъ путемъ, при температурѣ плавленія

1) W. Vernadsky. Z. f. Kr. 34, 41.

2) I. Lemberg. Z. d. d. g. G. 1887, 559.

3) A. Gorgeu. Ann. chim. phys. 10, 145 (1887).

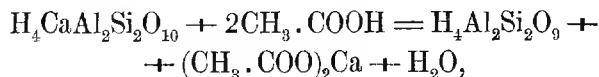
хлористаго натрія и каля. Сплавля смѣсь каолина съ этими солями, Горже замѣстилъ въ $H_4Al_2Si_2O_9$ два атома водорода на щелочные металлы. При этомъ онъ замѣтилъ, что при этой реакціи выдѣляется хлористый водородъ. Онъ даже предложилъ основать на этой реакціи техническій способъ добыванія соляной кислоты, но не далъ настоящаго толкованія своимъ опытамъ, все называя каолинъ воднымъ силикатомъ алюминія.

Въ 1891-омъ году факты эти правильно истолковываются В. И. Вернадскимъ¹⁾ въ такомъ смыслѣ, что каолинъ есть кислота.

Въ 1896-омъ году П. А. Земятченскій²⁾ ближе изслѣдовалъ реакцію Горже. Имъ установлено, что галогидныя соли щелочныхъ металловъ въ сухомъ видѣ съ сухимъ же каолиномъ начинаютъ выдѣлять галогидъ или галогидоводородъ даже при температурѣ $100^\circ C$. П. А. Земятченскій приписываетъ всему водороду каолина катионный характеръ.

Такое же точно мнѣніе еще рѣзче высказываетъ Цульковскій въ 1899 году³⁾, на основаніи своихъ опытовъ со сплавленными солями.

Въ 1905-омъ году Корню⁴⁾ показали, что каолинъ, смоченный водою, съ индикаторами реагируетъ кислотнымъ образомъ. Осторожнымъ дѣйствіемъ разведеннаго раствора уксусной кислоты на минераль гибшитъ онъ получаетъ вещество, имѣющее составъ каолина и тоже реагирующее какъ кислота. Реакцію эту онъ изобразилъ уравненіемъ:



откуда слѣдуетъ, что онъ считаетъ каолинъ четырехосновной кислотой.

1) Л. с.

2) Тр. Общ. Ест. С.П.Б. Унив. т. XXI, вып. 2, 1896 г., стр. 302.

3) K. Zulkowski. Chem. Ind. 1899, 280.

4) F. Cornu. Tsch. Min. Petr. Mitt. 24, 415. 25, 249.

I А. Морозевичъ¹⁾ въ 1907 году высказывается въ пользу двуосновности каолина, въ 1910-омъ же году Пукалъль²⁾ придерживается мнѣнія Цульковскаго о «четырёхосновности каолиновой кислоты», хотя и не считаетъ вопроса рѣшеннымъ.

Основность кислоты рѣшается составомъ ея солей, солей индивидуализированныхъ, кристаллическихъ, но, само собою понятно, солей старательно приготовленныхъ и чистыхъ. Опыты Лемберга, доставляющіе ясно кристаллическіе продукты³⁾, ясно рѣшаютъ вопросъ въ пользу того, что только половина водорода въ каолинѣ замѣщается на металлъ. Другіе изъ цитированныхъ авторовъ въ свою пользу приводятъ составъ аморфныхъ смѣсей, приготовленныхъ далеко неубѣдительными методами.

Постараюсь доказать, что во многихъ реакціяхъ съ каолиномъ происходятъ вещества, въ которыхъ $RO:Al_2O_3 = 1:1$, а не $2:1$, какъ можно было бы ожидать, если бы каолинъ обладалъ свойствами, какія ему приписываетъ П. А. Земятченскій, К. Цульковскій и В. Пукалъль.

а. Литіевый каолинатъ.

Среди продуктовъ разложенія сподумена Брушъ и Дэна⁴⁾ открыли гексагональный минералъ, названный ими эвкрититомъ. Открытому минералу они приписали составъ



Соединеніе это въ чистомъ видѣ получено Отфейемъ и Перрейемъ въ 1890 году дѣйствіемъ расплавленнаго ванадіево-кислаго литія на смѣсь кремнезема и глинозема въ отношеніи

1) «Kosmos» XXXII, 498.

2) W. Pukall. Ber. d. d. ch. Ges. 43, 2102.

3) А. Е. Лагоріо. Прот. и труды Общ. Ест. при Варш. Унив. Отд. Физ. и Хим. Годъ VI (1894—1895), стр. 7 и Годъ VII (1895—1896) № 2.

4) G. J. Brush & E. S. Dana. Amer. Journ. Sc. 20, 266 (1880).

$2\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ въ присутствіи углекислаго литія. Полученный ими литіевый алюмосиликатъ $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ромбоэдрической, оптически одноосный, положительный¹⁾.

Хотя составъ обонхъ этихъ соединеній и доказываетъ существованіе литіеваго алюмосиликата каолиноваго типа, но мы не видимъ здѣсь непосредственной связи съ каолиномъ. Природный минераль произошелъ отъ разрушенія частицы $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$, искусственное соединеніе синтезировано изъ элементарныхъ составныхъ частей. Я и предпринялъ опыты дѣйствія сплавленныхъ литіевыхъ солей на каолинъ. Дѣйствіе хлористаго и бромистаго литія на каолинъ я опишу ниже. Здѣсь же я приведу дѣйствіе сѣрнокислаго литія.

Сѣрнокислый литій реагируетъ съ каолиномъ просто и легко, а именно даетъ только одинъ продуктъ $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, такъ что реакцію эту можемъ изобразить уравненіемъ:



Получающаяся здѣсь соль можетъ долго оставаться въ сплавленной сѣролитіевой соли безъ вреда, хотя сплавъ явственно выдѣляетъ сѣрнистый²⁾ ангидридъ, а послѣ охлажденія, уже отъ соприкосновенія съ влажнымъ воздухомъ, выдѣляетъ сѣрководородъ²⁾ и оставляетъ платиновый тигель почернѣвшимъ. Конечно все это имѣетъ мѣсто въ случаѣ очень долгаго плавленія; если же плавить смѣсь только до исчезновенія каолина, то сплавъ получается совершенно бѣлый, и тигель чистъ.

Алюмосиликатъ $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, получающійся дѣйствіемъ сплавленного сѣрнокислаго литія на каолинъ, кристаллизуется очень хорошо. Онъ представляетъ собою бѣлый или сѣроватый кристаллическій порошокъ, состоящій изъ кристалликовъ, доходящихъ до 0.1 миллиметра длины. Кристаллы ромбическіе. На всѣхъ

1) P. Hautefeuille & A. Perrey. Bull. soc. Fr. Min. 13, 145.

2) Возстановленіе пламенемъ газовой горѣлки.

плоскостяхъ они обнаруживаютъ двупреломленіе и симметричное угасаніе. Чаще всего они образуютъ комбинацію (110) и (011) такъ равномернѣо развитыхъ, что комбинація похожа съ виду на правильный октаэдръ. Иногда, по рѣже, они представляютъ комбинацію (110) (011) (010); тогда они имѣютъ видъ тонкихъ табличекъ съ узенькими гранями (110) и (011). (Табл. I. 1).

Я приведу анализъ продукта, полученнаго отъ плавленія 30 граммовъ сѣрнопитіевой соли съ 2.6 грамма каолина непрерывно въ теченіе 96 часовъ въ пламени большой горѣлки Тэблю.

№ 8.	SiO ₂	47.50	7874	1.98
	Al ₂ O ₃	40.52	3964	1.00
	Li ₂ O	11.84	3938	0.99
		99.86		
№ VIII.	SiO ₂	47.74	7900	2
	Al ₂ O ₃	40.38	3950	1
	Li ₂ O	11.88	3950	1
		100		

№ 8. Составъ кристаллическаго продукта, полученнаго отъ плавленія 30 г. Li₂SO₄ съ 2.6 г. H₄Al₂Si₂O₉ въ теченіе 98 часовъ.

№ VIII. Вычислено изъ отношенія Li₂O . Al₂O₃ . 2SiO₂, т. е. по формуль Li₂Al₂Si₂O₈.

Синтезъ и анализъ этого соединенія я предлагалъ практикантамъ минералогической лабораторіи Варшавскаго Университета какъ одно изъ упражненій. Они сплавляли отъ 3 до 4 граммовъ каолина съ 30 до 40 граммовъ сѣрнокислаго литія отъ 6 до 12 часовъ, но даже 6 часовъ было много.

Я приведу здѣсь три анализа. № 6: опытъ (синтезъ и анализъ) г. Харламповича, 12 часовъ плавленія; № 10: опытъ г. Б. Войдэ — 8 часовъ; № 11: опытъ г. Н. С. Ватича — 6 часовъ.

	№ 9.	№ 10.	№ 11.
SiO ₂	47.59	47.15	47.61
Al ₂ O ₃	40.17	40.31	40.35
Li ₂ O	11.77	11.79	11.47
	99.53	99.25	99.43

№№ 9, 10, 11. *Три анализа тирогенного каолиновокислого литія¹⁾*.

Насколько устойчивъ этотъ продуктъ и насколько безразлично для него дѣйствіе его «маточнаго раствора», показываетъ слѣдующій опытъ. Была составлена смѣсь 30 граммовъ воднаго сѣрнокислаго литія (Li₂SO₄·H₂O), 3 граммовъ каолина, одного грамма осажденнаго углекислаго кальція и одного грамма искусственнаго гипса²⁾. Смѣсь эта накаливалась самой сильной большой горѣлкой Тэблю на полномъ ходу воздуха и газа, такъ что тигель ночью, при высокомъ давленіи городского газа былъ накаливается до свѣтлокалильнаго жара. Эта смѣсь стояла въ огнѣ непрерывно 100 часовъ. Порошокъ, освобожденный отъ плавня, хорошо отмытый и отмученный, состоялъ изъ такихъ большихъ кристалликовъ, что блескъ ихъ былъ виденъ даже невооруженному глазу. Растворенный, онъ оставилъ 0.48% платины, образующей въ немъ видимыя въ микроскопъ включенія. Вотъ его составъ.

№ 12. SiO ₂	46.66	7725	1.98
Al ₂ O ₃	39.70	3884	1.00
Li ₂ O	12.47	4148	1.06
CaO	1.10		
SO ₃	0.60		
	100.53		

№ 12. *Составъ кристаллическаго продукта, полученнаго*

1) № 8, 9, 10 и 11 растворялись въ разведенныхъ кислотахъ безъ остатка.

2) Присутствіе соединений кальція благоприятно вліяетъ на кристаллизацію алюмосиликатовъ (Морозевичъ «Опыты» стр. 134). Этотъ опытъ — одинъ изъ незаконченной серіи опытовъ надъ дѣйствіемъ массы.

отъ продолжительнаго плавленія смѣси каолина, углекислаго кальція, гипса и сѣрноокислаго литія.

Въ этихъ и многихъ подобныхъ опытахъ я замѣтилъ, что при долгомъ плавленіи мелкіе кристаллики описываемаго литіеваго алюмосиликата постепенно исчезаютъ, и получается небольшое количество кристалликовъ крупныхъ. Однако на приведенномъ № 12 видимъ, что отъ слишкомъ продолжительнаго дѣйствія основного сплава въ алюмосиликатѣ начинаютъ въ немъ растворяться окружающія его вещества.

Легкость образованія соединенія $Li_2Al_2Si_2O_8$ при непродолжительномъ дѣйствіи сплавленнаго сѣрноокислаго литія на каолинъ позволяетъ смотрѣть на него, какъ на литіевую соль каолиновой кислоты.

Образованіе его въ разнообразныхъ условіяхъ и его стойкость находится въ согласіи со стойкостью его кислоты и со стойкостью другихъ соединеній этого типа.

Кромѣ того изъ вышецитированныхъ работъ слѣдуетъ, что каолиновокислый литій триморфенъ:

α -каолиновокислый литій — природный минералъ эвкрипиттъ — гексагональный.

β -каолиновокислый литій — полученный въ расплавленномъ ванадіевокисломъ литіѣ — ромбоэдрический.

γ -каолиновокислый литій — полученный дѣйствіемъ сѣрноокислаго литія на каолинъ — ромбическій.

Итакъ, содержаніе вышеизложенной главы можетъ быть выражено слѣдующими выводами.

1. Каолинъ, подверженный дѣйствію расплавленнаго сѣрноокислаго литія, легко даетъ кристаллическій продуктъ, состоящій изъ ромбическихъ кристалловъ, нерастворимыхъ въ водѣ, разложимыхъ въ разведенныхъ кислотахъ.

2. Химическій составъ этого продукта выражается формулой $Li_2Al_2Si_2O_8$ и можетъ быть признанъ за литіевый каолинатъ.

3. Въ виду того, что отъ дѣйствія расплавленнаго сѣрно-

кислого литія на каолинъ получается только одинъ продуктъ, реакція между каолиномъ и стърнокислымъ литіемъ можетъ быть выражена въ видѣ уравненія: $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O + Li_2SO_4 = Li_2Al_2Si_2O_8 + H_2SO_4 + H_2O$.

4. Каолиновокислый литій устойчивъ въ основной средѣ стърнокислого литія, медленно разлагающагося при температурѣ плавленія.

5. Каолиновокислый литій не способенъ образоватъ соединенія съ окисью литія или съ стърнокислымъ литіемъ въ сплавъ стърнокислого литія.

6. Каолиновокислый литій триморфенъ.

в. Калиевый каолинатъ.

Реакція Горже съ галоидными солями калия протекаетъ до конца, но даетъ аморфный продуктъ.

Сколько разъ мнѣ ни приходилось повторять вышеупомянутые опыты Горже, они приводили всегда къ продуктамъ, въ которыхъ только тщательнѣйшее микроскопическое изслѣдованіе позволяло открывать еле начинающуюся кое-гдѣ кристаллизацію.

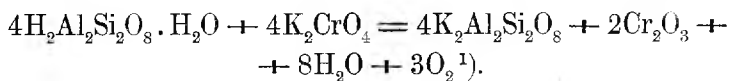
Реакція эта протекаетъ не только съ галоидными солями калия. Каолинъ при высокой температурѣ вытѣсняется изъ солей калия также стърную¹⁾ и хромовую кислоту.

Смѣси каолина съ хромовокислымъ калиемъ въ различныхъ отношеніяхъ отъ $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O + 5K_2CrO_4$ до $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O + 8K_2CrO_4$ нагрѣвались средней силы горѣлкой Тэблю отъ 6 до 12 часовъ. Сплавы, обработанные водою до полного растворенія избытка хромовокислого калия, даютъ стързеленый, очень мелкій порошокъ, сильно загрязненный спекшимися кусочками, уклоняющимся отъ микроскопическаго изслѣдованія. Просѣиваніемъ и отмучиваніемъ можно достигнуть полученія совершенно однороднаго на видѣ порошка. Подъ микроскопомъ порошокъ этотъ со-

1) П. Земятченскій, л. с., стр. 305.

стоитъ изъ безцвѣтнаго призматическаго алюмосиликата и изоморфныхъ съ корундомъ и гематитомъ кристалликовъ окиси хрома. Механическое раздѣленіе двухъ этихъ химическихъ соединенийъ невозможно, потому что кристаллики окиси хрома образуютъ включенія въ алюмосиликатѣ. Такой сложный продуктъ содержитъ отъ 12.32% до 12.54% кристалликовъ окиси хрома и отъ 87.68% до 87.46% алюмосиликата. Химическое раздѣленіе ихъ очень просто, такъ какъ алюмосиликатъ растворимъ на холоду въ разведенныхъ кислотахъ, а кристаллическая окись хрома неразложима даже въ крѣпкихъ кислотахъ. Алюмосиликатъ получается въ описываемыхъ опытахъ въ видѣ, очень неблагоприятномъ для микроскопическаго изслѣдованія. Главная часть его — призмочки, еле видныя при употребленіи самыхъ сильныхъ микроскопическихъ объективовъ. Кромѣ этихъ чрезвычайно мелкихъ индивидуумовъ порошокъ содержитъ ихъ агрегаты; иногда попадаетъ въ немъ кристалликъ большихъ размѣровъ (ясно видимый черезъ 7 объективъ Гартнака), но они такъ плотно покрыты массой мельчайшихъ кристалликовъ, что черезъ этотъ покровъ недоступны глазу ни детали ихъ очертанія, ни оптическія свойства. И только изрѣдка, изслѣдуя много микроскопическихъ пробъ одной порціи, мнѣ удавалось находить одну, другую призмочку, слабѣе покрытую мутнымъ покровомъ мельчайшихъ недѣлимыхъ. На такихъ призмочкахъ видны были ихъ прямоугольныя очертанія, прямое угасаніе и *меньшая* оптическая упругость въ направлении длинной оси призмочекъ.

Составъ этого алюмосиликата $K_2Al_2Si_2O_8$ показываетъ, что его образованіе состояло въ обмѣнѣ двухъ водородовъ каолина на калий, такъ что можемъ здѣсь написать такое уравненіе:



1) По уравненію окиси хрома 19.35%. Вышеуказанный продуктъ содержитъ только 12.5% Cr_2O_3 , такъ какъ онъ изолированъ отлучиваніемъ, причемъ часть Cr_2O_3 удалена.

Составъ описываемаго алюмосиликата получается изъ приведенныхъ данныхъ анализа:

№ 13.	SiO ₂	38.00	6291	1.98
	Al ₂ O ₃	32.36	3166	1.00
	K ₂ O	29.55	3133	0.99
	CaO	} сл.		
	MgO			
		<hr/>		
		99.91		

№ XIII.	SiO ₂	38.07	6302	2
	Al ₂ O ₃	32.21	3151	1
	K ₂ O	29.72	3151	1
		<hr/>		
		100		

№ 13. Составъ алюмосиликата, полученнаго отъ плавленія каолина съ избыткомъ хромовокалиевой соли.

№ XIII. Вычислено изъ отношенія $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ т. е. по формуль $K_2Al_2Si_2O_8$.

Вышеописанный каолинять калия легко переходить въ растворъ подъ дѣйствіемъ разведенныхъ минеральныхъ кислотъ. Проростающія его пластинки и блески окиси хрома осѣдаютъ въ видѣ прекраснаго, зеленаго, шелковисто-блестящаго осадка; отфильтрованный отъ нихъ растворъ, полученный отъ разложенія алюмосиликата, вполне безцвѣтенъ — т. е. не заключаетъ вовсе соединеній хрома.

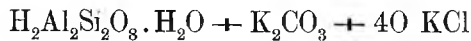
Закрывающіяся въ описанномъ продуктѣ слѣды извести и магнезій вызваны случайнымъ ихъ присутствіемъ въ хромовокалиевой соли.

Изъ опыговъ Горже явственно слѣдуетъ, что когда каолинъ подвергается дѣйствію соли трудноразложимой, то образующійся алюмосиликатъ аморфенъ. Если каолинъ подвергается дѣйствію соли легче разложимой, какъ напр. K_2CrO_4 , то образуется уже

алюмосиликатъ кристаллическій, хотя кристаллы его оставляють желать лучшаго.

Этотъ алюмосиликатъ получается въ такомъ же кристаллическомъ видѣ, въ опытахъ, аналогичныхъ опытамъ Морозевича надъ получеіемъ содалитовъ; а именно, дѣйствіемъ сплавленнаго хлористаго калия на смѣсь каолина съ поташемъ, взятыхъ въ отношеніи частицы на частицу. Алюмосиликатъ въ такихъ опытахъ получается въ такомъ же видѣ, какъ и при плавленіи съ хромово-калиевой солью, т. е. безъ содержанія галоида. Онъ образуется въ самомъ началѣ плавленія и потомъ уже дальнѣйшее его пребываніе въ расплавленномъ KCl не имѣетъ на его кристаллы никакого вліянія.

Вотъ одинъ опытъ изъ этой категоріи: смѣсь поташа, каолина и хлористаго калия, составленная въ отношеніи:



находилась въ платиновомъ тиглѣ въ пламени большой горѣлки Тэблю непрерывно три недѣли¹⁾. Втеченіе этого времени сила пламени измѣнялась самымъ разнообразнымъ образомъ, для того, чтобы найти лучшія условія кристаллизаціи алюмосиликата, однако микроскопическое изслѣдованіе вынимаемыхъ пробъ показало, что онъ все время оставался въ томъ же видѣ. Изолированный алюмосиликатъ представлялъ снѣжнобѣлый мельчайшій порошокъ. Совершенно высушенный онъ все же собирается въ мягкіе комочки, просѣивается съ трудомъ сквозь тонкія сита, и даже пристаётъ къ сухому и чистому стеклу. Подъ микроскопомъ видно, что онъ всецѣло состоитъ изъ призмочекъ рѣдко достигающихъ до 0.005 мил. длины. Призмочки эти покрыты слоемъ мельчайшихъ удлиненныхъ зернышекъ. Довольно часто слой пхт. настолько тонокъ, что призмочки просвѣчивають, тогда видимъ

1) Отъ времени до времени я приливалъ въ тигель сплавленнаго KCl, на мѣсто испарившагося такъ, что тигель былъ всегда наполненъ и алюмосиликатъ весь прикрытъ слоемъ растворителя.

ихъ двупреломленіе, прямое угасаніе и *меньшую* оптическую упругость по направленію длинной оси призмочекъ. Состояніе его немного лучше вышеописаннаго. Судя по морфологическимъ свойствамъ, онъ представляетъ то же самое соединеніе, что и подтверждается данными химическаго анализа.

№ 14.	SiO ₂	37.66	6235	1.99
	Al ₂ O ₃	31.91	3122	1.00
	K ₂ O	30.52	3336	1.03
		<hr/>		
		100.09		

№ XIV.	SiO ₂	38.07	6302	2
	Al ₂ O ₃	32.21	3151	1
	K ² O	29.72	3151	1
		<hr/>		
		100		

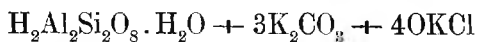
№ 14. Составъ алюмосиликата, полученнаго отъ трехнедѣльнаго нагреванія каолина, поташа и хлористаго калия въ отношеніи $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O + K_2CO_3 + 4OKCl$.

№ XIV. Вычислено изъ отношенія $K_2O + Al_2O_3 + 2SiO_2$ т. е. по формулѣ $K_2Al_2Si_2O_8$.

Разыскивая причины плохого кристаллическаго состоянія описаннаго алюмосиликата, я, на продолжительномъ рядѣ опытовъ, пришелъ къ заключенію, что температура, время нагреванія, составъ плавня не вліяетъ на улучшеніе физическаго состоянія образующагося алюмосиликата. Рѣшающимъ факторомъ въ данномъ случаѣ является *основность* сплава. А именно, алюмосиликаты быстро образуются и хорошо кристаллизуются въ сплавахъ, заключающихъ нѣкоторый избытокъ свободнаго карбоната. Только послѣ того, какъ я убѣдился въ этой зависимости, я обратилъ вниманіе на то, что всѣ синтезы и замѣщенія въ алюмосиликатахъ происходятъ въ щелочномъ растворѣ. Это видно съ самыхъ раннихъ работъ Лемберга. Это свойство алюмосиликатовъ не подчеркивалось авторами и очень часто усколь-

зало отъ вниманія читателя, такъ какъ авторами обыкновенно не даются количества веществъ въ частичныхъ отношеніяхъ. Впрочемъ, перечисляя нѣкоторыя данныя Тугута, я замѣтилъ избытокъ гидроокисей въ его опытахъ, но не предполагалъ, что та же зависимость будетъ сохранена и въ сплавахъ. Напротивъ, въ своихъ изслѣдованіяхъ я долго остерегался малѣйшаго избытка карбоната или окиси, опасаясь подвергнуть алюмосиликатъ разложенію. Въ этомъ убѣждалъ меня колеблющійся составъ нѣкоторыхъ алюмосиликатовъ, получаемыхъ Горже. Нашедши эту зависимость я понялъ причину неудачи многихъ опытовъ съ плавленіемъ у Лемберга, и продолжительности опытовъ Морозевича. Неудачи Лемберга Морозевичъ склоненъ приписать температурѣ. Мнѣ думается однако же, что въ данномъ случаѣ гораздо важнѣе основность сплава.

Смѣсь каолина, поташа и хлористаго калия въ отношеніяхъ



плавилась двѣнадцать часовъ средней силы пламенемъ большой горѣлки Тэклю. Охлажденный сплавъ снѣжнобѣлаго цвѣта, выходитъ изъ тигля безъ труда, обработанный водою растворяется легко, образуетъ сильно щелочной растворъ и нѣжный, мелкій, медленно осѣдающій порошокъ. Порошокъ этотъ, отфильтрованный и высушенный, легко просѣивается сквозь мельчайшее сито безъ остатка и къ сухому стеклу не пристааетъ. Наблюдая его чрезъ иммерсіонныя микроскопическіе объективы, я пришелъ къ заключенію, что порошокъ этотъ цѣликомъ состоитъ изъ мельчайшихъ кристалликовъ, имѣющихъ видъ прямоугольниковъ и квадратовъ. Прямоугольники обладаютъ продольной штриховкой, угасають прямо, длинная ось совпадаетъ съ направленіемъ *большей* оптической упругости. Квадратики оптически изотропны. Кристаллики эти по всей вѣроятности тетрагональны; однако считаю не лишнимъ оговориться, что вслѣдствіе очень малыхъ размѣровъ невозможно окончательно высказаться на счетъ ихъ оптической одноосности. Кристаллики эти совершенно

чисты и прозрачны. Растворяются въ слабыхъ кислотахъ безъ слѣда нерастворимой мути. Морфологически и кристаллографически рѣзко отличаются отъ кристалликовъ $K_2Al_2Si_2O_8$, описанныхъ выше. Однако составъ ихъ выражается той же химической формулой:

№ 15.	SiO_2	37.93	6280	2.00
	Al_2O_3	32.04	3135	1.00
	K_2O	30.02	3269	1.04
		<hr/>		
		99.99		

№ XV.	SiO_2	38.07	6302	2
	Al_2O_3	32.21	3151	1
	K_2O	29.72	3151	1
		<hr/>		
		100		

№ 15. *Составъ алюмосиликата, полученнаго отъ плавленія смеси $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O + 3K_2CO_3 + 4OKCl$.*

№ XV. *Вычислено изъ отношенія $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ т. е. по формуль $K_2Al_2Si_2O_8$.*

Въ одномъ изъ опытовъ № 15, послѣ того какъ была отмучена большая часть продукта, я нашель одну довольно большую призмочку. Она изображена на табл. I, фиг. 2, въ увеличеніи 600 разъ.

Такіе, и подобные имъ, опыты показываютъ, что соль $K_2Al_2Si_2O_8$ образуется легко не только въ растворахъ, но и въ сплавахъ, какъ продуктъ реакціи между каолиномъ и поташомъ. Хорошо кристаллизованное вещество получается при небольшомъ избыткѣ поташа. Рядомъ соответственныхъ опытовъ я нашель, что лучшія условія кристаллизаціи имѣются тогда, когда на одну граммочастицу каолина приходится три граммочастицы поташа. Алюмосиликатъ можетъ подвергаться дѣйствию этого небольшого избытка карбоната около 12-ти часовъ, но потомъ онъ начинаетъ уже терять прозрачность и рѣзкость очертаній.

Слѣдующій опытъ доказываетъ, что условіемъ образованія этой модификаціи $K_2Al_2Si_2O_8$ является основность сплава, а не температура. Одновременно, это былъ удачный опытъ непосредственнаго синтеза описываемаго соединенія.

Смѣсь поташа, глинозема, кремнезема и сѣрноокислаго калия составленная въ отношеніи: $K_2CO_3 + Al_2O_3 + 2SiO_2 + 20K_2SO_4$ плавилась 36 часовъ непрерывно въ полномъ пламени печки Пэрро. Получился твердый, плотный сплавъ, бѣлаго цвѣта, съ легкимъ розоватымъ оттѣнкомъ. Онъ растворялся въ водѣ медленно, издавая слабый запахъ сѣроводорода и образуя слабощелочной растворъ¹⁾. Порошокъ результирующаго алюмосиликата осѣдалъ и отмывался довольно легко, на мокромъ полотнѣ оставлялъ немного спекшихся кусочковъ; высушенный и просѣянный сквозь мельчайшее сито онъ еще оставлялъ немного спекшихся комковъ. Подъ микроскопомъ имѣлъ видъ невзрачный: большинство зернышекъ представляло изъ себя агрегаты очень мелкихъ призмочекъ, неправильно сросшихся другъ съ другомъ. Кромѣ этихъ скопленій было много отдѣльныхъ призмочекъ и зеренъ. Призмочки, самой разнообразной величины; однако онѣ рѣдко достигали 0.03 мм. длины и 0.01 мм. ширины. Большинство призмочекъ были видимы только при помощи 9-аго объектива Гартнака. Призмочки, покрытыя тонкой продольной штриховкой, угасали прямо; ихъ продольная ось являлась направлениемъ *большой* оптической упругости. Зерна были изотропны. Изрѣдка между ними попадались квадратныя пластинки. Однако здѣсь, какъ и въ предыдущемъ описаніи, необходимо осторожно отнестись къ наблюденіямъ, ввиду очень малыхъ размѣровъ недѣлимыхъ.

Вещество это растворяется легко въ разведенной соляной кислотѣ, причемъ остается 4% нерастворимой мути.

1) Этотъ опытъ былъ особенно удачный. Обыкновенно опыты съ K_2SO_4 въ печкѣ Пэрро давали сплавы цвѣтные, сильно редуцированные, содержащіе иногда очень большія количества сѣрнистой щелочи.

Составъ его слѣдующій:

№ 16.	SiO ₂	38.41	6360	2.00
	Al ₂ O ₃	32.50	3180	1.00
	K ₂ O	29.08	3084	0.97
		<hr/>		
		99.99		
№ XVI.	SiO ₂	38.07	6302	2
	Al ₂ O ₃	32.21	3151	1
	K ₂ O	29.72	3151	1
		<hr/>		
		100		

№ 16. Составъ алюмосиликата, полученнаго нагрѣваніемъ въ печь Пэрро смеси $K_2CO_3 + Al_2O_3 + 2SiO_2 + 20K_2SO_4$.

№ XVI. Вычислено изъ отношенія $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, т. е. по формулу $K_2Al_2Si_2O_8$.

Изъ этого опыта заключаемъ прежде всего то, что каолинатъ калия въ описанной модификаціи можетъ существовать даже при температурѣ Пэрротовской печи, но требуетъ для своего существованія небольшого избытка основанія. Мною здѣсь и взята была сѣрнокалиевая соль, такъ какъ я рассчитывалъ на медленное ея разложеніе при высокой температурѣ. Слѣдуетъ замѣтить, что каолинатъ легко и быстро образуется; когда мы дѣйствуемъ на каолинъ; напротивъ, образуется трудно въ опытахъ непосредственнаго синтеза изъ окисловъ. Это мною замѣчалось и въ этомъ и во всѣхъ другихъ аналогичныхъ опытахъ. При «нейтрализациі» каолина получаютъ всегда лучшіе кристаллы, чѣмъ отъ непосредственнаго синтеза. Кромѣ того слѣдуетъ замѣтить, что алюмосиликаты, синтезированные изъ окисловъ, заключаютъ больше нерастворимой мути.

Описанные опыты полученія калиеваго каолината даютъ, какъ видимъ, двѣ его полиморфныя разности. Первая кристаллизуется плохо, вслѣдствіе этого не можетъ быть ближе изслѣдована морфологически. Характерно для нея то, что длинная ось (ось *C*) призмочекъ является направленіемъ *меньшей* оптической

упругости. Назовемъ ее ϵ - каолинатомъ калия. Вторая, по всей вѣроятности тетрагональная, кристаллизуется хорошо. Характерна для нея продольная штриховка (параллельно оси c) и то, что ось c является направлениемъ *большей* оптической упругости. Назовемъ ее δ - каолинатомъ калия.

О томъ, что здѣсь двѣ полиморфныя разности а не два различныхъ развитія кристалловъ одного и того же вещества, мы можемъ судить на основаніи слѣдующихъ соображеній. Во-первыхъ: δ -каолиновоокислый калий получается въ основныхъ сплавахъ, ϵ -каолиновоокислый калий образуется въ сплавахъ нейтральныхъ или очень слабо основныхъ. Во вторыхъ: при благопріятныхъ для этого условіяхъ температуры¹⁾ во многихъ опытахъ съ сѣрноокислымъ калиемъ обѣ эти модификаціи получались вмѣстѣ. Трудно предположить, чтобы въ одномъ и томъ же сплавѣ кристаллики одного и того же вещества, развитые въ направленіи оси c , были хорошо окристаллизованы, чисты и прозрачны, а развитые въ направленіи оси a были плохи, исковерканы и покрыты массой мельчайшихъ зернышекъ. Гораздо проще принять здѣсь существованіе двухъ полиморфныхъ разностей.

Каолиновоокислый калий былъ многократно получаемъ Лембергомъ²⁾ и Тугутомъ³⁾ мокрымъ путемъ. Исслѣдователи эти называютъ его въ своихъ работахъ «калиевымъ нефелиномъ». Кристаллы этого соединенія, полученные Лембергомъ, изслѣдовалъ кристаллографически А. Е. Лагоріо⁴⁾. Онъ ихъ характеризуетъ слѣдующими словами: «Кристаллы отлично образованы, хотя и очень малы. Они представляютъ гексагональныя тонкія пластинки или такія же призмочки. Ближайшее изслѣдованіе показываетъ однако, что кристаллы эти не принадлежатъ къ гексагональной системѣ, а представляютъ сростки, на подобіе араго-

1) Печка Пэрро не горѣла у меня ровно, вслѣдствіе мѣстныхъ условій. По лабораторнымъ же условіямъ я не имѣлъ возможности измѣрить температуры.

2) Z. d. d. g. G. 1883, 587; 1885, 960.

3) Min. chem. St. 95.

4) Протоколъ засѣданія отдѣленія физики и химіи Общества Естествениспыт. при Императорскомъ Варшавскомъ Университетѣ 4 ноября 1895. № 2.

нита, ромбическихъ индивидуумовъ по призмѣ съ гексагональной симметрией и угломъ въ 120° . Рѣдко встрѣчаются звѣздчатые шестерники, которые и побудили ближе изслѣдовать симметрію. Кажущаяся спайность (собственно сращеніе табличекъ) по базису. Оптическія свойства указываютъ на ромбическую симметрію. Биссектриса совпадаетъ повидимому съ осью *c*. Уголъ оптическихъ осей не поддавался измѣренію, но онъ, какъ кажется не великъ. Всѣ кристаллы оптически отрицательны.

Тѣми же физическими свойствами обладалъ «*néphéline potassique*» Дюбоэн'а¹⁾, полученный имъ сплавленіемъ поташа, глинозема и кремнезема въ избыткѣ фтористаго калия.

Дальше, Горже²⁾, нагрѣвая каолинъ съ большимъ избыткомъ поташа въ свѣтлокалильномъ жару втеченіе 30 минутъ, получилъ алюмосиликатъ химическаго состава $K_2Al_2Si_2O_8$, кристаллизующійся въ правильныхъ октаэдрахъ.

Такъ что каолиновокислый калий намъ извѣстенъ въ ниже-слѣдующихъ пяти полиморфныхъ разностяхъ:

1. α — каолиновокислый калий, гексагональный, минералъ калиофилитъ.

2. β — каолиновокислый калий, ромбическій, «калиевый нефелинъ» Лемберга, Тугута и Дюбоэна.

3. γ — каолиновокислый калий, правильный, алюмосиликатъ Горже.

4. δ — каолиновокислый калий, тетрагональный (?), въ щелочныхъ сплавахъ.

5. ϵ — каолиновокислый калий, призматическій, прямоугосающій, неизвѣстной симметріи, въ нейтральныхъ сплавахъ.

Всѣ эти полиморфныя разности охарактеризованы настолько точно, что индивидуальность и обособленность каждаго несомнѣнна. Нѣкоторое сомнѣніе можетъ возбуждать только плохо кристаллизующіяся « ϵ », однако отличіе его отъ « γ » я уже доказалъ выше,

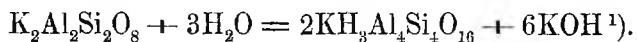
1) Duboin. Bull. Soc. Min. Fr. 1892, 191.

2) A. Gorgeu. Ann. Chim. phys. X, 145 (1887).

отъ «δ» онъ отличается двупреломленіемъ, «β» же кристаллизуется очень хорошо какъ сухимъ (Дюбоэнь) такъ и воднымъ (Лембергъ) путемъ, притомъ образуетъ пластинчатые, псевдогексональные, двойники.

Что касается γ - каолиновоксида калия, то это соединеніе, подобно всѣмъ другимъ, полученнымъ Горже, по словамъ этого автора, уже во время изолированія изъ сплава присоединяетъ до 3% воды. Другія разности, полученныя остальными изслѣдователями не обладаютъ этимъ свойствомъ и β - каолиновокислый калий кристаллизуется безъ кристаллизационной воды даже изъ водныхъ растворовъ. Свойство притягивать воду и угольный ангидридъ обыкновенно характеризуетъ алюмосиликаты уже подверженные дѣйствию карбонатовъ и окисей, въ данномъ случаѣ это такъ и есть, такъ какъ Горже кристаллизовалъ свои продукты изъ сплава карбонатовъ.

Вышеописанные опыты полученія литіеваго и калиеваго каолината пополняютъ доказательства того взгляда, что только половина водорода въ каолинѣ способна замѣщаться металломъ. Напротивъ, они никоимъ образомъ не могутъ быть согласованы со взглядомъ Цульковскаго и Пускаля о «четырёхосновности» каолиновой кислоты. Здѣсь мнѣ кажется умѣстнымъ замѣчаніе, что «четырёхосновной» мы можемъ считать только такую кислоту, которая способна давать три ряда кислыхъ и рядъ нейтральныхъ солей. На основаніи до сихъ поръ опубликованныхъ опытовъ мы имѣемъ право поддерживать взглядъ, высказанный нѣсколько выше о половинѣ водорода каолина. Что же касается основности каолиновой кислоты, то этотъ вопросъ почти не затронутъ. Имѣется только одинъ опытъ (Тугутъ) неполнаго замѣщенія калия водородомъ въ каолинатѣ калия дѣйствиемъ воды:



1) С. С. Тугутъ. О хим. стр. нѣк. алюмосил. стр. 13.

Вещество здѣсь полученное—слюдообразно. Если мусковиты являются кислыми каолинатами, то ихъ рядъ, очень разнообразный по содержанию воды, долженъ былъ бы быть выводимъ не отъ кислоты $H_2Al_2Si_2O_8$, а отъ кислоты $n(H_2Al_2Si_2O_8)$ гдѣ величину n пришлось бы принять даже равной 9. Но все это ожидается еще дальнѣйшихъ экспериментальныхъ доказательствъ или опроверженій.

Описанные опыты показываютъ, что каолинаты въ сплавахъ проявляютъ при высокихъ температурахъ большую устойчивость, подобно тому какъ они устойчивы при температурахъ болѣе низкихъ и въ растворахъ.

Опыты Лемберга являются краснорѣчивымъ и убѣдительнымъ доказательствомъ этой устойчивости: когда на алюмосиликатъ долго дѣйствуетъ щелочный растворъ, то кремнеземъ отъ него отпадаетъ до тѣхъ поръ пока отношеніе $SiO_2:Al_2O_3$ не станетъ равнымъ двумъ. Дальше уже не идетъ отпаденіе кремнезема, равно какъ и присоединеніе основаній не переходитъ отношенія $RO:Al_2O_3$ — 1:1, такъ что окончательнымъ продуктомъ является соединеніе типа $RAl_2Si_2O_8^2$). Это правило является выводомъ изъ очень многихъ опытовъ надъ дѣйствіемъ концентрированныхъ растворовъ подъ давленіемъ. Эта устойчивость наблюдается даже тогда, когда алюмосиликатовые осадки выпадаютъ изъ сложныхъ растворовъ отъ дѣйствія кислотъ, щелочей или основаній³⁾, при обыкновенной температурѣ и давленіи. Положимъ, осадки, выпадающіе при указанныхъ реакціяхъ, аморфны, или, (какъ напр. у Пукалля) описаніе ихъ не убѣждаетъ въ ихъ кристалличности; однако послѣ растворенія вновь осажденные, они

1) С. С. Тугутъ. 1. с. стр. 17.

2) J. Lemberg. Z. d. d. g. G. 35, p. 558 (1883).

3) F. Lemberg. Z. d. d. g. G. 28, 574. К. Глянка. Записки Ново-Александрійскаго Инст. С. X. 12 (11) 79 (1899). Pukall. Ber. d. d. Chem. Ges. 43, 2103, а также т. наз. пермутиты, неправильно называемые въ промышленности искусственными цеолитами см. Wycoszajski «Kosmos» 35, 367 (1910), тамъ же и литература.

сохраняют первоначальный составъ, такъ что и въ этихъ условияхъ замѣчается постоянство типа $RAl_2Si_2O_8$.

Опыты, изложенные въ настоящей главѣ, показываютъ, во первыхъ, что калиевый каолинатъ въ сплавахъ является веществомъ стойкимъ, а во вторыхъ, что онъ, кристаллизуясь изъ сплава хлористаго, сѣрноокислаго и хромовокислаго калия, не образуетъ ни съ однимъ изъ нихъ двойныхъ соединений. То же самое свойство характеризуетъ его въ водныхъ растворахъ. Это является однимъ изъ доводовъ того, что содержаніе алюмосиликатовъ одинаково въ растворахъ и въ сплавахъ.

Что касается литіеваго каолината, то, какъ увидимъ ниже, онъ способенъ давать нѣкоторые продукты присоединенія, о чемъ будетъ рѣчь въ концѣ главы о содалитахъ. А пока въ нѣсколькихъ словахъ резюмируемъ выводы настоящей главы о калиевомъ каолинатѣ:

1. Каолинъ вытѣсняетъ хромовую кислоту изъ сплавленного хромовокислаго калия.

2. Сплавъ каолина съ хромовокислымъ камнемъ ведетъ къ образованію механической смеси кристалловъ окиси хрома и каолиновоокислаго калия, если плавленіе велось не при слишкомъ высокой температурѣ (въ средней силы пламени большой горѣлки Тэклю).

3. Калиевый каолинатъ, получающійся отъ плавленія каолина съ избыткомъ хромовокислаго калия, кристаллизуется очень плохо. Кристаллы призматическіе съ прямымъ угасаніемъ, съ меньшей оптической упругостью по длинѣ призмочекъ.

4. Смесь каолина съ поташомъ въ частичномъ отношеніи $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O + K_2CO_3$ подъ вліяніемъ расплавленного хлористаго калия даетъ калиевый каолинатъ, морфологически подобный получающемуся въ сплавъ K_2CrO_4 .

5. Смесь каолина съ поташомъ въ частичномъ отношеніи $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O + 3K_2CO_3$ подъ вліяніемъ сплавленного хлористаго калия образуетъ каолинатъ калия въ видѣ очень мелкихъ, нехорошо образованныхъ, кристалликовъ, прямоугасяющихъ на

плоскостяхъ призмы, изотропныхъ на базисъ, по всей въроятности тетрагональныхъ, съ бôльшей оптической упругостью по дмнѣ, съ характерной исчерченностью параллельно оси с.

6. Въ нейтральныхъ сплавахъ образуется каолинатъ калия съ меньшей, а въ основныхъ сплавахъ съ бôльшей оптической упругостью по оси с.

7. Каолиновокислый камій извѣстенъ въ пяти полиморфныхъ разностяхъ.

8. Каолиновокислый камій въ сплавахъ, подобно тому, какъ и въ растворахъ, не образуетъ двойныхъ соединенийъ съ хлористымъ, сернокислымъ и хромовокислымъ каміемъ.

с. Натріевый каолинатъ.

Условія производимыхъ мною опытовъ не были благоприятны для полученія свободнаго каолината натрія. Это соединеніе, какъ показали многократные опыты Лемберга и Тугута, кристаллизуется въ водномъ растворѣ въ видѣ гидрата $4(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ т. е. по Тугуту $12(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, а поэтому въ сплавѣ натріевой соли должно образоваться содалитъ. Только въ тѣхъ случаяхъ, когда содалитъ распадается при условіяхъ своего образованія, что имѣетъ мѣсто въ растворахъ фтористаго, пропіоновокислаго, масляновокислаго, изовалеріановокислаго и бензойнокислаго натрія, вмѣсто ожидаемаго содалита получаютъ особенно хорошіе и крупныя кристаллы воднаго каолиновокислаго натрія.

Изслѣдованія Тугута показали¹⁾, что каолиновокислый натрій, обезвоженный и сплавленный, застываетъ въ кристаллическую массу зеренъ, обладающихъ оптическими свойствами плагиоклазовъ. Это предвидѣнный Лембергомъ²⁾ «натріевый анортитъ». Сплавленіемъ составныхъ частей его получилъ

1) С. С. Тугутъ. О хим. стр. нѣк. алюмосил., стр. 10.

2) J. Lemberg. Z. d. d. g. G. 1888, 641.

Уоллесъ ¹⁾, а также Алленъ, Уошингтонъ и Райтъ ²⁾, которые точно изучили его кристаллографическія и оптическія свойства. Приведенные американскіе изслѣдователи назвали натріевый апортитъ карнегіитомъ.

Въ одномъ изъ препаратовъ карнегіита, кристаллизующихся около 1100°, Уошингтонъ и Райтъ нашли отдѣльныя зерна, не обладающія двойниковымъ строеніемъ, оптически одноосныя, отрицательныя, подобныя нефелину, но съ меньшимъ показателемъ преломленія. Эти зерна несомнѣнно представляютъ гексагональный натріевый алюмосиликатъ, описываемый подъ названіемъ «натріеваго нефелина» многими экспериментаторами еще съ 1878 года ³⁾.

Эти изслѣдователи приписываютъ ему составъ нормального натріеваго каолината $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, на основаніи первоначальнаго состава той смѣси соды, глинозема и кремнезема, которую они составляли для его полученія. Однако, они не приводятъ химическаго анализа этихъ кристалловъ. Между тѣмъ эти кристаллы погружены въ стекловатый базисъ, что ясно видно напр. на фотографическихъ снимкахъ приведенныхъ Уоллесомъ ⁴⁾, причемъ не приведены никакія доказательства, что кристаллы и стекло имѣютъ одинъ и тотъ же химическій составъ. Изъ словъ и опытовъ Уоллеса видно, что нефелино-подобный гексагональный алюмосиликатъ можетъ заключать значительный избытокъ Al_2O_3 или SiO_2 т. е. сильно уклоняться отъ формулы $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Изъ этого прямо вытекаетъ предположеніе, что кристаллы и ихъ стекловатый базисъ, полученные отъ сплавленія смѣси Na_2O —

1) R. B. Wallace. Z. f. anorg. Chem. 63, 40 (фотографія 5, таблица II).

2) H. S. Washington & F. E. Wright. Amer. J. Sc. 29, 65 (1910).

3) F. Fouqué & M. Levy. Compt. Rend. 87, 961 (1878), 90, 698 (1880). Bull. Soc. Min. Fr. 2, 116 (1879); 3, 118 (1880).

P. Hautefeuille. Ann. de l'Ecole normale supericure 9, (1880).

C. Doelter. Z. f. Kr. 9, 321 (1884).

C. & G. Friedel. Bull. soc. Min. Fr. 13, 129 (1890).

R. C. Wallace. Z. f. anorg. Chem. 63, 40 (1909).

4) R. C. Wallace. l. c., табл. II, фот. 5 и 6.

$+ Al_2O_3 - 2SiO_2$ могут сильно различаться своимъ химическимъ составомъ и что гексагональный каолинатъ $Na_2Al_2Si_2O_8$ можетъ быть вовсе даже неспособенъ къ существованію. Въ сплавахъ Тугута, приготовленныхъ изъ чистаго химическаго соединенія $4(Na_2Al_2Si_2O_8) \cdot 5H_2O$, гексагональныхъ, одноосныхъ, кристалловъ нѣтъ вовсе. Въ сплавахъ американскихъ изслѣдователей это соединеніе является рѣдкостью, и по всей вѣроятности получено въ сплавахъ, содержащихъ нѣкоторый избытокъ Al_2O_3 или SiO_2 .

Такъ что, мнѣ кажется, вопросъ о гексагональномъ каолинатѣ натрія требуетъ еще дальнѣйшей разработки. Изъ работъ Тугута, Морозевича¹⁾, Уоллеса и изъ описаннаго мною ниже одного баріеваго и стронціеваго соединенія, мнѣ кажется можно вывести предположеніе, что понятіе «нефелинъ» какъ гексагонально-пирамидальный алюмосиликатъ, можно будетъ отнести къ алюмосиликатамъ съ отношеніемъ $SiO_2 : Al_2O_3$ большихъ или меньшихъ 2-хъ, но не къ алюмосиликатамъ у которыхъ $SiO_2 : Al_2O_3 = 2$, т. е. къ нормальнымъ каолинатамъ. Если даже нормальный каолинатъ $Na_2Al_2Si_2O_8$ и способенъ существовать въ видѣ гексагональныхъ кристалловъ, то они по всей вѣроятности не изоморфны съ природными нефелинами, подобно тому какъ не изоморфенъ съ ними калифилитъ, кристаллизующійся съ ними рядомъ. Такъ что нефелинъ, т. е. гексагонально-пирамидальное тѣло, не представляетъ собой нормальнаго каолината, но это или соединеніе каолината натрія съ цимолитовокислымъ калиемъ въ опредѣленномъ отношеніи, какъ доказываетъ Тугутъ, или соединеніе съ цимолитовымъ и анаукситовокислымъ калиемъ, какъ доказываетъ Морозевичъ; а можетъ быть, вообще каолинатъ всякаго щелочнаго или щелочноземельнаго метала, соединенный въ нѣкоторыхъ границахъ отношеній съ цимолитовымъ, анауксимовымъ или алюминатнымъ радикаломъ, способенъ кристаллизоваться въ видѣ гексагонально-пирамидальныхъ кристалловъ т. е. въ видѣ

1) L. c. Rozprawy XLVII.

нефелина. Этому предположенію я придаю значеніе только «рабочей гипотезы», но одновременно выражаю мнѣніе, что этотъ интересный вопросъ далеко еще отъ экспериментальнаго рѣшенія.

Изслѣдуя кристаллизацію алюмосиликатовъ въ сплавахъ солей и не имѣя возможности экспериментировать со сплавленными алюмосиликатами, я конечно не затрагивалъ этого вопроса. Только косвенно, для доказательства того, что каолинъ реагируетъ съ солями далеко не при температурѣ ихъ плавленія, я приведу одинъ опытъ «нейтрализаціи» каолина содой.

Смѣсь каолина и соды въ частичномъ отношеніи $10\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow + \text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ особенно старательно растертая и перемѣшанная, нагрѣвалась шесть часовъ звѣздой малой горѣлки Тэклю въ печкѣ Гемпеля такъ осторожно, что только въ темнотѣ можно было замѣтить еле-еле издающее слабый темнокрасный свѣтъ дно платинового тигля. Послѣ прекращенія опыта смѣсь имѣла совершенно первоначальный видъ сыпучаго порошка. Обработанная водою она оставила нерастворимый порошокъ, состоящій изъ мельчайшихъ безцвѣтныхъ прозрачныхъ оптически изотропныхъ круглыхъ зернышекъ¹⁾, легко разложимыхъ въ разведенныхъ кислотахъ, нижеслѣдующаго химическаго состава:

№ 17. SiO_2	35.64	5900	1.84
Al_2O_3	32.70	3199	1.00
Na_2O	26.50	4267	1.33
H_2O	5.20	2885	0.90
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100.04		

№ 17. Составъ продукта, полученнаго отъ нагрѣванія каолина съ содой и изолированнаго изъ смѣси водою.

Малое количество кремнезема и большее окиси натрія доказываетъ, что здѣсь кромѣ образованія каолината, произошли еще и реакціи присоединенія.

Въ подобныхъ только что описанному опытахъ, а также въ

1) Въ такомъ же видѣ его описываетъ Brögger и Bäckström, Z. f. Kr. 18, 209.

нѣкоторыхъ опытахъ полученія содалитовъ, иногда попадались въ первыя минуты реакціи микроскопическіе лоскутки оптически анизотропные, неправильной формы, съ виду похожіе на лоскутки каолина, очень легко разложимые въ кислотахъ. Они однако быстро исчезали и замѣнялись округлыми зернышками.

И такъ: каолинъ съ содой способенъ къ реакціи обмена при температурѣ далеко недоходящей до точки плавленія соды.

Главу о каолинатахъ можемъ закончить слѣдующими выводами.

1. Каолинъ подѣ дѣйствіемъ расплавленныхъ стѣрнокислыхъ солей литія и калия образуетъ литіевый и калиевый каолинаты, не образующіе двойныхъ соединеній съ этими сульфатами, устойчивые въ основномъ сплавѣ этихъ солей.

2. Каолинъ подѣ дѣйствіемъ хромовокислаго калия образуетъ кристаллическій калиевый каолинатъ.

3. Каолинъ въ присутствіи поташа подѣ дѣйствіемъ хлористаго калия образуетъ калиевый каолинатъ въ двухъ полиморфныхъ разностяхъ, смотря по основности сплава: въ нейтральныхъ сплавахъ образуется каолинатъ калия съ меньшей, а въ основныхъ сплавахъ съ большей оптической упругостью по оси *c*.

4. Каолинатъ калия не образуетъ двойныхъ соединеній съ хлористымъ, стѣрнокислымъ и хромовокислымъ калиемъ.

5. Литіевый каолинатъ извѣстенъ въ трехъ, а калиевый въ пяти полиморфныхъ разностяхъ.

6. Реакція нейтрализаціи каолиновой кислоты содой происходитъ сухимъ путемъ при температурѣ далеко не доходящей до точки плавленія безводной соды.

7. И въ растворахъ и въ сплавахъ алюмосиликаты образуются и хорошо кристаллизуются только въ основной средѣ.

8. Въ водныхъ растворахъ солей и въ сплавленныхъ соляхъ реакціи алюмосиликатовъ протекаютъ аналогично.

6. Содалиты.

Содалитъ — одинъ изъ немногихъ минераловъ, представляющихъ собою хлоръ-содержащій алюмосиликатъ. Химическій его составъ, какъ двойного соединенія каолиновоксилаго и хлористаго натрія, былъ принятъ еще Берцелиусомъ; затѣмъ въ пользу этого взгляда высказался Гмелинъ, Кобелль, Бергманъ¹⁾ и окончательно въ 1875 году Раммельсбергъ²⁾. Въ слѣдующемъ, 1876 году начинаютъ появляться экспериментальныя доказательства правдивости такого взгляда на строеніе содалита, т. е. на положеніе хлора въ его частицѣ. Въ этомъ именно году появляются относящіяся къ этому вопросу опыты Лемберга³⁾. Въ 1885 году Розенбушъ⁴⁾ приводитъ синтезъ содалита, произведенный Мюгге. Въ пользу этого же взгляда высказался Гольдшмидтъ⁵⁾ въ 1889 году и Фридели⁶⁾ въ 1890 году. Въ 1891 появляется въ свѣтъ работа Тугута⁷⁾, въ которой онъ описываетъ тридцать гидатогенныхъ двойныхъ соединеній каолината натрія съ различными натріевыми минеральными и органическими солями и съ кристаллизационной водою. Въ этой работѣ Тугутъ даетъ названіе «содалитъ» всякому соединенію $m\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot n\text{NaR}$. Это единственное въ своемъ родѣ изслѣдованіе доказываетъ, что каолиновоксилый натрій обладаетъ рѣдкой, очень сильно выраженной, способностью къ присоединенію. Наконецъ въ 1897 году Морозевичъ⁸⁾ опубликовалъ свои синтезы кристаллическихъ безводныхъ содалитовъ съ разнымъ содержаніемъ хлора, произведенные имъ въ расплав-

1) Pogg. Ann. 1851. 84, 492.

2) Z. d. d. g. G. 1869, 106. Handb. d. Mineralchemie II Aufl. 1875, 153. Ergänzt.-Heft. 1886, 129, 220.

3) J. Lemberg. Z. d. d. g. G. 1876; 601—604, 615—616. 1883; 582, 586. 1885, 969. 1887; 596—600. 1888; 626—628.

4) H. Rosenbusch. Mikrogr. Physiogr. 1885; 1, 284.

5) V. Goldschmidt. Z. f. Kr. 17, 38.

6) C. & G. Friedel. Bull. soc. min. Fr. 13, 186.

7) St. I. Thugutt. Min. chem. St. Dorpat. 1891.

8) I. Морозевичъ. «Опыты». Варшава. 1897.

ленной поваренной соли, а также аналогично полученный кристаллическій гаюинъ и нозеантъ.

Кромѣ вышеприведенныхъ синтетическихъ опытовъ имѣются еще опыты аналитическіе, доказывающіе, что содалитъ разщепляется на каолинатъ и натріевую соль подѣ дѣйствіемъ высокой температуры¹⁾ или горячей воды²⁾.

Наконецъ, при всѣхъ реакціяхъ замѣщенія въ содалитѣ натрія на другой металлъ растворами солей всегда происходитъ отпаденіе не силикатовой соли, такъ что продуктомъ замѣщенія является простой каолинатъ, а не содалитъ³⁾.

Однако, помимо этихъ, по моему, совершенно убѣдительныхъ данныхъ, въ научной литературѣ имѣется другой взглядъ на строеніе содалитовъ, а именно, что хлоръ связанъ съ алюминіемъ, т. е. что содалитъ не есть двойное соединеніе каолината съ натріевой солю, а что галоидъ соли находится въ алюмосиликатномъ ядрѣ.

Этотъ взглядъ, впервые высказанный Гаусгоферомъ⁴⁾, поддерживался потомъ Шафажикомъ⁵⁾, затѣмъ въ пользу его высказался Гротъ⁶⁾, а также Брѣгеръ и Бекштрѣмъ⁷⁾. Не смотря на всѣ вышеприведенныя доказательства противъ этого взгляда, помимо основательной критики его въ работахъ Тугута и Морозевича, начиная съ 1886 года до послѣдняго времени, этотъ взглядъ поддерживается Клеркомъ⁸⁾.

Такъ напр. въ 1905 году⁹⁾ въ одной изъ работъ Клерка

1) J. Lemberg. Z. d. d. g. G. 1887, 596.

2) G. Rose. Pogg. Ann. 82 1599. Kennigott. Leonh. Jahrb. 1896, 329. J. Lemberg. Z. d. d. g. G. 1876, 602. 1883; 584, 569, 590. Guckelberger. Lieb. Ann. (1882), 213, 186. A. Gorgeu. Ann. Chim. Phys. 1887 (Ser. VI) 10, 145.

3) J. Lemberg. Z. d. d. g. G. 1883, 610—612. 1885, 967, 970. 1887, 599. 1888, 626—629. St. I. Thugutt. Min. Chem. 76.

4) K. Haushofer. Die Constitution der natürlichen Silicate (1874) 43.

5) A. Šafařík. Abh. d. k. Böhm. Ges. d. Wiss. (1874) 8.

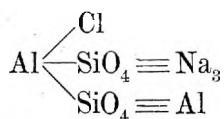
6) P. Groth. Tabell. Uebers. (1882) 100.

7) W. C. Brögger, & H. Bäckström. Z. f. Kr. 16, 182. 18, 219.

8) F. W. Clarke. Amer. Journ. Sc. 31. 270 (1886) — Z. f. anorg. Chemie. 46, 197 (1905).

9) Z. f. anorg. Chemie. 46, 197 (1905).

опять находимъ изображеніе частицы одного содалитоподобнаго соединенія въ видѣ слѣдующей схемы:



Между тѣмъ это соединеніе получено Клеркомъ отъ нагрѣванія томсонита въ избыткѣ хлористаго натрія т. е. оно является продуктомъ обмѣна кальція томсонита на натрій, образованія группы $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, и недоведенной до конца реакціи связыванія NaCl .

Изъ всего этого видно, что не лишни новыя доказательства, такъ какъ вслѣдствіе несогласія нѣкоторыхъ ученыхъ, вопросъ все еще слѣдуетъ считать открытымъ.

Морозевичъ¹⁾ получилъ два хлоросодалита:

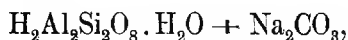
- 1) $3(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{NaCl}$.
- 2) $2(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{NaCl}$.

Если приведемъ ихъ къ одинаковому числу частицъ каолината, то они выразятся формулами:

- 1) $6(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 4\text{NaCl}$.
- 2) $6(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 3\text{NaCl}$.

Первый изъ нихъ полученъ Морозевичемъ отъ продолжительнаго дѣйствія расплавленнаго хлористаго натрія на нефелинъ состава $4(\text{K}_2, \text{Na}_2)\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ т. е. на соединеніе съ отношеніемъ $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 > 2$. Кромѣ содалита выдѣлилось въ сплавѣ очень кислое аморфное стекло.

Второй содалитъ полученъ отъ плавленія съ избыткомъ хлористаго натрія смѣси каолина съ содой въ отношеніи:

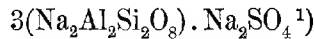


1) «Опыты» стр. 148.

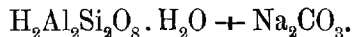
т. е. частица на частицу. Первый сплавъ слѣдуетъ считать кислымъ, второй нейтральнымъ. Судя по этимъ двумъ содалитамъ, отношеніе между каолинатомъ и присоединенной солью мѣняется въ содалитахъ сообразно кислотности или основности среды, при чемъ въ болѣе основныхъ или въ менѣе кислыхъ сплавахъ получается содалитъ съ меньшимъ содержаніемъ присоединенной соли.

а. Сульфатово-натріевые содалиты.

Что касается сульфатоваго содалита, то Морозевичемъ получено только одно соединеніе, на основаніи котораго онъ устанавливаетъ составъ природнаго нозеана, а именно:



Оно имъ получено отъ дѣйствія избытка расплавленнаго сѣрнокислаго натрія на смѣсь каолина съ содой въ отношеніи:



Я пытался произвести опыты надъ дѣйствіемъ сплавленнаго сѣрнокислаго натрія на нефелинъ и элеолитъ, аналогичные указаннымъ выше опытамъ Морозевича съ хлористымъ натріемъ, но они не дали положительныхъ результатовъ. Въ самыхъ разнообразныхъ условіяхъ температуры, массы, отношенія и времени, я плавилъ смѣси сѣрнатровой соли и тончайшаго порошка минерала, но кристаллическаго продукта я не получилъ. Въ моемъ распоряженіи былъ нефелинъ съ Везувія и элеолитъ изъ Ильменскихъ горъ.

Потерявъ надежду изслѣдовать кислые сплавы, я предпринялъ опыты съ сплавами основными.

Какъ выше указано, отъ плавленія съ Na_2SO_4 смѣси $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ Морозевичемъ получено соединеніе

1) «Опыты» 137.

$3(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$. Опыты плавленія такихъ смѣсей, а также смѣсей заключающихъ небольшой, противъ указаннаго, избытокъ углекислаго натрія, протекають такимъ же образомъ, какъ и опыты Морозевича, т. е. даютъ ясно кристаллическіе продукты только послѣ нѣсколькихъ сутокъ плавленія.

Въ такихъ опытахъ, конечно, происходитъ возстановленіе сѣрнокислой соли; платиновые тигли чернѣють, растворы выдѣляютъ сѣроводородъ и т. п. Начиная однако со смѣси: $2\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 40\text{Na}_2\text{SO}_4$, т. е. уже отъ отношенія полуторы граммолекулы соды на граммолекулу каолина, сплавы уже очень скоро образуютъ кристаллическое соединеніе, въ чемъ я убѣдился на предварительныхъ опытахъ, вынимая изъ нихъ пробы для микроскопическаго изслѣдованія. Первоначально, основываясь на продолжительности опытовъ Морозевича, я начиналъ вынимать пробы спустя сутки отъ начала плавленія и бралъ ихъ потомъ въ нѣсколько - часовыхъ промежуткахъ. Впослѣдствіи только, убѣдившись, что избытокъ соды сильно ускоряетъ реакцію, я сталъ вынимать пробы все чаще и чаще, и дошелъ даже до того, что сталъ вынимать пробы черезъ нѣсколько минутъ. Такими пробамъ я устанавливалъ конецъ реакціи, т. е. моментъ, когда сплавъ уже не содержалъ другихъ нерастворимыхъ въ водѣ продуктовъ, кромѣ образовавшагося въ немъ содалита. Установить конецъ реакціи и сейчасъ же ее прекратить я старался для того, чтобы не подвергать образовавшагося содалита дѣйствию карбоната въ избыткѣ.

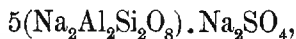
Кромѣ того, каждую смѣсь я изучалъ предварительными опытами въ томъ отношеніи, какія условія нагрѣванія оказываются для нея самыми подходящими для образованія кристалловъ.

Здѣсь я приведу два опыта полученія сульфатоваго содалита въ основныхъ сплавахъ сѣрнатріевой соли.

Сорокъ граммовъ смѣси, составленной изъ безводной соды, каолина и безводнаго сѣрнокислаго натрія, въ частичныхъ отношеніяхъ: $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 40\text{Na}_2\text{SO}_4$, нагрѣвалось

сразу полнымъ пламенемъ мюнкевской горѣлки втеченіе тридцати минутъ, послѣ чего тигель былъ охлажденъ водой со льдомъ. Сплавъ стекловатый, безцвѣтный, отъ тигля отдѣляется легко, стѣнки платинового тигля послѣ него совершенно чисты; въ водѣ сплавъ растворяется очень легко, сѣроводорода не выдѣляетъ. Нерастворимая въ водѣ часть сплава (содалитъ) на мокромъ полотнѣ растирается легко, проходитъ хорошо, не оставляетъ спекшихся комковъ. Порошокъ на фильтровальной бумагѣ фильтруется и промывается быстро. Вымытый холодной водой (до исчезновенія въ промывныхъ водахъ осадка съ BaCl_2) высушенный на воздухѣ, легко просѣивается чрезъ сито 0.1 милиметра отверстія, къ чистому сухому стеклу не пристаеъ. Подъ микроскопомъ видно, что этотъ порошокъ состоитъ изъ круглыхъ однородныхъ, оптически изотропныхъ зернышекъ, между которыми часто попадаются ромбическіе додекаэдры съ оплавленными ребрами и углами.

Между неоплавленными остроконечными ромбическими додекаэдрами и круглыми зернышками видны имѣются всѣ переходы оплавленія. Всѣ зернышки и кристаллики имѣютъ одинъ и тотъ же показатель преломленія свѣта. Составъ этого продукта выражается формулой



какъ видно изъ слѣдующихъ данныхъ химическаго анализа:

№ 18. SiO_2	38.64	6397	2.00	или	38.64	6397	2.00
Al_2O_3	32.62	3190	1.00		32.62	3190	1.00
Na_2O	24.27	3908	1.22		20.32	3239	1.06
SO_3	5.10	637	0.19				
Na_2SO_4					9.05	630	0.19
	<hr/>				<hr/>		
	100.63				100.63		

№ XVIII. SiO ₂	38.53	6380	20	или	38.53	6380	20
Al ₂ O ₃	32.59	3190	10		32.59	3190	10
Na ₂ O	23.77	3828	12		19.86	3190	10
SO ₃	5.11	638	2				
Na ₂ SO ₄					9.02	638	2
	<hr/>				<hr/>		
	100				100		

№ 18. Составъ алюмосиликата, полученнаго плавленіемъ смѣси соды, каолина и сѣрноокислаго натрія въ частичныхъ отношеніяхъ: $3Na_2CO_3 + H_4Al_2Si_2O_9 + 40Na_2SO_4$.

№ XVIII. Вычислено по формуль $5(Na_2Al_2Si_2O_8) \cdot Na_2SO_4$.

Гидратъ $5(Na_2Al_2Si_2O_8) \cdot Na_2SO_4 \cdot 8H_2O$, соответствующій только что описанной безводной соли, получилъ Тугутъ¹⁾ нагреваніемъ смѣси одной частицы каолина, $6\frac{1}{2}$ частицы гидрокиси натрія, двухъ частиць сѣрноокислаго натрія и 1583 частиць воды втеченіи 77 часовъ отъ $+186^\circ C$ до $+196^\circ C$.

Сорокъ граммовъ смѣси соды, каолина и сѣрнатріевой соли, составленной въ частичныхъ отношеніяхъ: $20Na_2CO_3 + 2H_4Al_2Si_2O_9 + 23Na_2SO_4$, обработаны были такимъ же образомъ, какъ и предыдущая смѣсь. Она плавилась труднѣе той, причемъ бросалось въ глаза обильное выдѣленіе угольнаго ангидрида. На основаніи этого явленія сразу можно было предположить реакцію между алюмосиликатомъ и содой, такъ какъ въ тѣхъ опытахъ гдѣ реакція происходитъ только между каолиномъ и содой, выдѣленія угольнаго ангидрида не видно: его выдѣляется немного, и притомъ это выдѣленіе происходитъ въ началѣ опыта, когда смѣсь еще не успѣла перейти въ жидкое состояніе. Послѣ двадцати минутъ плавленія сплавъ содержалъ только однородныя зернышки содалита. Онъ былъ охлажденъ и обработанъ такимъ же образомъ, какъ въ предыдущемъ опытѣ. Алюмосиликатъ, полученный въ этомъ опытѣ, морфологически похожъ на описанный выше, съ тою только разницей, что углы и ребра кристалликовъ

1) Min. Chem. St. 36.

очень сильно оплавлены, такъ что только изрѣдка попадаетъ въ микроскопическомъ препаратѣ зернышко, сохранившее форму ромбическаго додекаэдра. Однако всѣ зернышки прозрачны, однородны, и вовсе не имѣютъ признаковъ разложенія, т. е. помутненій, присоединенія воды, желтизны или желтоватаго отѣнка, уменьшенія показателя преломленія свѣта и т. п.

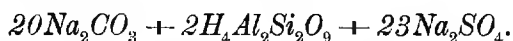
Алюмосиликатъ, такъ же какъ и предыдущій, легко разлагается въ разведенныхъ кислотахъ и даетъ совершенно прозрачный растворъ.

Составъ этого содалита очень своеобразенъ.

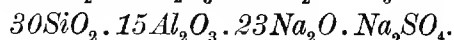
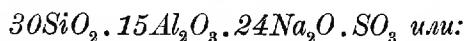
№ 19. SiO ₂	36.52	6046	30.00	или	36.52	6046	30.23
Al ₂ O ₃ . . .	31.68	3099	15.41		31.68	3099	15.41
Na ₂ O . . .	29.88	4811	23.93		28.64	4611	23.05
SO ₃	1.61	201	1.00				
Na ₂ SO ₄ .					2.85	200	1.00
	<hr/>				<hr/>		
	99.69				99.69		

№ XIX. SiO ₂ . . .	36.86	6000	30	или	36.86	6000	30
Al ₂ O ₃ . .	31.19	3000	15		31.19	3000	15
Na ₂ O . .	30.32	4800	24		29.06	4600	23
SO ₃	1.63	200	1				
Na ₂ SO ₄ .					2.89	200	1
	<hr/>				<hr/>		
	100				100		

№ 19. Составъ алюмосиликата, полученнаго отъ плавленія смѣси соды, каолина и сульфата въ отношеніяхъ

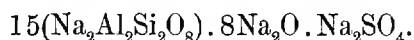


№ XIX. Составъ вычисленный изъ отношенія:



Отношеніе SiO₂ : Al₂O₃ = 2 : 1, изъ чего заключаемъ, что здѣсь не могло произойти разрушеніе каолиновокислаго ядра и

образование алюмосиликата, болѣе бѣднаго кремнеземомъ нежели каолинаты. А поэтому избытокъ окиси натрія оказывающійся въ этомъ алюмосиликатѣ противъ типа $RAl_2Si_2O_8$, мы можемъ считать, какъ присоединеніе къ каолинату окиси натрія наравнѣ съ сульфатомъ. По аналогіи съ содалитами мы можемъ выразить составъ этого соединенія такой формулой:



При образованіи этого вещества происходило обильное выдѣленіе угольнаго ангидрида, на что я обратилъ вниманіе при описаніи синтеза этого вещества. Это явленіе тоже можетъ быть использовано какъ доказательство того, что здѣсь мы имѣемъ присоединеніе къ каолинату окиси натрія. Изъ этого синтеза вытекаетъ еще и то, что при соответственныхъ условіяхъ, въ присутствіи каолината натрія, въ сплавѣ можетъ произойти разложеніе соды и присоединеніе къ каолинату окиси натрія. Интересно то, что въ водныхъ растворахъ углекислый натрій способенъ присоединяться къ каолинату натрія¹⁾, въ сплавахъ же²⁾ и въ сухихъ опытахъ, въ которыхъ температура не доходитъ до краснаго каленія³⁾, это присоединеніе не имѣетъ мѣста.

Среди до сихъ поръ извѣстныхъ намъ содалитообразныхъ соединеній, описанный содалитъ содержитъ наименьшее количество несиликатовой соли. Кромѣ того, отношеніе въ немъ $Al_2O_3 : Na_2O = 15 : 24$ тоже дѣлаетъ его необычайнымъ соединеніемъ.

Сплавы съ сѣрнокислымъ натріемъ, содержащіе соды больше десяти частицъ на одну частицу каолина, давали уже продукты неоднородные, съ признаками разложенія и безъ кристаллографическихъ признаковъ, свойственныхъ содалитообразнымъ алюмосиликатамъ.

Таковыми признаками я считаю оптическую изотропность, видъ

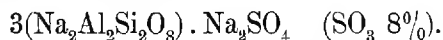
1) J. Lemberg. Z. d. d. g. G. 1876, 582. Thugutt. Min. chem. St. 30.

2) A. Gorgeu. Ann. Chim. Phys. Ser. VI. 10, 145 (1887).

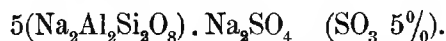
3) См. выше, стр. 116.

ромбическаго додекаэдра или въ рѣдкихъ случаяхъ куба, и показатель преломленія свѣта около 1.48.

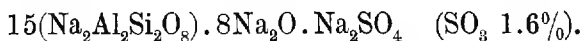
Итакъ: въ нейтральныхъ сплавахъ Лембергъ¹⁾ и Морозевичъ²⁾ получили содалитъ:



Въ сплавѣ съ тремя частицами карбоната на одну частицу каолина мною полученъ содалитъ:



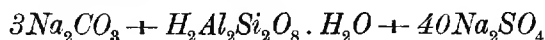
Въ сплавѣ съ десятью частицами карбоната на одну частицу каолина мною полученъ содалитъ:



Изъ этого слѣдуетъ, что чѣмъ основнѣе сплавъ, тѣмъ сульфатовый содалитъ содержитъ менѣе сернокислой соли.

Итакъ выводы этой главы вкратцѣ нижеслѣдующіе:

1. *Въ сплавленной смѣси соды, каолина и безводной глауберовой соли въ частичныхъ отношеніяхъ:*



образуется кристаллическій продуктъ, состоящій изъ въ различной степени оплавленныхъ, оптически изотропныхъ, ромбическихъ додекаэдровъ, химическій составъ котораго выражается формулой $5(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$.

2. *Въ сплавленной смѣси соды, каолина и безводной глауберовой соли въ частичныхъ отношеніяхъ $20\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O} + 23\text{Na}_2\text{SO}_4$ образуется морфологически подобный продуктъ, химическій составъ котораго выражается формулой $15(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)8\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$.*

в. Хроматово-натріевые содалиты.

Многими опытами я убѣдился, что въ сплавахъ хромовокислаго натрія и каолина въ присутствіи карбоната, или даже

1) Z. d. d. g. G. 1883. 590.

2) Опыты 133.

безъ него, довольно легко образуются кристаллизующіеся въ ромбическихъ додекаэдрахъ содалиты. Если приготовить смѣсь очень старательно, нагрѣвать ее очень осторожно и постепенно, контролировать безпрестанно ходъ реакціи микроскопическими пробами и сообразно ихъ указаніямъ регулировать пламя горѣлки, то можно получить очень красивый порошокъ хроматоваго содалита, уже не содержащій остатковъ неразложеннаго каолина, но еще не оплавленный и не корродированный, заключающій между округленными зернышками очень много совершенно неоплавленныхъ ромбическихъ додекаэдровъ, видимыхъ уже черезъ пятый объективъ Гартнака.

Одинъ изъ этихъ опытовъ таковъ.

Сорокъ граммъ смѣси каолина и безводнаго хромовокислаго натрія въ частичномъ отношеніи $H_4Al_2Si_2O_9 + 20Na_2CrO_4$ осторожно плавилось средней силы пламенемъ Мюнковской горѣлки. Спустя 10 минутъ сплавъ былъ жидокъ. Пылинки каолина стали грязно-буры, безформенны, еле видны въ 7-ой объективъ Гартнака. Между ними кое-гдѣ попадаются блестящіе желтые зернышки хроматоваго содалита. Сплавъ выдѣляетъ пузыри кислорода. Каолинъ постепенно исчезаетъ, зернышекъ все больше и больше, попадаютъ часто ромбическіе додекаэдры. Спустя 75 минутъ кромѣ зернышекъ каолина микроскопъ не открываетъ въ сплавѣ какихъ бы то ни было другихъ тѣлъ.

Сплавъ быстро охлаждается. Онъ легко отдѣляется отъ платиноваго тигля и оставляетъ совершенно чистую поверхность металла.

Сплавъ грязно-сѣраго цвѣта съ желтоватооливковымъ оттѣнкомъ. Обработанный водой растворяется легко, освобождаетъ однородный, хорошо осѣдающій, порошокъ; растворъ грязно-желтаго цвѣта, такъ какъ въ немъ механически суспендирована мельчайшая пыль натріеваго хромита коричневаго цвѣта¹⁾. По-

1) Реакція между каолиномъ и хромовокислымъ натріемъ протекаетъ по уравненію:



рошокъ содалита, отмытый и высушенный, макроскопически грязно желтаго цвѣта отъ примѣси коричневаго нерастворимаго въ водѣ и кислотахъ натріеваго хромита¹⁾. Кристаллики, наблюдаемые въ микроскопѣ, безукоризненны. Составъ ихъ выражается химической формулой $2(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{Na}_2\text{CrO}_4$, какъ видно изъ нижеприведенныхъ данныхъ химическаго анализа.

№ 20. SiO_2	33.52	5549	2.06	или	33.52	5549	2.06
Al_2O_3	27.48	2688	1.00		27.48	2688	1.00
Na_2O	25.06	4035	1.50		16.36	2635	0.98
CrO_3	14.02	1400	0.52				
Na_2CrO_4					22.72	1400	0.52
	<hr/>				<hr/>		
	100.08				100.08		

№ XX. SiO_2	32.99	5460	2	или	32.99	5460	2
Al_2O_3	27.91	2730	1		27.91	2730	1
Na_2O	25.44	4095	1.5		15.97	2730	1
CrO_3	13.66	1365	0.5				
Na_2CrO_4					22.13	1365	0.5
	<hr/>				<hr/>		
	100				100		

№ 20. Составъ содалита, полученнаго отъ дѣйствія расплавленнаго хромовокислаго натрія на каолинъ въ смѣси $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9 + 20\text{Na}_2\text{CrO}_4$.

№ XX. Вычислено изъ отношенія $4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_3$ т. е. по формуль $2(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{Na}_2\text{CrO}_4$.

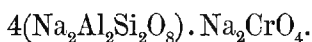
Химическій составъ этого содалита аналогиченъ сульфатово-кальціевому содалиту—гаюину $2(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{CaSO}_4$ ²⁾, т. е. описанный хроматовый содалитъ принадлежитъ къ пирогеннымъ содалитамъ съ самымъ высокимъ содержаніемъ несиликатовой

1) Много этой примѣси удалено отмучиваніемъ, остались въ содалитѣ только болѣе крупныя зернышки хромита и включенные въ кристаллы содалита; ихъ около 2.50%.

2) Морозевичъ. Опыты 138.

соли. До сихъ поръ намъ былъ извѣстенъ только одинъ гаюиновый содалитъ, въ которомъ отношеніе каолината къ сульфату равно двумъ. Во всѣхъ прочихъ пирогенныхъ содалитахъ это отношеніе выражается числомъ большимъ.

Сорокъ граммъ смѣси соды, каолина и хромовокислаго натрія, составленной въ отношеніи $3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9 + 40\text{Na}_2\text{CrO}_4$, были обрабатываемы совершенно такимъ же образомъ какъ сплавъ каолина съ хроматомъ безъ соды. Такіе сплавы трудное плавятся. Для того, чтобы они стали жидкими, надо ихъ нагрѣвать около 15-ти минутъ. Реакція тоже значительно замедлена. Только черезъ два съ половиной часа отъ начала плавленія начинаютъ появляться желтые прозрачные кристаллики содалита, а на пятомъ часу плавленія реакція заканчивается—кромѣ содалита подъ микроскопомъ ничего болѣе не видно. Продуктъ, коего анализъ приведенъ ниже, я готовилъ четыре часа тридцать минутъ. Сплавъ, быстро охлажденный, по виду чище и свѣтлѣе предыдущаго, заключаетъ хромита гораздо меньше. Порошокъ, послѣ обычной обработки, красиваго лимонножелтаго цвѣта. Составъ его:



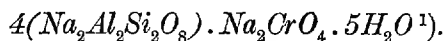
№ 21. SiO_2	37.00	6125	8.04	или	37.00	6125	8.04
Al_2O_3	31.10	3043	4.00		31.10	3040	4.00
Na_2O	24.00	3864	5.04		19.06	3069	4.03
CrO_3	7.95	794	1.04				
Na_2CrO_4					12.86	794	1.04
	<hr/>				<hr/>		
	100.05				100.05		

№ XXI. SiO_2	37.09	6136	8	или	37.09	6136	8
Al_2O_3	31.38	3068	4		31.38	3068	4
Na_2O	23.83	3835	5		19.05	3068	4
CrO_3	7.70	767	1				
Na_2CrO_4					12.48	767	1
	<hr/>				<hr/>		
	100				100		

№ 21. Составъ содалита, полученнаго отъ плавленія смѣси соды, каолина и хромовокислаго натрія въ отношеніи $3Na_2CO_3 + 2H_4Al_2Si_2O_9 + 40Na_2CrO_4$.

№ XXI. Вычислено по отношенію $8SiO_2 \cdot 4Al_2O_3 \cdot 5Na_2O \cdot CrO_3$ т. е. по формуль $4(Na_2Al_2Si_2O_8) \cdot Na_2CrO_4$.

Въ только что описанномъ хроматовомъ содалитѣ отношеніе частицъ каолината и хромата равно этому отношенію въ полученномъ Тугутомъ гидросодалитѣ



Хроматовые содалиты очень легко разложимы разведенными, холодными, водными растворами минеральныхъ и органическихъ кислотъ.

Какъ видимъ, въ болѣе основномъ сплавѣ получается содалитъ съ меньшимъ содержаніемъ хромата. Это явленіе не можетъ быть объяснено дѣйствіемъ массъ, такъ какъ въ сравненіи съ массой употребляемаго избытка хромовокислой соли масса соды ничтожна.

Итакъ:

1) Въ сплавленной смѣси хромовокислаго натрія съ каолиномъ образуются ромбическіе додекаэдры микроскопической величины состава $2Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot Na_2CrO_4$.

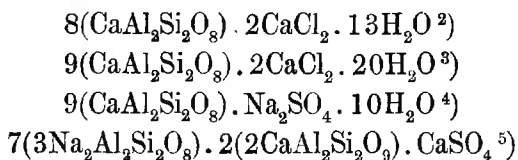
2) Въ сплавленной смѣси соды, каолина и хромовокислаго натрія въ частичныхъ отношеніяхъ $3Na_2CO_3 + H_4Al_2Si_2O_9 \cdot H_2O + 40Na_2CrO_4$ образуются микроскопической величины ромбическіе додекаэдры химическаго состава $4Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot Na_2CrO_4$.

3) Чѣмъ основнѣе сплавъ, въ которомъ образуется содалитъ, тѣмъ меньше соли присоединяется къ каолинату.

1) Min. chem. St. 39.

с. Бромолитіевый содалитъ.

Обширная группа содалитовыхъ алюмосиликатовъ является рядомъ почти исключительно натріевыхъ солей¹⁾. Однако существованіе минерала гаюина и синтезы Лемберга, Тугута и Морозевича, получившихъ соединенія:



доказываютъ, что и каолинатъ кальція способенъ образовать двойныя соли съ хлористыми и сѣрнокислыми солями натрія и кальція.

Совершенно противоположнымъ свойствомъ обладаютъ каолинаты литія, калия, стронція, барія и магнія. Лембергъ и Тугутъ въ своихъ работахъ многократно подчеркиваютъ неспособность этихъ каолинатовъ образовывать содалиты. Во всѣхъ попыткахъ получить литіевый, калиевый и т. п. содалитъ получается простой каолинатъ или его гидратъ, не соединенный съ солью раствора. Тоже самое, какъ мы это видѣли на предыдущихъ страницахъ, происходитъ и въ сплавахъ.

Можно было бы даже предполагать совершенную невозможность существованія литіеваго, калиеваго и т. п. содалитовъ, еслибы не были получены соотвѣтственныя соединенія черезъ замѣщеніе.

Такъ Лембергъ⁶⁾ еще въ 1876 году перевелъ природный хлористонатріевый содалитъ въ хлористокалиевый. Потомъ, дѣйствіемъ растворовъ калиевыхъ солей на соотвѣтственные мине-

1) Смотри перечень на 87—88 стр. Тугута Min. chem. St.

2) Lemberg. Z. d. d. G. 1885, 625.

3) Thugutt. Min. chem. St. 76.

4) Thugutt, l. c. 80.

5) Морозевичъ. Опыты 138.

6) Z. d. d. G. 1876, 550.

ралы, онъ получилъ известковокаліевый итнеритъ и гидратъ ка-ліеваго позеана ¹⁾). Затѣмъ Тугутъ такимъ же путемъ получилъ гидраты сѣрнокислаго, вольфрамовокислаго, молибденовокислаго и фосфорнокислаго каліеваго содалита ²⁾). Однако всѣ эти вещества, полученныя обоими указанными изслѣдователями, содержали значительныя количества натрія, такъ что замѣщеніе происходило далеко не полное.

Чистый не натріевый содалитъ извѣстенъ пока только одинъ, именно т. н. литіевый ультрамаринъ, т. е. двусѣрнистый литіевый содалитъ, полученный черезъ сплавление съ іодистымъ литіемъ серебряннаго ультрамарина ³⁾).

Выше мною описаны опыты дѣйствія каліевыхъ солей и сѣрнокислаго литія на каолинаты. Продукты этихъ опытовъ не содержатъ ни хлора, ни SO_4 , ни CrO_4 . Съ однимъ только бромистымъ литіемъ получается бромолитіевый содалитъ. Опыты получения этого содалита я производилъ такимъ образомъ: каолинъ въ количествѣ отъ 3 до 6 граммъ растирался въ фарфоровой ступкѣ съ 40 граммами бромистаго литія; такая смѣсь помѣщалась въ большой платиновый тигель и осторожно нагрѣвалась пламенемъ большой горѣлки Тэклю.

Въ моемъ распоряженіи имѣлся не вполне обезвоженный бромистый литій отъ Мэрка. Такъ какъ соль эта довольно легко разложима, то я не обезвоживалъ ее до опыта. Въ началѣ опыта соль плавилась очень легко, сильно пузырилась и обильно выдѣляла пары воды. По мѣрѣ усиленія жара вода быстро улетучивалась, послѣ чего начиналъ выдѣляться бромистоводородный газъ. Сплавъ дѣлался все болѣе и болѣе тугоплавкимъ. Въ теченіе пяти-шести часовъ нагрѣванія реакція образованія содалита обыкновенно заканчивается, каолинъ въ сплавѣ исчезаетъ. Охлажденный сплавъ снѣжнобѣлаго цвѣта, очень легко растворяется въ водѣ, послѣ чего оставляетъ однородный порошокъ, не заклю-

1) Z. d. d. G. 1877, 502; 1883, 589; 1885, 968.

2) Min. Chem. St. 67—69.

3) K. Heumann. Liebig's Ann. 201, 262 (1880).

чающий спекшихся комковъ, состоящий изъ очень мелкихъ, видимыхъ только черезъ 9-ый объективъ Гартнака, оптически изотропныхъ ромбическихъ додекаэдровъ (Табл. II, № 2.) и оплавленныхъ кругловатыхъ зернышекъ равнаго съ ними показателя преломленія свѣта.

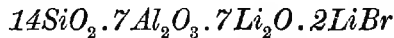
Алюмосиликатъ этотъ разлагается легко на холоду въ разведенной соляной или азотной кислотѣ. Составъ его слѣдующій:

№ 22. SiO ₂	44.48 ¹⁾	7364	2.06	или 44.48	7364	2.06
Al ₂ O ₃	36.44	3568	1.00	36.44	3565	1.00
Li ₂ O	11.90	3959	1.11	10.40	3460	0.97
Br	8.00	1000	0.28			
LiBr.				8.70	1000	0.28
				<hr/>		
	100.82			100.02		
— O	0.80					
	<hr/>					
	100.02					

№ XXII. SiO ₂	43.47	7197	14	или 43.47	7197	14
Al ₂ O ₃	36.77	3598	7	36.77	3598	7
Li ₂ O	12.36	4112	8	10.82	3598	7
Br	8.22	1028	2			
LiBr				8.94	1028	2
				<hr/>		
	100.82			100		
— O	0.82					
	<hr/>					
	100					

№ 22. Составъ бромолитіеваго содалита, полученнаго отъ нагрѣванія каолина съ большимъ избыткомъ бромистаго литія.

№ XXII. Вычислено изъ отношенія



т. е. по формуль $7(\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{LiBr}$.

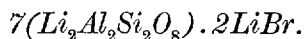
1) Анализированный, лучше всего окристаллизованный бромолитіевый содалитъ былъ приготовленъ изъ каолина № 5.

Стало быть кристаллографическая форма, легкая разложимость и химический состав заставляют нас считать описанный алюмосиликат бромолитиевым содалитомъ.

Натриевый каолинатъ образуетъ двойное соединеніе съ очень многими натриевыми солями. Въ сѣрнолитіевой соли, и, какъ увидимъ ниже, въ сплавѣ хлористаго литія, каолинъ даетъ ромбическіе алюмосиликаты, не содержащіе хлора и сульфата. Съ бромистымъ же литіемъ литіевый каолинатъ образуетъ содалитообразное соединеніе. Можно было бы полагать, что образованіе простого каолината или содалита зависитъ только отъ катиона: оказывается однако, что здѣсь играетъ роль и анионъ присоединяемой соли.

Закончить настоящую главу можемъ такимъ фактическимъ выводомъ:

Каолинъ подъ вліяніемъ расплавленнаго бромистаго литія образуетъ ромбическіе додекаэдры соединенія



Опыты надъ образованіемъ содалитовъ, описанные въ настоящей главѣ, являются продолженіемъ доказательствъ того, что каолинъ съ разнообразными солями способенъ вступать въ реакцію двойного обмѣна и давать каолинаты типа $\text{R}^1_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, а также продукты присоединенія къ нимъ различныхъ солей.

Разсматривая составъ и условія образованія этихъ послѣднихъ, а именно пирогенныхъ содалитовъ, мы должны придти къ выводу, что невозможно толковать ихъ какъ атомныя соединенія въ смыслѣ Клерка и Грота. Мы должны стать исключительно только на точку зрѣнія, Раммельсберга, Лемберга, Тутуга, Морозевича, Вернадскаго¹⁾. Невозможно предположить, чтобы различныя количества галоида могли входить въ частицу наравнѣ съ группами SO_4 , CrO_4 и т. п.

1) W. Vernadsky. Z. f. Kr. 34.

Кстати, не лишне обратить вниманіе, что здѣсь у насъ уже не гидраты, притомъ иногда аморфные, а настоящіе безводные, пирогенные, кристаллизующіеся въ ромбическихъ додекаэдрахъ, истинные содалиты.

Эта подвижность содалитовъ проще всего объясняется представленіемъ о нихъ, какъ о двойныхъ соединеніяхъ, подобныхъ солямъ съ кристаллизаціонной водою, которая присоединяется въ разныхъ частичныхъ отношеніяхъ, сообразно температурѣ, давленію, концентраціи и индивидуальному свойству іоновъ данной соли.

И такъ, главу о содалитахъ мы можемъ резюмировать въ нижеслѣдующихъ выводахъ.

1) *Натріевый каолинатъ подѣ влияніемъ сплавленныхъ солей способенъ къ образованію такихъ же разнообразныхъ содалитовъ, какъ и въ растворахъ.*

2) *Литіевый каолинатъ образуетъ содалитъ съ бромистымъ литіемъ.*

3) *Содалиты — это соединенія каолината съ различными солями, связанными съ каолинатомъ непрочнo, въ разныхъ отношеніяхъ.*

4) *Содалиты аналогичны кристаллогидратамъ.*

5) *Всѣ до сихъ поръ извѣстные пирогенные содалиты кристаллизуются въ ромбическихъ додекаэдрахъ.*

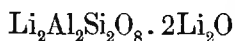
6) *Составъ содалита зависитъ отъ условій его образованія, а также и отъ индивидуальныхъ свойствъ не только катиона каолината, но и аниона присоединяемой соли.*

7. Основные каолинаты.

а. Типъ $R^I_6Al_2Si_2O_{10}$.

Всѣ описанные въ 5-ой и 6-ой главѣ алюмосиликаты представляютъ собою или простые нормальные каолинаты, или продукты присоединенія къ нимъ той соли, въ которой они кристаллизовались. Содалитъ $15(Na_2Al_2Si_2O_8) \cdot 8Na_2O \cdot Na_2SO_4$ содержитъ кромѣ сульфата еще и окись.

Кромѣ этого содалита мною полученъ еще одинъ продуктъ, который можно толковать какъ присоединеніе къ каолинату одной только окиси. Этимъ алюмосиликатомъ является соединеніе $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Li}_2\text{O}$ или $\text{Li}_6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$. Условія его образованія позволяютъ изобразить его составъ формулой



т. е. считать его продуктомъ присоединенія двухъ частицъ окиси литія къ одной частицѣ каолиновокислаго литія. Вещество это получается отъ дѣйствія сплавленнаго хлористаго литія на каолинъ, или на смѣсь кремнезема и глинозема въ отношеніи $2\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$.

Если напр. сплавимъ 40 граммъ безводнаго хлористаго литія съ 8 граммами каолина, то по истеченіи нѣсколькихъ часовъ находимъ въ сплавѣ кристаллики алюмосиликата, а по истеченіи 24 часовъ плавленія въ сплавѣ вовсе нѣтъ ни каолина, ни аморфныхъ веществъ; если же возьмемъ меньшую массу матеріала или большій избытокъ хлористаго литія, то результата этого достигнемъ еще скорѣе.

Одинъ изъ опытовъ плавленія 8 граммъ каолина съ 40 граммами хлористаго литія доставилъ мнѣ особенно красивый препаратъ. Алюмосиликатъ, освобожденный отъ избытка плавня раствореніемъ его въ холодной водѣ, выдѣлился въ видѣ сыпучаго снѣжнобѣлаго порошка, состоявшаго изъ кристалликовъ дошедшихъ до 0.1 миллиметра ширины и до 0.2 миллиметра длины. Кристаллики ромбическіе, габитусъ ихъ напоминаетъ габитусъ кристалловъ барита. Чаще всего попадаетъ комбинація (110) (010) (011) , гораздо рѣже только (110) (011) . (Табл. I, № 3). Угасаніе прямое, направленіе наибольшаго развитія кристалликовъ (ось c) является направленіемъ меньшей оптической упругости. Кристаллики эти легко разлагаются въ разведенныхъ растворахъ кислотъ на холоду, даютъ совершенно прозрачный и безцвѣтный растворъ, застывающій въ студень при выпариваніи на водяной

банѣ. Химическій анализъ этого продукта привелъ къ слѣдующимъ даннымъ:

№ 23. SiO ₂	38.62	6394	1.97
Al ₂ O ₃	33.07	3225	1.00
Li ₂ O	28.40	9448	2.92
	100.09		
№ XXIII. SiO ₂	38.57	6380	2
Al ₂ O ₃	32.63	3190	1
Li ₂ O	28.80	9570	3
	100		

№ 23. Составъ алюмосиликата, полученнаго дѣйствіемъ сплавленного хлористаго литія на каолинъ.

№ XXIII. Составъ, вычисленный изъ отношенія $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Li}_2\text{O}$, или по формулу $\text{Li}_6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$, т. е. $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{Li}_2\text{O}$.

Своеобразный составъ полученнаго алюмосиликата побудилъ меня къ попыткамъ полученія продуктовъ еще болѣе обогащенныхъ окисью литія. Для этого я сплавлялъ каолинъ или кремнеземъ и глиноземъ въ отношеніяхъ $2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ съ большимъ избыткомъ хлористаго литія въ присутствіи различныхъ количествъ углекислотной соли и подвергалъ смѣси очень долгому плавленію, однако продукты всегда получались той же формы и химическаго состава. Они отличались другъ отъ друга только тѣмъ, что бывали то плохо, то хорошо окристаллизованы, а иногда бывали сильно корродированы.

Такъ напримѣръ одна изъ смѣсей каолина, углекислаго литія и хлористаго литія, приготовленная въ первоначальномъ отношеніи $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9 + 3\text{Li}_2\text{CO}_3 + 40\text{LiCl}$ плавилась безъ перерыва 190 часовъ (шесть сутокъ и шесть часовъ). Въ концѣ опыта сплавъ былъ конечно гораздо основнѣе, нежели первоначально приготовленная смѣсь, такъ какъ хлористый литій, сплавляемый въ присутствіи влажной атмосферы и продуктовъ горѣнія свѣтильнаго

газа, легкоразложимъ, однако алюмосиликатъ оказался идентиченъ съ вышеописаннымъ.

№ 24. SiO ₂	38.23	6329	1.95
Al ₂ O ₃	33.20	3248	1.00
Li ₂ O	29.00	9647	2.97
	<hr/>		
	100.13		
№ XXIV. SiO ₂	38.57	6380	2
Al ₂ O ₃	32.63	3190	1
Li ₂ O	28.80	9570	3
	<hr/>		
	100		

№ 24 Составъ алюмосиликата, полученнаго отъ плавленія смеси углекислаго литія, каолина и хлористаго литія въ отношеніи $3\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9 + 40\text{LiCl}$.

№ XXIV. Вычислено изъ отношенія $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Li}_2\text{O}$ т. е. по формуль $\text{Li}_6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ или $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{Li}_2\text{O}$.

Алюмосиликатъ № 24 выпалъ въ видѣ очень маленькихъ призмочекъ, иногда только доходящихъ до 0.025 миллиметра длины; ширина ихъ меньше 0.001 миллиметра. Призмочки оплавлены, корродированы, по концамъ заострены, угасають прямо. (Табл. I. № 4).

Смѣсь 2.6 грамма каолина съ 42 граммами хлористаго литія т. е. $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9 + 100\text{LiCl}$ — плавилась въ теченіе недѣли безъ перерыва полнымъ пламенемъ новой, хорошей горѣлки Тэкло съ самымъ обильнымъ притокомъ газа. Результирующій алюмосиликатъ морфологически схожъ съ выше описанными: кристаллики сильно корродированы, но больше и лучше № 24. Химическій ихъ составъ такой же:

№ 25. SiO ₂	37.86	6266	1.91
Al ₂ O ₃	33.50	3278	1.00
Li ₂ O	29.36	9767	2.98
	<hr/>		
	100.72		

№ XXV. SiO ₂	38.57	6380	2
Al ₂ O ₃	32.63	3190	1
Li ₂ O	28.80	9570	3

100

№ 25. Составъ алюмосиликата, полученнаго отъ плавленія въ теченіи 7 сутокъ смѣси каолина и хлористаго литія въ отношеніи $H_4Al_2Si_2O_9 + 100LiCl$.

№ XXV. Составъ, вычисленный изъ отношеній $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 3Li_2O$, т. е. по формуль $Li_6Al_2Si_2O_{10}$ или $Li_3Al_2Si_2O_8 \cdot 2Li_2O$.

Опыты эти показываютъ очень большую устойчивость алюмосиликата $Li_6Al_2Si_2O_{10}$ въ основныхъ сплавахъ хлористаго литія; они доказываютъ, что каолинатъ литія не способенъ присоединять больше двухъ частицъ окиси литія. Что же касается того, что это соединеніе можно понимать какъ продуктъ соединенія окиси литія съ каолинатомъ, то въ этомъ убѣждаетъ легкость его образованія въ сплавѣ хлористаго литія съ каолиномъ. Оно образуется и кристаллизуется при темнокрасномъ каленіи при температурѣ размягченія хлористаго литія ¹⁾, въ чемъ я убѣдился цѣлымъ рядомъ опытовъ.

Изъ 5-й главы извѣстно, что въ сплавѣ сѣрнокислаго литія образуется простой каолинатъ литія $Li_2Al_2Si_2O_8$. Въ сплавѣ же хлористаго литія образуется продуктъ присоединенія двухъ частицъ окиси литія. Это по всему вѣроятію вызвано очень легкой разложимостью хлористаго литія при температурѣ плавленія этой соли. Замѣчательно еще и то, что въ сплавѣ сѣрнокислаго литія въ присутствіи углекислаго литія мнѣ не удалось получить кристалловъ $Li_6Al_2Si_2O_{10}$; они образуются только въ сплавленномъ хлористомъ литіѣ. По всему вѣроятію рѣшающее значеніе здѣсь имѣетъ температура. Сѣрнолитіевая соль плавится труднѣе хлористаго литія.

Изслѣдованій этого вопроса я не могъ предпринять вслѣд-

1) 614° S. Ziemczużny & F. Rambach. Z. f. anorg. Chem 65, 403 (1910).

ствіе отсутствія приспособленій для полученія постоянной температуры и ея измѣренія, а также вслѣдствіе невозможности производить плавленія въ атмосферѣ другого газа, а не въ воздухѣ.

Стало быть въ основныхъ сплавахъ литіевыхъ солей получаютъ каолинаты съ различнымъ отношеніемъ $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$, но съ постояннымъ $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$.

Ниже будетъ доказано, что въ натріевыхъ, калиевыхъ, баріевыхъ и стронціевыхъ сильно основныхъ сплавахъ происходитъ явленіе обратное: получаютъ производныя каолинатовъ съ постояннымъ отношеніемъ $\text{R}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$, но съ отношеніемъ $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 < 2$.

Выводы изъ вышеизложенной главы могутъ быть сопоставлены слѣдующимъ образомъ:

1. Каолинъ подѣ дѣйствіемъ сплавленнаго хлористаго литія образуетъ ромбическіе кристаллы состава $\text{Li}_6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$.

2. Это же соединеніе образуется въ сплавъ хлористаго литія съ каолиномъ въ присутствіи большого избытка окиси или карбоната литія.

3. Это же соединеніе образуется подѣ вліяніемъ расплавленнаго хлористаго литія на смѣсь кремнезема и глинозема въ отношеніи $2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ въ присутствіи углекислаго литія.

4. Соединеніе $\text{Li}_6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ очень устойчиво въ основныхъ сплавахъ хлористаго литія.

5. Соединеніе $\text{Li}_6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ не образуется въ сплавъ стронціевокислаго литія.

6. Условія образованія алюмосиликата $\text{Li}_6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ позволяютъ приписать ему формулу $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{Li}_2\text{O}$.

7. Въ расплавленныхъ литіевыхъ соляхъ могутъ получаться каолинаты съ отношеніемъ $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 > 1$.

в. Типъ $\text{R}_8\text{Al}_8\text{Si}_7\text{O}_{30}$.

Въ началѣ моихъ изслѣдованій я постуналъ согласно указаніямъ авторовъ, а главнымъ образомъ Морозевича, который

получалъ безукоризненно кристаллическіе продукты очень продолжительнымъ нагрѣваніемъ. Такое нагрѣваніе нѣкоторыхъ сплавовъ привело меня къ полученію нѣкоторыхъ новыхъ типовъ алюмосиликатовыхъ соединений, а главнымъ образомъ типовъ $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{R}_2\text{O}$, т. е. $\text{R}_8\text{Al}_8\text{Si}_7\text{O}_{30}$.

Описаніе этихъ опытовъ я начну съ моихъ первоначальныхъ изслѣдованій надъ хроматово-натріевыми содалитами, въ которыхъ я старался получить хорошо окристаллизованные содалиты продолжительнымъ дѣйствіемъ расплавленнаго хромата. Вотъ описаніе одного изъ такихъ опытовъ.

Три грамма смѣси кремнезема, глинозема и соды, взятыхъ въ отношеніи $2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ были смѣшаны съ 30 граммами хромовокислаго натрія и плавилась пламенемъ большой горѣлки Тэклю. Опытъ прекращался три раза. Всякій разъ сплавъ выщелачивался холодной водой, алюмосиликатъ отфильтровывался, высушивался, опять растирался съ новой порціей свѣжаго хромата и плавился дальше.

Такими приѣмами Морозевичъ получалъ хорошіе кристаллы сѣрноокислаго натріеваго содалита ¹⁾. Однако, хотя каждый изъ трехъ приѣмовъ продолжался по двое сутокъ и 8 часовъ, такъ что въ общемъ алюмосиликатъ подвергался дѣйствію расплавленнаго хромата 170 часовъ, я не достигъ хорошей кристаллизаціи: алюмосиликатъ состоялъ изъ зернышекъ около 0.01 миллиметра въ діаметрѣ, иногда между зернышками попадался кубикъ съ оплавленными углами. Продуктъ оптически изотропенъ, представляется въ видѣ однороднаго краснаго желтаго порошка, въ которомъ кое гдѣ попадаются микроскопическіе кристаллики окиси хрома.

Слѣдуетъ предположить, что образовавшійся первоначально натріевый хромитъ отъ долгаго нагрѣванія разложился.

Полученный желтый порошокъ легко разлагается дѣйствіемъ разведенныхъ кислотъ, такъ что безъ труда можно отдѣлить его отъ неразложимыхъ кристалликовъ окиси хрома. Составъ его:

1) «Опыты», 133.

№ 26.	SiO ₂ . . .	33.60	5563	1.70	или	33.60	5563	1.70
	Al ₂ O ₃ . .	33.49	3277	1.00		33.49	3277	1.00
	Na ₂ O . .	25.93	4175	1.27		21.40	3445	1.05
	CrO ₃ . .	7.31	730	0.22				
	Na ₂ CrO ₄					11.84	730	0.22
		<hr/>				<hr/>		
		100.33				100.33		
№ XXVI.	SiO ₂ . . .	34.04	5635	1.75	или	34.04	5635	1.75
	Al ₂ O ₃ . .	32.91	3230	1.00		32.91	3220	1.00
	Na ₂ O . .	24.99	4025	1.25		19.99	3220	1.00
	CrO ₃ . .	8.06	805	0.25				
	Na ₂ CrO ₄					13.06	805	0.25
		<hr/>				<hr/>		
		100				100		

№ 26. Составъ алюмосиликата, полученнаго дѣйствіемъ расплавленнаго хромовокислаго натрія на каолинатъ натрія въ теченіи 170 часовъ.

№ XXVI. Составъ, вычисленный изъ отношенія $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_3$, т. е. по формулѣ $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_7\text{O}_{30} \cdot \text{Na}_2\text{CrO}_4$ или $7(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{CrO}_4$.

Длинный рядъ опытовъ, самымъ разнообразнымъ образомъ видоизмѣняемыхъ, не привелъ къ такому виду продуктовъ, какъ напр. вышеописанныхъ литіевыхъ, но доказалъ, что послѣ 20-часового плавленія уже устанавливается вышенайденный составъ алюмосиликата.

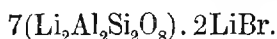
Одинъ изъ такихъ опытовъ: смѣсь каолина, соды и хромата натрія въ отношеніи: $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 20\text{Na}_2\text{CrO}_4$ плавилась 20 часовъ; отмытый отъ плавя алюмосиликатъ состоялъ изъ оптически изотропныхъ кубиковъ и такихъ же оплавленныхъ зернышекъ одинаковаго съ ними показателя преломленія свѣта, около 0.01 миллиметра въ діаметрѣ. Химическій составъ этого продукта еще ближе подходитъ къ формулѣ $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_7\text{O}_{30} \cdot \text{Na}_2\text{CrO}_4$:

№ 27.	SiO ₂ . . .	34.07	5641	1.74	или	34.07	5641	1.74
	Al ₂ O ₃ . .	33.17	3245	1.00		33.17	3245	1.00
	Na ₂ O . .	25.54	4112	1.26		20.93	3369	1.03
	CrO ₃ . .	7.44	743	0.23				
	Na ₂ CrO ₄					12.05	743	0.23
		<hr/>				<hr/>		
		100.22				100.22		
№ XXVII.	SiO ₂ . . .	34.04	5635	1.75	или	34.04	5635	1.75
	Al ₂ O ₃ . .	32.91	3220	1.00		32.91	3220	1.00
	Na ₂ O . .	24.99	4025	1.25		19.99	3220	1.00
	CrO ₃ . .	8.06	805	0.25				
	Na ₂ CrO ₄					13.06	805	0.25
		<hr/>				<hr/>		
		100				100		

№ 27. Составъ алюмосиликата, полученнаго отъ плавленія въ теченіе 20 часовъ смѣси каолина, соды и хромовокислаго натрія, составленной въ отношеніи $H_4Al_2Si_2O_9 + Na_2CO_3 + 20Na_2CrO_4$.

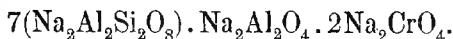
№ XXVII. Вычислено изъ отношенія $7SiO_2 \cdot 4Al_2O_3 \cdot 5Na_2O \cdot CrO_3$ или по формуль: $7(Na_2Al_2Si_2O_8)Na_2Al_2O_4 \cdot 2Na_2CrO_4$.

Въ главѣ о содалитахъ были приведены основанія, вслѣдствіе которыхъ мы разсматриваемъ всякій алюмосиликатъ, содержащій галоидъ, SO₄, CrO₄ и т. п., какъ двойное соединеніе. Эти разсужденія приложимы и къ алюмосиликату, разбираемому здѣсь. Онъ является производнымъ каолината, а стало быть его продукты присоединенія построены аналогично содалитовымъ соединеніямъ. Вслѣдствіе этого мы можемъ написать его формулу первоначально въ видѣ: Na₈Al₈Si₇O₃₀ · Na₂CrO₄. Что же касается группы Na₈Al₈Si₇O₃₀ или 7SiO₂ · 4Al₂O₃ · 4Na₂O, то самостоятельное существованіе этого новаго алюмосиликатоваго типа будетъ мною доказано въ дальнѣйшемъ изложеніи. Пока, я обращаю вниманіе на составъ описаннаго въ 6-ой главѣ бромолитіеваго содалита.

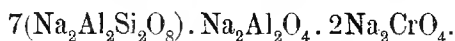


Если мы отъ разбираемаго алюмосиликата отчислимъ каоли-

натъ и хроматъ, то остается алюминатъ натрія, причемъ частичныя отношенія выражаются числами 7 : 1 : 2, а именно



Разбираемый алюмосиликатъ мы должны причислить къ содалитообразнымъ соединеніямъ на основаніи его оптической изотропности, кубическаго облика кристалловъ, легкой разложимости въ кислотахъ и аналогичныхъ условій образованія. Если бромолитіевый содалитъ характеризуется отношеніемъ каолината къ бромистому литію выражающемся числомъ 7, то такое отношеніе, не чуждое стало быть содалито-подобнымъ соединеніямъ, можетъ быть приписано нашему соединенію, которое будемъ считать хроматово-алюминатнымъ натріевымъ содалитомъ:



Способъ его образованія не противорѣчатъ такому его толкованію. Растворимая въ водѣ часть сплавовъ, въ которыхъ онъ образуется, содержитъ и кремнеземъ и глиноземъ въ растворенномъ видѣ. Оплавленность его кристалликовъ и зернышекъ тоже доказываетъ, что каолинаты и содалиты способны растворяться въ сплавленномъ хроматѣ. Такъ что въ сплавѣ небольшая часть каолината растворяется и даже разлагается до силиката и алюмината натрія и этотъ послѣдній присоединяется къ каолинату, который въ свою очередь самъ содержитъ алюминатный радикалъ, какъ это доказано Тугутомъ¹⁾. Если бы мы здѣсь предполагали не присоединеніе алюмината, а отщепленіе кремнезема, то сплавы содержали бы только кремнеземъ безъ глинозема, а каолинъ и каолинаты мы должны были бы считать продуктами присоединенія кремнезема къ болѣе основнымъ алюмосиликатовымъ типамъ, что противорѣчило бы всѣмъ химическимъ свойствамъ каолина и каолинатовъ, наблюдаемымъ и въ природѣ и въ лабораторіи²⁾.

1) «О химическомъ строеніи нѣкоторыхъ алюмосиликатовъ» 7—29. 37—53.

2) J. Lemberg. Z. d. d. G. 1883, 557.

Продолжительность первого опыта доказываетъ, что разбираемый алюмосиликатовый типъ $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{RO}$ очень устойчивъ.

Объ устойчивости этого типа, а также о томъ, что онъ вполне определенно индивидуализированъ, мы можемъ судить на основаніи нижеописанныхъ опытовъ, въ которыхъ я получалъ это же соединеніе въ видѣ баріевой, стронціевой и калиевой соли.

Баріевая, стронціевая и калиевая соль типа $7\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{R}'_2\text{O}$, т. е. $\text{R}'_3\text{Al}_8\text{Si}_7\text{O}_{30}$, какъ можно было ожидать, кристаллизуется подобно простымъ каолинатамъ безъ присоединенія той соли, въ сплавѣ которой произведенъ синтезъ алюмосиликата.

Баріевый алюмосиликатъ разбираемаго типа я получалъ, плавя съ избыткомъ безводнаго хлористаго барія смѣсь углебаріевой соли, кремнезема и глинозема въ отношеніи $2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BaCO}_3$, или дѣйствуя сплавленнымъ хлористымъ баріемъ на каолинъ.

Самыя лучшія условія для кристаллизаціи этого алюмосиликата бывали тогда, когда я плавилъ около 40 граммовъ безводнаго хлористаго барія, тонко растертаго съ каолиномъ въ количествѣ отъ трехъ до пяти граммовъ и держалъ такую смѣсь при температурѣ немного превышающей точку плавленія хлористаго барія отъ 100 до 120 часовъ. Послѣ обработки сплава водою и выщелачиванія его составныхъ частей, растворимыхъ въ водѣ, получается объемистый творожистый осадокъ. Осадокъ этотъ я обрабатывалъ на холоду 1%-мъ или болѣе слабымъ растворомъ азотной кислоты. Осадокъ этотъ легко растворяется, послѣ чего остается немного нерастворимаго въ водѣ тяжелаго кристаллическаго порошка. Какъ только объемистый осадокъ растворялся, я поскорѣе сливалъ кислый растворъ и промывалъ оставшійся порошокъ, но потомъ убѣдился, что полученный баріевый алюмосиликатъ можетъ безопасно лежать въ однопроцентномъ растворѣ азотной кислоты нѣсколько десятковъ часовъ, такъ какъ для его разложенія требуется растворъ кислоты большей концентраціи.

Остающійся отъ такой обработки порошокъ баріеваго алю-

мосиликата состоитъ изъ микроскопическихъ короткихъ гексагональныхъ призмочекъ и такихъ же пластинокъ. Призмочки дву-преломляютъ, угасаютъ прямо, оптически отрицательны; пластинки не обнаруживаютъ двупреломленія. Призмочки на одномъ концѣ ограничены педіономъ и гранями гексагональной пирамиды одного порядка съ призматическими гранями, на другомъ концѣ онѣ имѣютъ только педіонъ безъ граней пирамиды. Получить на нихъ фигуры вытравленія мнѣ не удалось, вслѣдствіе ихъ малой величины: слабыя кислоты на нихъ не оказывали видимаго вліянія, концентрированныя же растворяли эти призмочки цѣликомъ. Однако, отрицательный оптическій характеръ и близкое родство этого соединенія съ каолинатами и содалитами позволяетъ причислить его къ классу гексагональной пирамиды и считать кристаллографическимъ аналогомъ минерала нефелина. Размѣры этихъ кристалликовъ обыкновенно выражались тысячными долями миллиметра. Въ одномъ только опытѣ послѣ того, какъ почти весь порошокъ былъ удаленъ энергическимъ отмучиваніемъ, осталась ничтожная часть порошка, состоявшая изъ призмочекъ до 0.05 миллиметра длины и до 0.04 миллиметра ширины, кристаллографическія свойства которыхъ совершенно отчетливо и внѣ всякаго сомнѣнія соотвѣтствуютъ только что изложенному описанію. (Табл. I. № 5 и 7). Я и на нихъ пытался конечно получить фигуры вытравленія, но къ сожалѣнію мои попытки повлекли за собой раствореніе этого матеріала и не увѣнчались желаемымъ успѣхомъ. Всѣ порошки, получавшіеся отъ описываемыхъ опытовъ, были совершенно однородны и чисты, кристаллики прозрачны и безцвѣтны, и только пользуясь сильнѣйшими микроскопическими объективами можно было замѣтить въ нихъ мельчайшія включения.

Подобнымъ же образомъ я готовилъ и стронціевый препаратъ. Но такъ какъ хлористый стронцій труднѣе плавокъ нежели хлористый барій, то въ опытахъ полученія стронціеваго препарата пришлось пользоваться полнымъ пламенемъ самой сильной горѣлки Тэклю и для усиленія жара окружить тигель глинянымъ цилиндромъ.

ромъ или производить опытъ въ печкѣ Гемпеля. Высокая температура увеличивала скорость реакціи, вслѣдствіе чего въ 24 часа получался тотъ же результатъ, какой съ хлористымъ баріемъ имѣлся по истеченіи 120 часовъ.

Стронціевый алюмосиликатъ кристаллизуется гораздо хуже баріеваго. Самые лучшіе результаты я получалъ, когда сплавлялъ три грамма каолина съ 25 граммами безводнаго хлористаго стронція. Обработка сплава велась такимъ же образомъ, какъ и баріеваго, причеъ аморфнаго осадка образовалось очень много. Послѣ обработки его 1% растворомъ азотной кислоты оставалось небольшое количество тончайшаго порошка, который состоялъ изъ кристалликовъ стронціеваго алюмосиликата. Кристаллики эти—прямоугасающія призмочки, оптически отрицательныя, на одномъ концѣ острия, на другомъ тупыя. Иногда между ними попадаются гексагональныя изотропныя пластинки.

Оба алюмосиликата, и баріевый и стронціевый, легко разлагаются въ разведенныхъ растворахъ кислотъ, оставляя отъ 9.57% до 9.76% нерастворимой мути. Муть эта неразложима въ концентрированныхъ кислотахъ за исключеніемъ смѣси фтористоводородной и сѣрной кислоты. Она состоитъ изъ очень маленькихъ, оптически изотропныхъ зернышекъ, которыя, осѣдая въ жидкости на днѣ сосуда, собираются въ небольшіе клочки. Химическій составъ этого неразложимаго остатка у обоихъ алюмосиликатовъ почти одинаковъ, съ довольно большимъ приближеніемъ онъ выражается отношеніемъ $15\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, какъ это видно изъ слѣдующихъ данныхъ.

№ 28. SiO_2	81.08	1342	7.25
Al_2O_3	18.92	185	1.00
	<u>100</u>		
№ 29. SiO_2	81.74	1353	7.60
Al_2O_3	18.25	178	1.00
	<u>99.99</u>		

№ XXVIII. SiO ₂	81.41	1347	7.44
Al ₂ O ₃	18.58	171	1.00
	<hr/>		
	99.99		

№ XXIX. SiO ₂	81.59	1350	7.50
Al ₂ O ₃	18.41	180	1.00
	<hr/>		
	100		

№ 28. *Химический состав неразложимаго остатка бариеваго алюмосиликата.*

№ 29. *Химический состав неразложимаго остатка стронціеваго алюмосиликата.*

№ XXVIII. *Среднее, вычислено изъ № 28 и № 29.*

№ XXIX. *Вычислено изъ отношенія 15SiO₂.2Al₂O₃.*

Судя по микроскопическому изслѣдованію кристалликовъ и мути, этотъ нерастворимый остатокъ образуетъ механическія включенія въ кристаллахъ алюмосиликатовъ.

Составъ алюмосиликатовъ, переходящихъ въ растворъ подъ дѣйствіемъ разведенныхъ кислотъ очень точно отвѣчаетъ формуламъ:



№ 30. SiO ₂	29.65	4909	1.76
Al ₂ O ₃	28.40	2779	1.00
BaO	42.00	2738	0.98
	<hr/>		
	100.05		

№ 31. SiO ₂	29.13	4823	1.74
Al ₂ O ₃	28.19	2758	1.00
BaO	42.33	2760	1.00
	<hr/>		
	99.65		

№ XXXI. SiO ₂	29.25	4844	1.75
Al ₂ O ₃	28.29	2768	1.00
BaO	42.46	2768	1.00
	<hr/>		
	100		

№ 32. SiO ₂	34.02	5633	1.75
Al ₂ O ₃	32.81	3210	1.00
SrO	33.16	3200	1.00
	<hr/>		
	99.99		

№ XXXII. SiO ₂	33.93	5618	1.75
Al ₂ O ₃	32.81	3210	1.00
SrO	33.26	3210	1.00
	<hr/>		
	100		

№ 30. *Химический составъ алюмосиликата, полученнаго отъ плавленія въ теченіе 100 часовъ смѣси кремнезема, глинозема и углекислородной соли въ отношеніи $2SiO_2 + Al_2O_3 + BaCO_3$ съ большимъ избыткомъ хлористаго барія.*

№ 31. *Химический составъ алюмосиликата, полученнаго отъ плавленія въ теченіи 120 часовъ пяти граммовъ каолина съ 40 граммами безводнаго хлористаго барія.*

№ XXXI. *Вычислено изъ отношенія $7SiO_2.4Al_2O_3.4BaO$, т. е. по формуль $Ba_4Al_8Si_7O_{30}$.*

№ 32. *Химический составъ алюмосиликата, полученнаго отъ плавленія въ теченіи сутокъ трехъ граммовъ каолина съ 25 граммами безводнаго хлористаго стронція.*

№ XXXII. *Вычислено изъ отношенія $7SiO_2.4Al_2O_3.4SrO$, т. е. по формуль $Sr_4Al_8Si_7O_{30}$.*

Въ виду своеобразности состава описываемаго алюмосиликата не лишнее разсмотрѣть ближе составъ растворимаго алюмосиликата и нерастворимыхъ въ слабой кислотѣ механическихъ включеній въ немъ.

Такъ напрымѣръ изъ 0.645 грамма стронціеваго алюмосил-
ката получилось ¹⁾):

въ нерастворимыхъ включеніяхъ:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
SiO ₂ . .	0.0515	7.98				
Al ₂ O ₃ . .	0.0115	1.78				

въ растворимомъ алюмосиликатѣ:

SiO ₂ . .	0.1980	30.69	38.67	36.99	33.93	34.02
Al ₂ O ₃ . .	0.1910	29.61	31.39	31.29	32.81	32.81
SrO . .	0.1930	29.92	29.92	31.72	33.26	33.16
	<u>0.6450</u>					

1. Количество каждаго окисла.
2. Взвѣшенныя составныя части перечислены въ процентахъ.
3. Суммарный процентный составъ нерастворимой и раство-
римой части.
4. Вычислено по формулѣ SrAl₂Si₂O₈.
5. Вычислено по формулѣ Sr₄Al₈Si₇O₃₀.
6. Составъ растворимаго въ разведенныхъ кислотахъ алю-
мосиликата.

Если бы описываемый алюмосиликатъ имѣлъ составъ нор-
мальнаго каолината, то подѣ дѣйствіемъ разведенныхъ кислотъ
онъ переходилъ бы въ растворъ цѣликомъ безъ выдѣленія кремне-
зема. Если же и выдѣлялся бы кремнеземъ, то онъ выпадалъ бы
безъ глинозема. Такъ что въ данномъ случаѣ безъ всякаго сом-
нѣнія имѣется алюмосиликатъ R^{II}₄Al₈Si₇O₃₀, заключающій меха-
ническія включенія. Составъ этихъ включеній, заключающихъ
выше 80% кремнезема, доказываетъ, что при образованіи алю-
мосиликата R^{II}₄Al₈Si₇O₃₀ происходятъ не отщепленіе кремнезема
отъ каолината, а напротивъ, присоединеніе алюмината.

1) Данныя анализа № 32.

Условія опытовъ получения баріеваго и стронціеваго алюмосиликата $R_{4}^{II}Al_{8}Si_{7}O_{30}$ тоже доказываютъ стойкость этого типа, которую обнаруживаетъ и натріевый алюмосиликатъ.

Кромѣ натріеваго, баріеваго и стронціеваго алюмосиликата типа $R_{8}^{I}Al_{8}Si_{7}O_{30}$ мною полученъ еще и калиевый.

Смѣсь 30 граммовъ хромовокислаго калия, 2.6 грамма каолина и 1 грамма углекальціевой соли накаливалась въ печкѣ Пэрро 12 часовъ. Послѣ этого сплавъ обрабатывался водою до тѣхъ поръ, пока промывныя воды не были вполне безцвѣтны, затѣмъ нерастворимый въ водѣ остатокъ освобождался отъ углекальціевой соли растворомъ хлористаго аммонія ¹⁾, послѣ чего обрабатывался растворомъ хлористаго калия до прекращенія реакціи съ реактивомъ Несслера ²⁾.

Такъ очищенный порошокъ содержалъ около 17% зеленыхъ и 83% безцвѣтныхъ кристалловъ. Порошокъ этотъ слишкомъ мелокъ для того, чтобы могъ быть съ успѣхомъ раздѣленъ помощью тяжелыхъ жидкостей. Для анализа, впрочемъ, это лишнее, такъ какъ зеленые кристаллы въ кислотахъ неразложимы, а безцвѣтные на холоду переходятъ въ растворъ подъ дѣйствіемъ разведенныхъ кислотъ.

Зеленые кристаллы представляютъ кальціевый хромитъ. Вещество это обладаетъ свойствами шпинелей за исключеніемъ кристаллографическихъ свойствъ. Описаніе его будетъ приведено въ приложеніи.

Вторая часть продукта — алюмосиликатъ въ видѣ безцвѣтныхъ прозрачныхъ кристалловъ. Кристаллы эти имѣютъ видъ прямоугольныхъ призмочекъ, квадратныхъ пластинокъ и оплавленныхъ зернышекъ. Призмочки достигаютъ 0.035 миллиметра длины и около 0.02 миллиметра ширины; онѣ оптически анизотропны, угасаютъ, прямо, въ направленіи длинной оси ихъ имѣется *меньшая* оптическая упругость. Въ этомъ же направленіи грани

1) J. Lemberg. Z. d. d. G. G. 83, 571.

2) Оба раствора во время ихъ дѣйствія испытывались на содержаніе SiO_2 и Al_2O_3 ; оказалось, что они не содержали ихъ.

призмочекъ покрыты продольной тончайшей штриховатостью. Квадратныя пластинки не обнаруживаютъ двупреломленія. Какъ видимъ, физическія свойства описываемаго алюмосиликата тождественны со свойствами вышеописаннаго δ -каліеваго каолината.

Описываемый алюмосиликатъ, какъ выше было сказано, въ кислотахъ легко разлагается, образуетъ съ ними прозрачный безцвѣтный растворъ, который очень легко отфильтровывается отъ неразложимыхъ кристалловъ кальціеваго хромита. Его составъ $K_8Al_3Si_7O_{30}$ какъ видно изъ приведенныхъ данныхъ анализа.

№ 33. SiO_2 . . .	34.89	5776	1.75
Al_2O_3 . . .	33.60	3287	1.00
K_2O . . .	27.44	2909	} 3534 1.07
CaO . . .	3.52	625	
	<hr/>		
	99.45		

№ XXXIII. SiO_2 . . .	34.98	5791	1.75
Al_2O_3 . . .	33.82	3309	1.00
K_2O . . .	31.20	3309	1.00
	<hr/>		
	100		

№ 33. Составъ алюмосиликата, полученнаго отъ полусуточнаго накалыванія въ печь Пэрро смѣси каолина, углекальціевой соли и хромовокислаго калия: $H_4Al_2Si_2O_9 + CaCO_3 + 20K_2CrO_4$.

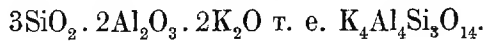
№ XXXIII. Вычислено изъ отношенія $7SiO_2 . 4Al_2O_3 . 4K_2O$ т. е. по формуль $K_8Al_3Si_7O_{30}$.

Какъ видимъ, алюмосиликатовый типъ $R^I_8Al_3Si_7O_{30}$ имѣетъ много общаго съ нормальными каолинатами. Натріевая соль этого типа образуетъ содалитообразныя соединенія подобно нормальному каолинату; кристаллы калиевой соли по своимъ морфологическимъ и оптическимъ свойствамъ не отличимы отъ одной изъ полиморфныхъ разновидностей каолината калия, а именно отъ δ -каолиновокислаго калия. Такъ что, мнѣ кажется, можно предполагать у обоихъ типовъ аналогичное химическое строеніе.

Кромѣ того, какъ это будетъ изложено въ слѣдующихъ строкахъ, среди калиевыхъ основныхъ алюмосиликатовъ имѣется еще одинъ типъ не только изо-но даже изодиморфный съ калиевымъ каолинатомъ.

с. Типъ $R^I_4Al_4Si_3O_{14}$.

Смѣсь 2,60 грамма каолина, 1 грамма углекальціевой соли, 1 грамма гипса и 30 хромовокислаго кальція накаливалась 12 часовъ въ печкѣ Пэрро. Продуктъ чрезвычайно мелкозернистый, состоитъ, подобно предыдущему, изъ кальціеваго хромита и алюмосиликата. Пользуясь самыми короткофокусными иммерсионными объективами можно констатировать полное морфологическое и оптическое тожество съ δ -каолиновокислымъ калиемъ. Послѣ очистки растворомъ хлористаго аммонія и калия, алюмосиликатъ обнаружилъ составъ, выражающійся формулой



№ 34.	SiO ₂	32.80	5430	3.16
	Al ₂ O ₃ . . .	34.97	3422	2.00
	K ₂ O	32.20	3415	1.98
	CaO	слѣды		
		<hr/>		
		99.97		

№ XXXIV.	SiO ₂	31.56	5220	3
	Al ₂ O ₃ . . .	35.60	3480	2
	K ₂ O	32.84	3480	2
		<hr/>		

100

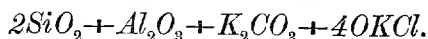
№ 34. Составъ алюмосиликата, полученнаго отъ накаливанія въ печь Пэрро въ теченіи 12 часовъ смѣси углекальціевой соли, гипса, каолина и хромовокислаго калия.

№ XXXIV. Вычислено изъ отношенія $3SiO_2 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2K_2O$ т. е. по формуль $K_4Al_4Si_3O_{14}$.

Смѣсь поташа, глинозема, кремнезема и хлористаго калия въ отношеніяхъ: $K_2CO_3 + Al_2O_3 + 2SiO_2 + 4OKCl$ плавилась въ пламени большой горѣлки Тэклю непрерывно 17 сутокъ. Продуктъ въ видѣ порошка хорошо просѣивающагося, но пристающаго къ сухому стеклу, подъ микроскопомъ по морфологическимъ и оптическимъ свойствамъ неотличимъ отъ ϵ -каолиновокислаго калия, по химическому же составу онъ тождественъ съ предыдущимъ, т. е. его составъ выражаетъ формула $K_4Al_4Si_3O_{14}$.

№ 35. SiO_2	31.80	5264	3.02
Al_2O_3	35.47	3470	2.00
K_2O	32.66	3463	1.99
	<hr/>		
	99.93		
№ XXXV. SiO_2	31.56	5220	3
Al_2O_3	35.60	3480	2
K_2O	32.84	3480	2
	<hr/>		
	100		

№ 35. Составъ алюмосиликата, полученнаго отъ 17-суточного нагреванія горѣлкой Тэклю смѣси кремнезема, глинозема, поташа и хлористаго калия въ отношеніи



№ XXXV. Вычислено изъ отношенія $3SiO_2 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2K_2O$, т. е. по формулу $K_4Al_4Si_3O_{14}$.

Описанный только что алюмосиликатъ, обработанный разведеннымъ растворомъ соляной кислоты, разлагается довольно легко и переходитъ въ растворъ, оставляя очень много, около 20%, нерастворимой, собирающейся въ клочья мути, которая состоитъ главнымъ образомъ изъ кремнезема съ незначительнымъ содержаніемъ глинозема. Такъ что и здѣсь я предполагаю не отщепленіе кремнезема отъ каолината, а, напротивъ, разложеніе части каолината и присоединеніе къ остальной части образовавшагося алюмината.

Описанные алюмосиликаты замѣчательны тѣмъ, что хотя одинъ изъ нихъ изоморфенъ, а другой даже изодиморфенъ съ калиевымъ каолинатомъ, однако составъ ихъ сильно различается какъ между собой, такъ и отъ нормальнаго каолината. Здѣсь несомнѣнно главную роль въ образованіи того или другого алюмосиликата играетъ температура, но, какъ это было выяснено во вступленіи, я не имѣлъ возможности измѣрить ее.

Заканчивая настоящую главу, можемъ сопоставить ея главные результаты слѣдующимъ образомъ.

1. *Продолжительное дѣйствіе расплавленнаго хромовокислаго натрія на каолинъ ведетъ къ образованію содалитоподобнаго алюмосиликата $Na_8Al_8Si_7O_{30} \cdot Na_2CrO_4$.*

2. *Отъ дѣйствія сплавленнаго безводнаго хлористаго барія или хлористаго стронція на каолинъ получаютъ гексагональные гелиморфные кристаллы состава $Ba_4Al_8Si_7O_{30}$ и $Sr_4Al_8Si_7O_{30}$.*

3. *Каолинъ въ избыткѣ сплавленнаго хромовокислаго калия въ присутствіи кальціевыхъ солей образуетъ алюмосиликатъ $K_8Al_8Si_7O_{30}$ изоморфный съ δ -каолиновоокислымъ калиемъ.*

4. *Тѣ же матеріалы въ неопредѣленныхъ условіяхъ температуры образуютъ также алюмосиликатъ $K_4Al_4Si_3O_{14}$, изоморфный съ δ -каолинатомъ калия.*

5. *Смѣсь кремнезема, глинозема, поташа и хлористаго калия сплавляемая въ теченіи 17 сутокъ образуетъ алюмосиликатъ $K_4Al_4Si_3O_{14}$, морфологически неотличимый отъ ϵ -каолината калия.*

Примѣчаніе. Опыты съ калиевыми солями производились мною въ различное время и съ различною цѣлью. Одни изъ нихъ состояли въ сплавленіи каолина и углекальціевой соли, или каолина, углекальціевой соли и гипса съ большимъ избыткомъ хромовокислаго калия. Кальціевыя соли вводились для улучшенія условій кристаллизаціи¹⁾. Сплавы, получаемые въ этихъ опытахъ, даютъ съ водою сильно щелочные растворы, и кристаллическій порошокъ, состоящій главнымъ образомъ изъ прозрачныхъ и безцвѣтныхъ кристалликовъ

1) I. Морозевичъ. Опыты, 134.

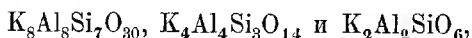
алюмосиликата, небольшой части зеленых игольчатых призм и незначительной примеси зернышек углекальцевой соли.

Другая категория опытов состояла в испытании действия на каолин постепенно образующейся окиси калия; эти опыты я производил, сплавля хромовокислый калий с каолином без каких бы то ни было других примесей. В печи Пэрро при полном токе газа и ночью (при высоком давлении городского газа) получаются сплавы с маргаритовокислым калием¹⁾.

Растворенные в воде сплавы образуют очень щелочные растворы слабо или вовсе не вскипающие с кислотами, дают много черных спекшихся кусков, недоступных микроскопическому исследованию и довольно много сырых хлопьевидных, аморфных масс, содержащих глинозем и кремнезем. При более низкой температуре образуются сплавы с каолиновоокислым калием. Растворенные в воде они тоже образуют щелочные растворы, но кроме алюмосиликата и кристалликов Cr_2O_3 не заключают никаких других нерастворимых в воде продуктов.

Третья категория опытов была рядом систематических сплавов с окислом и хлоридом калия с каолином или со смесью кремнезема и глинозема, без углекислого калия или с ним, в количествах от одной до трех граммочастиц на одну граммочастицу глинозема или каолина.

Наконец четвертая категория опытов состояла в безуспешных попытках непосредственного, синтеза соединений:



из окислов, а также получения аналогичных ферри- и хромисиликатов, боркремневых, бериллиево-кремневых и титановых соединений.

8. Маргаритовокислые соли.

Ближайшее изучение своеобразного алюмосиликатного типа RAl_2SiO_6 очень важно для химии алюмосиликатов, но это дело будущего. Пока научные сведения о нем очень еще скудны.

Открытие этого типа принадлежит Раммельсбергу. В 1862 году он вывел для минерала маргарита химическую формулу $\text{H}_2\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{12}$ ²⁾. Так как этот тип впервые был уста-

1) См. ниже.

2) Z. d. d. g. G. 14, 431.

новленъ на маргаритѣ, то я и предлагаю производныя предполагаемой кислоты $H_2Al_2SiO_6$ называть маргаритовокислыми солями, а ее самую—маргаритовой кислотой.

Послѣ Раммельсберга къ 1871 году Чермакъ ¹⁾, перечисляя анализы пироксеновъ, пришелъ къ заключенію, что минералы эти заключаютъ соединенія магнія и двувалентнаго желѣза, составленныя по типу $RR^{III}_2SiO_6$.

Затѣмъ Дѣльтеръ ²⁾ въ 1879 году распространилъ эту формулу и на другія основанія, а въ 1884 году ³⁾ онъ опубликовалъ свои опыты надъ кристаллизаціей сплавовъ состава $R^{II}R^{III}_2SiO_6$. Такіе сплавы, по словамъ Дѣльтера, застывая, образуютъ однородные кристаллическіе агрегаты «безъ или почти безъ стекловатаго базиса».

Въ томъ же 1884 году Лоренценъ ⁴⁾ открылъ минераль призматинъ и приписалъ ему составъ $MgAl_2SiO_6$, а два года спустя Зауеръ ⁵⁾ описалъ подъ названіемъ корнерупина новый минераль того же химическаго состава что и призматинъ.

Послѣ него Горже ⁶⁾ въ 1887 году сплавляя каолинъ съ большимъ избыткомъ соды или поташа, получилъ алюмосиликаты $Na_2Al_2SiO_6$ и $K_2Al_2SiO_6$.

Въ 1888 году Дѣльтеръ ⁷⁾ изучалъ реакцію между андалузитомъ, K_2CO_3 , KF и Li_2CO_3 , при чемъ получилъ слюды.

Въ томъ же 1888 году Лембергъ ⁸⁾ дѣйствіемъ раствора углекислыхъ щелочей при 200° — 220° на андалузитъ получилъ діаспоръ и цеолитъ.

Затѣмъ Клеркъ и Шнейдеръ ⁹⁾ въ 1890 году, накаливая

1) Min. Petr. Mitt. 1871, 30.

2) Tscherm. Min. Petr. Mitt. 1879, 793.

3) Neues Jahrbuch. f. Min. etc. 1884, II, 51.

4) Meddelelser om Grönland, 1884, 7, 20.

5) Sauer. Z. d. d. g. G. 38, 75.

6) Gorgeu. Ann. chim. phys. (S. VI) 10, 145—169.

7) Döltner. Neues Jahrbuch f. Min. etc. 1888, II, 178.

8) Lemberg. Z. d. d. g. G. 1888, 653.

9) Clarke & Schneider. Am. Journ. Sc. 40, 413.

біотитъ получили шпинели и $MgAl_2SiO_6$, причемъ выразили мнѣніе, что этотъ типъ слѣдуетъ считать однимъ изъ членовъ группы клинтонаита.

Въ 1891 году В. И. Вернадскій ¹⁾ тщательно изслѣдовалъ природныя полиморфныя разности Al_2SiO_5 , прочно установилъ за этимъ соединеніемъ характеръ кислотогаго ангидрида, а также изучилъ реакцію между Al_2SiO_5 и карбонатомъ натрія и кальція, причемъ отъ дѣйствія спавленной соды имъ было получено аморфное вещество состава близкаго къ $Na_2Al_2SiO_6$, повидимому реагирующее съ водою; отъ нагрѣванія же Al_2SiO_5 съ углекальціевою солью призматическое, прямоугасающее, слабо дупреломляющее свѣтъ вещество, повидимому $Ca_4Al_2SiO_9$, въ видѣ очень неблагопріятномъ для изслѣдованія, такъ какъ послѣ охлажденія оно разсыпалось въ микроскопическій безформенный порошокъ.

Въ 1897 году І. А. Морозевичъ ²⁾ изъ кремнекислаго лавоподобнаго сплава выкристаллизовалъ и выдѣлилъ моноклиническій, разложимый въ кислотахъ, алюмо-ферри-кальціевый пироксенъ, содержащій 73% $R^IV R^{III}_2 SiO_6$.

Наконецъ В. И. Вернадскій ³⁾ въ 1901 году привелъ доказательства въ пользу того мнѣнія, что соединенія типа $RR^{III}_2 SiO_6$ представляютъ собою ядро цѣлаго ряда алюмосиликатовъ.

а. Маргаритовокислый калий.

Въ своихъ изслѣдованіяхъ я главнымъ образомъ имѣлъ ввиду щелочные и щелочноземельные алюмосиликаты, и поэтому, принимаясь за маргаритаты, я прежде всего обратилъ вниманіе на синтезы Горжѣ.

Маргаритовокислыя соединенія, полученныя и описанныя этимъ авторомъ, не могутъ быть приняты за чистыя соли въ стабильной формѣ.

1) Bull. soc. nat. Moscou V. 56—88.

2) «Опыты», стр. 113.

3) Z. f. Kr. 34, 57.

Хотя частичныя отношенія окисловъ и близки въ нихъ къ единицѣ, но, по словамъ автора, они заключаютъ воду, углекислоту и притягиваютъ эти вещества не только изъ растворовъ, но даже изъ атмосферы. На основаніи данныхъ Горжѣ можно было бы даже опасаться, что маргаритовокислый калий или натрій, не могутъ даже быть получены въ стабильной формѣ. Повторяя опыты Горже я пришелъ къ заключенію, что методъ сплавленія каолина съ карбонатами и съ гидроксидами, какъ бы старательно его не вести, не пѣлесообразенъ. Попытки прямого синтеза изъ окисловъ и изъ ангидрида Al_2SiO_5 , какъ въ видѣ андалузита и дистена такъ и въ видѣ силлиманита, тоже остались безъ результата: вещества кристаллическаго я не получилъ.

Только примѣненіе сплавленія каолина съ избыткомъ соли, медленно разлагающейся при температурѣ ея плавленія и постепенно выдѣляющей свободную окись щелочного металла, дало мнѣ желанный результатъ: хорошіе кристаллы маргаритовокислаго калия $K_2Al_2SiO_6$ въ видѣ стабильнаго вещества. А именно, я примѣнилъ нагрѣваніе хромовокислаго калия съ каолиномъ въ печкѣ Парро, или въ полномъ пламени при полномъ притоцѣ воздуха хорошей большой горѣлки Тэблю вечеромъ и ночью т. е. при максимальномъ давленіи городского газа, причемъ я окружалъ тигель глинянымъ цилиндромъ. При такихъ условіяхъ получается маргаритовокислый калий. При температурѣ немногимъ ниже, днемъ, или когда горѣлка горитъ немного слабѣе, получается вышеописанный ϵ -каолиновокислый калий.

Когда образуется ϵ -каолиновокислый калий при сплавленіи хромовокислаго калия и каолина, то сплавы выходятъ изъ тигля легко и тигель послѣ нихъ почти совершенно чистъ. Напротивъ въ опытахъ полученія $K_2Al_2SiO_6$ выдѣляется очень много кристалловъ окиси хрома, которая покрываетъ внутреннюю поверхность платиновыхъ тиглей толстымъ плотнымъ слоемъ. Это обстоятельство очень благопріятно: слой Cr_2O_3 предохраняетъ платину отъ дѣйствія окиси калия при высокой температурѣ.

Сплавы, заключающіе маргаритовокислый калий, кромѣ кри-

сталликовъ этого алюмосиликата, содержать очень много постороннихъ веществъ: спекшихся комковъ Cr_2O_3 , сѣрыхъ и черныхъ неопредѣлимыхъ тѣлъ и т. п. Отмучиваніемъ и отсѣиваніемъ мнѣ удавалось изъ каждаго опыта получать около одного грамма порошка, состоящаго только изъ кристалликовъ $\text{K}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$ и Cr_2O_3 образующихъ въ алюмосиликатѣ включенія.

Такіе порошки заключали отъ 78.45% до 78.13% алюмосиликата и отъ 21.55% до 21.87% Cr_2O_3 .

Маргаритовокислый калий, получающійся отъ сплавленія хромовокислаго калия съ каолиномъ, представляетъ хорошіе безцвѣтные, прозрачные октаэдры около 0.12 миллиметра по четверной оси. (Табл. II. № 1). На нихъ нѣтъ слѣдовъ коррозиі, закругленія угловъ, реберъ и т. п.; нѣтъ также никакихъ помутненій и т. п. признаковъ разложенія. Ихъ показатель преломленія свѣта почти равенъ показателю канадскаго бальзама. Оптически они вполне изотропны. Образуютъ изрѣдка шпинелевидные двойники. Особи обыкновенно собраны въ агрегаты, рѣже попадаются отдѣльные кристаллы. Иногда, но очень рѣдко, попадаетъ одинъ-другой кристалликъ безъ включеній. Почти всѣ они обросшіе и проросшіе кристалликами окиси хрома. Кристаллы $\text{K}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$ легко разлагаются въ растворахъ кислотъ на холоду, давая совершенно безцвѣтный прозрачный растворъ и красивый, шелковисто блестящій зеленый остатокъ включеній Cr_2O_3 . Составъ алюмосиликата, переходящаго въ растворъ слѣдующій:

№ 36. SiO_2	24.26	4016		1.06
Al_2O_3	38.46	3763		1.00
K_2O	35.10	3722	} 3972	1.05
$\text{CaO}^1)$	1.97	250		
$\text{MgO}^1)$	сл.			
	<hr/>			
	99.79			

1) Случайно попала ко мнѣ нечистая хромовокалиевая соль.

№ XXXVI. SiO ₂	23.51	3892	1
Al ₂ O ₃	39.78	3892	1
K ₂ O.	36.71	3892	1

100

№ 36. Составъ октаэдрическаго алюмосиликата, полученнаго дѣйствиємъ расплавленнаго хромовокислаго калия на каолинъ.

№ XXXVI. Вычислено изъ отношенія SiO₂.Al₂O₃.K₂O, т. е. по формулѣ: K₂Al₂SiO₆.

Маргаритовокислый калий, приготовленный вышеописаннымъ способомъ, разнится отъ продукта Горжѣ тѣмъ, что онъ совершенно свѣжъ, не присоединяетъ ни воды, ни угольнаго ангидрида. Нѣсколько лѣтъ тому назадъ приготовленныя пробы этого алюмосиликата постоянно соприкасаются съ лабораторнымъ воздухомъ и не теряютъ въ вѣсѣ послѣ прокаливанія.

Такимъ образомъ изъ настоящей главы заключаемъ, что каолинъ подѣ дѣйствиємъ расплавленнаго хромовокислаго калия при самой высокой температурѣ пламени горѣлки Тэкло образуетъ маргаритовокислый калий K₂Al₂SiO₆ въ видѣ оптически изотропныхъ правильныхъ октаэдровъ, не притягивающихъ воды ни изъ атмосферы, ни при погруженіи ихъ въ нее. Соль эта легко разлагается подѣ дѣйствиємъ разведенныхъ кислотъ.

в. Продукты присоединенія къ маргаритовокислому кальцію.

Что касается алюмосиликатовъ другихъ основаній съ тѣмъ же отношеніемъ SiO₂:Al₂O₃=1, то опять у Горжѣ находимъ указаніе на то ¹⁾, что отъ продолжительнаго сплавленія каолина съ хлористымъ кальціемъ получается тетраэдрическій хлоръ-содержащій алюмосиликатъ кальція постояннаго состава, выражающагося формулой 3SiO₂.3Al₂O₃.6CaO.2CaCl₂.

Сплавля большой избытокъ безводнаго хлористаго кальція съ небольшою массою каолина, я получалъ твердые, плотные

1) Bul. Soc. Min. Fr. 10, 276 (1887) (анализъ не приведенъ).

сплавы. Сплавы эти, обработанные водой до полного размячченія, образуютъ очень щелочной растворъ и обильный творожистый осадокъ. Составъ этого осадка очень сложенъ. Главная его часть, это гидрокись и хлорокись кальція. Кромѣ того въ немъ имѣется значительное содержаніе мутныхъ большихъ призматическихъ кристалловъ. Эти кристаллы въ водѣ набухаютъ на подобіе желатина, сильно мутнѣютъ и разлагаются. Наконецъ, осадокъ содержитъ небольшую часть кристалликовъ описанныхъ у Горжѣ въ выше цитированномъ мѣстѣ. Кристаллики эти принадлежатъ къ одному изъ классовъ правильной системы. Чаще всего они имѣютъ видъ тетраэдровъ около 0.04 миллиметра по двойной оси, иногда же на нихъ имѣются грани триакисттетраэдра. Они безцвѣтны, прозрачны, оптически изотропны, нерастворимы и неразложимы въ водѣ и въ 1%—2%-ыхъ растворахъ минеральныхъ кислотъ. Они разложимы въ 25% растворѣ азотной кислоты, причемъ образуютъ вполне безцвѣтный, прозрачный растворъ.

Эту сложную смѣсь я обрабатывалъ большими массами холоднаго раствора азотной кислоты, не крѣпче одного процента концентраціи. Обильные аморфные осадки переходили въ растворъ. Оставался неразложимый порошокъ, изъ котораго отмучиваніемъ и отсѣиваніемъ удавалось получить алюмосиликатъ въ довольно чистомъ видѣ.

Изъ многихъ опытовъ я приведу здѣсь четыре, доставившіе мнѣ самый чистый продуктъ.

№ 37. SiO ₂ . .	19.72	3264	3.33	или 19.72	3264	3.33
Al ₂ O ₃ .	27.28	2669	2.73	27.28	2669	2.73
CaO . .	42.49	7586	7.76	31.54	5632	5.76
Cl. . . .	13.87	3912	4.00			
CaCl ₂ .				21.69	1955	2.00
	<hr/>					
	103.37					
— O. .	3.37					
	<hr/>			<hr/>		
	100.24			100.24		

№ 38. SiO ₂ ..	18.95	3137	3.27	или 18.95	3137	3.27
Al ₂ O ₃ ..	27.68	2708	2.83	27.68	2708	2.83
CaO ..	42.89	7658	8.00	32.18	5746	6.00
Cl. . . .	13.57	3827	4.00			
CaCl ₂ .				21.22	1913	2.00
	<hr/>					
	103.09					
— O. .	3.06					
	<hr/>					
	100.03			100.03		

№ 39. SiO ₂ ..	18.51	3064	3.21	или 18.51	3064	3.21
Al ₂ O ₃ ..	28.31	2770	2.91	28.31	2770	2.91
CaO ..	42.74	7632	8.00	32.09	5730	6.01
Cl. . . .	13.53	3816	4.00			
CaCl ₂ .				21.13	1905	2.00
	<hr/>					
	103.09					
— O. .	3.05					
	<hr/>					
	100.04			100.04		

№ 40. Al ₂ O ₃ .	29.39	2876	3.000			
CaO ..	42.93	7666	7.997			

№ XL. SiO ₂ .	17.33	2868	3.00	или 17.33	2868	3
Al ₂ O ₃ .	29.33	2868	3	29.33	2868	3
CaO ..	42.84	7650	8	32.12	5736	6
Cl. . . .	13.56	3825	4			
CaCl ₂ .				21.22	1912	2
	<hr/>					
	103.06					
— O. .	3.06					
	<hr/>					
	100			100		

№ 37. Составъ алюмосиликата, полученнаго изъ сплава 20 граммовъ CaCl_2 съ 4 граммами каолина, нагреваемого въ теченіи двадцати четырехъ часовъ.

№ 38. Составъ алюмосиликата, полученнаго отъ сплавленія въ теченіи тридцати часовъ тридцати граммовъ безводнаго хлористаго кальція съ тремя граммами каолина.

№ 39. Составъ алюмосиликата, полученнаго изъ сплава тридцати граммовъ безводнаго хлористаго кальція съ тремя граммами каолина, который 130 часовъ накаливался пламенемъ Мюнковской горѣлки.

№ 40. Количества глинозема и извести, выдѣленные изъ 0.295 гр. тетраэдрическаго хлорсодержащаго алюмосиликата, полученнаго отъ накаливанія каолина съ CaCl_2 въ теченіи недѣли.

№ XL. Составъ, вычисленный изъ отношенія $3\text{SiO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{CaO} \cdot 2\text{CaCl}_2$, т. е. по формуль $3(\text{CaAl}_2\text{SiO}_6 \cdot \text{CaO}) 2\text{CaCl}_2$.

Что касается до № 40, то опытъ этотъ продолжался 7 сутокъ непрерывно. Послѣ обработки сплава водой и слабой кислотой, послѣ отмучиванія, просѣиванія и т. д. чистаго алюмосиликата, получилось только 0.295 грамма. На такомъ маломъ количествѣ не стоило опредѣлять всѣхъ его составныхъ частей, я и обработалъ его смѣсью сѣрной и фтористоводородной кислоты, удаливъ SiO_2 , двоекратно осадилъ амміакомъ Al_2O_3 , а CaO взвѣсилъ въ видѣ CaSO_4 прокаливъ остатокъ послѣ удаленія аммоніевыхъ солей. Числа, полученные въ № 40 для глинозема и извести вполне согласны съ вычисленными по формулѣ



Замѣчательна послѣдовательность приближенія состава къ теоретическому; тѣмъ большая, чѣмъ дольше сплавъ пребывалъ въ огнѣ.

Для болѣе близкаго ознакомленія съ этимъ типомъ алюмосиликатовъ я попытался приготовить бромистый аналогъ его, сплавляя каолинъ съ избыткомъ бромистаго кальція. Тутъ однако я наткнулся на гораздо большія трудности. Прежде всего, сплавы съ

бромистымъ кальціемъ кристаллизуются хуже хлористыхъ, а во вторыхъ, условія ихъ кристаллизаціи очень сильно мѣняются съ небольшими перемѣнами температуры. Я заключаю это потому, что почти каждый опытъ протекалъ иначе.

Изъ каждаго сплава съ бромистымъ кальціемъ, послѣ обработки водой и затѣмъ разведенной азотной кислотой, получаемъ небольшой кристаллическій остатокъ, содержащій тетраэдрическіе кристаллики, морфологически неотличимые отъ вышеописаннаго хлор-содержащаго алюмосиликата, коротко призматическіе кристаллики алюмосиликата, какъ оказалось, галоида не содержащаго, игольчатые кристаллики и пластинчатые кристаллики, ни симметріи, ни химическаго состава которыхъ мнѣ не удалось опредѣлить. Всѣ эти продукты очень мелки, такъ что раздѣлить ихъ тяжелыми жидкостями было невозможно. Пришлось искать условія лучшей ихъ кристаллизаціи или такихъ отношеній каолина и бромистаго кальція, чтобы кристаллизовалось одно только соединеніе. Однако, хотя я произвелъ больше сотни опытовъ, успѣхъ мой былъ далеко не полный, главнымъ образомъ потому, что эти опыты видимо нуждаются въ строго опредѣленной температурѣ.

Одинъ опытъ сплавленія 3 граммовъ каолина съ 40 граммами безводнаго бромистаго кальція въ теченіе 24 часовъ былъ настолько удаченъ, что мнѣ удалось отмутить изъ сплава достаточное для анализа количество алюмосиликата въ чистомъ видѣ. Химическій анализъ этого соединенія далъ слѣдующіе результаты.

№ 41. SiO ₃	11.39	1835	0.61 или	11.39	1885	0.61		
Al ₂ O ₃	30.00	2935	} 3067	1.01	30.00	2935	} 3067	1.01
Fe ₂ O ₃	2.11	132		2.11	132			
CaO	34.80	6214	2.05	26.33	4701	1.55		
Br.	24.20	3026	1.00					
Ca.Br ₂				30.25	1513	0.50		
	<hr/>							
	102.50							
— O. . . .	2.42							
	<hr/>			<hr/>				
	100.08			100.08				

№ 41a.	SiO ₂ .	11.47	1898	0.61	или	11.47	1898	0.61
	Al ₂ O ₃ .	31.56	3088	1.00		31.56	3088	1.00
	CaO .	35.04	6257	2.03		26.51	4734	1.53
	Br . .	24.36	3047	0.49				
	CaBr ₂					30.46	1523	0.49
		<hr/>				<hr/>		
		102.43				100.00		

— O. 2.43

100.00

№ XLI.	SiO ₂ .	11.65	1920	0.625	или	11.65	1920	0.625
	Al ₂ O ₃ .	31.55	3080	1.000		31.55	3080	1.000
	CaO .	34.58	6160	2.000		25.94	4620	1.500
	Br . .	24.68	3080	1.000				
	CaBr ₂					30.86	1540	0.500
		<hr/>				<hr/>		
		103.06						

3.06

100

100

№ XLI ^A .	SiO ₂ .	9.55	1580	0.5	или	9.55	1580	0.5
	Al ₂ O ₃	32.30	3160	1.0		32.30	3160	1.0
	CaO .	35.40	6320	2.0		26.55	4740	1.5
	Br . .	25.27	3160	1.0				
	CaBr ₂					31.60	1580	0.5
		<hr/>				<hr/>		
		102.52				100		

— O. 2.52

100

№ 41. Состав тетраэдрического бромсодержащего алюмосиликата, изолированного из сплава бромистого кальция с каолиномъ.

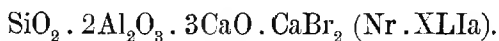
№ 41a. Процентный состав, вычисленный пость замъны окиси желъза эквивалентнымъ количествомъ окиси алюминія.

№ XLI. Вычислено изъ отношенія $5\text{SiO}_2 \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{CaO} \cdot 4\text{CaBr}_2$.

№ XLIIa. Вычислено изъ отношенія $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{CaBr}_2$.

Алюмосиликатъ, морфологически неотличимый отъ хлор-содержащаго, показалъ въ своемъ составѣ значительныя колебанія. Эти колебанія особенно сильно бросаются въ глаза, если мы припишемъ ему химическую формулу, строго отвѣчающую найденнымъ частичнымъ отношеніямъ. Тогда его составъ приходится выразить формулой $5\text{SiO}_2 \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{CaO} \cdot 4\text{CaBr}_2$ (Nr. XLI).

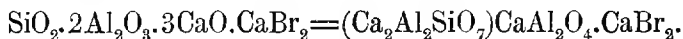
Однако эта формула не должна заслуживать предпочтенія передъ болѣе простой, хотя и не вполне точно отвѣчающей найденнымъ анализомъ отношеніямъ. Это будетъ формула:



Какъ ниже будетъ указано, имѣются доказательства того, что тетраэдрическіе галоидсодержащіе алюмосиликаты кальція, о которыхъ теперь рѣчь, являются продуктами присоединенія бромистаго кальція къ алюмосиликату $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$.

Въ формулѣ № XLI за вычетомъ пяти частицъ $5\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot \text{CaBr}_2$ остается остатокъ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$. Въ сильнощелочномъ сплавѣ совершенно естественно образованіе алюминатовъ, и присоединеніе ихъ къ алюмосиликату, такъ что остатокъ $2\text{CaAl}_2\text{O}_4$ совершенно допустимъ, остатокъ же $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$, т. е. $2\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ трудно предположимъ при громадномъ избыткѣ окиси кальція въ сплавѣ.

Напротивъ, если мы примемъ вторую формулу, то она очень просто позволяетъ изобразить составъ нашего алюмосиликата, какъ соединенія частицы $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ съ алюминатомъ и бромистымъ кальціемъ:



Вторая формула требуетъ отношенія $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 : 1$, первая же $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.625 : 1$.

Правда, анализъ даетъ число 0.61, однако обратимъ вниманіе на анализы хлорсодержащаго алюмосиликата кальція: въ анализѣ № 37 это отношеніе равно числу 1.22, въ № 39 оно выражается числомъ 1.10, однако мы сочли возможнымъ считать его равнымъ единицѣ, потому что видимъ, какъ оно стремится къ этому предѣлу по мѣрѣ того, какъ сплавъ пребываетъ болѣе продолжительное время въ высокой температурѣ. Навѣрно если бы алюмосиликатъ достигъ нормальнаго отношенія, онъ сталъ бы постояннѣе.

Этотъ небольшой перевѣсъ кремнезема надъ глиноземомъ очень легко можетъ произойти въ сплавѣ, первоначальнымъ матеріаломъ котораго состоитъ каолинъ, содержащій избытокъ кремнезема болѣе чѣмъ при отношеніи $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5$.

Итакъ, сплавъ бромистаго кальція оказался настолько благодарнымъ, что доставилъ новое неожиданнаго типа соединеніе, особенно интересное своимъ очень низкимъ содержаніемъ кремнезема. На этомъ, однако, не ограничиваются факты, добытые изъ опытовъ плавленія бромистаго кальція.

Выше я замѣтилъ, что отъ сплавленія бромистаго кальція съ небольшимъ содержаніемъ каолина получается четыре рода кристалловъ: тетраэдрическіе, коротко-столбчатые, игольчатые и пластинчатые. Короткостолбчатые кристаллики появляются въ сплавахъ бромистаго кальція въ началѣ плавленія, въ очень ограниченномъ числѣ, потомъ число ихъ увеличивается, но когда начинаютъ появляться тетраэдрическіе кристаллы, они по немногу исчезаютъ. Нѣсколько разъ удалось мнѣ подмѣтить кристалликъ описываемаго соединенія, корродированный и покрытый очень мелкими кристалликами тетраэдрическими. Это окончательно убѣдило меня въ томъ, что тетраэдрическіе кристаллики появляются какъ продуктъ химическаго превращенія призматическихъ, поэтому то ихъ количество быстро убываетъ когда появляются тетраэдрическіе. Хотя, слѣдуетъ замѣтить, что мнѣ удавались иногда опыты, въ которыхъ оба рода кристалловъ довольно долго сохранялись въ сплавѣ рядомъ.

То обстоятельство, что тетраэдрический алюмосиликатъ является вторичнымъ по отношенію къ призматическому, побудило меня къ опытамъ полученія призматическаго алюмосиликата въ такомъ видѣ и количествѣ, которое позволяло бы изслѣдовать его, хотя бы только аналитически.

Замѣтивъ, что соединеніе это появляется въ началѣ реакціи, а потомъ исчезаетъ, я сталъ сплавлять не каолинъ съ избыткомъ бромистаго кальція, а бромистый кальцій съ избыткомъ каолина. Это сдѣлано было въ томъ предположеніи, что призматическій алюмосиликатъ превращается въ тетраэдрический черезъ дальнѣйшее присоединеніе бромистаго кальція. Дѣйствительно, отъ такихъ сплавленій я сталъ получать пористыя, легкія массы, изъ которыхъ отмучиваніемъ и отсѣиваніемъ въ двухъ случаяхъ мнѣ удалось изолировать достаточное для анализа количество порошка, состоящаго въ одномъ случаѣ изъ призмочекъ сильно загрязненныхъ неопредѣлимыми примѣсями и неполныхъ включеніями, въ другомъ же случаѣ порошокъ былъ довольно чистъ. Онъ состоялъ изъ призмочекъ до 0.075 миллиметра длины и до 0.035 миллиметра ширины, оптически анизотропныхъ, прямоугольныхъ, одноосныхъ, оптически отрицательныхъ. Лежащія на плоскостяхъ призмы имѣютъ видъ прямоугольныхъ прямоугольниковъ. Лежа же на базисѣ онѣ не обнаруживаютъ дву-преломленія, и чаще всего имѣютъ видъ квадратовъ, изъ чего слѣдуетъ, что онѣ принадлежатъ къ одному изъ тетрагональныхъ классовъ. Вотъ химическій составъ обоихъ этихъ продуктовъ.

№ 42. SiO ₂	25.79	4270	1.19
Al ₂ O ₃	36.66	3587	1.00
CaO	37.42	6682	1.86
	<hr/>		
	99.87		
№ 43. SiO ₂	22.56	3735	1.03
Al ₂ O ₃	37.06	3636	1.00
CaO	40.30	7196	1.98
	<hr/>		
	99.92		

№ XLIII. SiO ₂	21.99	3640	1
Al ₂ O ₃	37.23	3640	1
CaO.....	40.78	7280	2
	<hr/>		
	100		

№ 42. Составъ алюмосиликата, изолированного изъ сплава 15 граммовъ каолина съ 50 граммами бромистаго кальція.

№ 43. Составъ алюмосиликата, изолированного изъ сплава 10 граммовъ каолина съ 50 граммами бромистаго кальція.

№ XLIII. Вычислено изъ отношенія SiO₂.Al₂O₃.2CaO, т. е. по формуль Ca₂Al₂SiO₇.

На основаніи состава этого алюмосиликата, а также на основаніи наблюдаемыхъ въ теченіе реакціи параморфозъ и псевдоморфозъ кристалловъ тетраэдрическихъ по тетрагональнымъ п, наконецъ, на основаніи того, что тетрагональные кристаллы исчезаютъ по мѣрѣ появленія тетраэдрическихъ, мы можемъ считать тетраэдрическій алюмосиликатъ продуктомъ присоединенія CaBr₂ къ алюмосиликату Ca₂Al₂SiO₇. Что же касается этого послѣдняго алюмосиликата, то условія его образованія аналогичныя съ условіями образованія калиеваго алюмосиликата K₂Al₂SiO₆ позволяютъ считать его продуктомъ присоединенія окиси кальція къ алюмосиликату CaAl₂SiO₆, т. е. позволяютъ приписать ему формулу CaAl₂SiO₆.CaO.

Алюмосиликатъ Ca₂Al₂SiO₇ интересный по своему химическому составу, не менѣе интересенъ по своей кристаллографической симметріи. Въ выше описанныхъ опытахъ его кристаллики получались въ очень несовершенномъ видѣ. Обыкновенно они были комбинаціей призмы и базиса, иногда только съ острыми ребрами и углами, а въ большинствѣ случаевъ кристаллики ихъ были оплавлены и корродированы. Нѣсколько разъ мнѣ пришлось замѣтить, что они на одномъ концѣ были сильнѣе оплавлены нежели на другомъ. Это обстоятельство заставило меня предположить или гемиморфизмъ или принадлежность къ одному изъ сфеноидальныхъ классовъ тетрагональной системы. Но одинъ

изъ этихъ классовъ, а именно классъ тетрагональныхъ бисфеноидовъ ($2''2''4''$) или λ^2 теоретически только предвидень. Поэтому я не удовольствовался установленіемъ химическаго состава этого алюмосиликата, а рѣшилъ получить кристаллы его настолько большіе, чтобы можно было точно и безъ сомнѣній опредѣлить его симметрію. Производя очень много сплавленій, я наконецъ научился получать сплавы, содержащіе небольшое количество довольно крупныхъ кристалликовъ $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6 \cdot \text{CaO}$. Этого я достигъ, накаливая смѣсь 4 граммовъ каолина съ 40 граммами безводнаго бромистаго кальція въ теченіе 24 часовъ, среднимъ пламенемъ горѣлки Тэклю. Послѣ обработки сплава водой, а затѣмъ 1%—2% азотной кислотой и механическимъ отмучиваніемъ мелкихъ кристалликовъ, получаемъ небольшое количество кристалловъ величины, позволяющей изолировать ихъ тяжелыми жидкостями. Нашедши эти подходящія условія опыта, мнѣ однако пришлось повторить его слишкомъ пятьдесятъ разъ, такъ какъ отъ каждаго опыта получается слишкомъ малое количество кристалловъ интересующаго насъ силиката такой величины, чтобы можно было примѣнить тяжелыя жидкости, и только отъ пятидесяти опытовъ мнѣ удалось добыть столько довольно грубаго порошка, что іодистымъ метиленомъ и бромформомъ можно было выдѣлать около 0.8 грамма кристалликовъ, представляющихъ комбинацію призмы, базиса и иногда бисфеноида одного порядка съ призмой. Кристаллики эти доходили до 0.6 миллиметра длины по оси c и до 0.4 миллиметра по оси a . Кромѣ кристалловъ вытянутыхъ по оси c были и базопинакоидальныя пластинки.

Полное отсутствіе пирамидальныхъ граней и постоянное присутствіе только сфеноидальнаго комплекса граней (111) исключаетъ классы съ четверной осью. Остается въ такомъ случаѣ предположить или классъ тетрагональныхъ скаленоэдровъ ($2'2'4'$) λ^2 , 21^2 , $2p$ или классъ тетрагональныхъ бисфеноидовъ ($2''2''4''$) λ^2 . Если кристаллы $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6 \cdot \text{CaO}$ принадлежатъ къ классу тетрагональныхъ скаленоэдровъ, то грани призмы должны быть моносимметричны, и также кромѣ того могутъ обладать

двойнымъ поворотомъ. Симметрия же класса тетрагональныхъ бисфеноидовъ выражается асимметричностью призматическихъ граней. Фигуры вытравленія, вызванныя на граняхъ изучаемыхъ кристалловъ, рѣшили задачу въ томъ смыслѣ, что здѣсь имѣется симметрия класса тетрагональныхъ бисфеноидовъ. А именно: грани призмы асимметричны: различнаго вида фигуры, вытравленные на базисѣ азотной кислотой, лежатъ косо относительно реберъ $[110]$, т. е. $(110) : (001)$, что доказываетъ отсутствіе боковыхъ плоскостей симметріи (Табл. II. № 5); фигуры же, вытравленные на базисѣ соляной кислотой, имѣютъ всегда видъ ромбовъ (двойная ось) (Табл. II. № 4), причемъ большая ось ромбовъ одной грани базопинакоида перпендикулярна къ большой оси ромбовъ другой грани — доказательство поворота и отраженія. (Табл. II. № 6).

Итакъ, кристаллы $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6 \cdot \text{CaO}$ являются первымъ несомнѣннымъ примѣромъ кристалловъ класса тетрагональныхъ бисфеноидовъ.

Фигуры вытравленія получались погруженіемъ кристалликовъ въ крѣпкую азотную и соляную кислоту. Въ крѣпкихъ, почти дымящихъ кислотахъ они разлагаются довольно медленно, причемъ въ первой фазѣ дѣйствія кислоты появляются фигуры вытравленія. Разложеніе идетъ такъ медленно, что имѣется достаточно времени для производства микрофотографическаго снимка. Прибавленіе воды ускоряетъ раствореніе и дѣлаетъ фигуры расплывчатыми. Дѣйствіе же разведенныхъ кислотъ переводитъ кристаллики постепенно въ растворъ безъ фигуръ вытравленія.

Химическій составъ кристалликовъ, оставшихся отъ опытовъ вытравленія, еще ближе отвѣчаетъ формулѣ $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6 \cdot \text{CaO}$:

№ 44. SiO_2	22.15	3667	1.01
Al_2O_3	37.05	3625	1.00
CaO	40.76	7278	2.00
	<hr/>		
	99.96		

№ XLIV. SiO ₂	21.99	3640	1
Al ₂ O ₃	37.23	3640	1
CaO.....	40.78	7280	2
	100		

№ 14. Составъ тетрагонально-бисфеноидальныхъ кристалликовъ, полученныхъ изъ сплава 4 граммовъ каолина съ 40 граммами безводнаго бромистаго кальция.

№ XLIV. Вычислено изъ отношенія SiO₂. Al₂O₃. 2CaO, т. е. по формулу Ca₂Al₂SiO₇.

Вышеописанные три кальціевыхъ алюмосиликата получаются только отъ сплавленія каолина съ хлористымъ и бромистымъ кальціемъ. Всѣ опыты плавленія смѣсей кремнезема, глинозема и углекальціевой соли, въ отношеніяхъ SiO₂+Al₂O₃+CaCO₃ съ избыткомъ кальціевой галогидной соли, остались безъ результата. Такъ же безуспѣшны были опыты надъ андалузитомъ, дистеномъ и силлиманитомъ. Опыты полученія соотвѣтственныхъ соединеній трехатомнаго желѣза и хрома, а также опыты съ магніемъ, титаномъ, берилліемъ и боромъ тоже не дали результатовъ, какъ и въ смѣсяхъ аналогичныхъ каолинатамъ. Вообще мнѣ трудно скрыть передъ читателемъ, что настоящая работа представляетъ изъ себя молчаливую хронику неудачныхъ опытовъ. Только въ очень ограниченномъ числѣ мнѣ удавалось получать однородные кристаллическіе продукты, которые можно было чисто выдѣлать и подвергнуть химическому анализу.

Заканчивая настоящую главу, вкратцѣ повторю главнѣйшіе фактическіе ея результаты.

1. Изъ сплава безводнаго хлористаго кальция съ каолиномъ можно изолировать тетраэдрической, оптически изотропный, разложимый въ кислотахъ, хлоръ содержащій кальціевый алюмосиликатъ, химическій составъ котораго выражается формулой



2. Изъ сплава безводнаго бромистаго кальция съ каолиномъ

можно изолировать два калийевых алюмосиликата: призматический, тетрагональный $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ и тетраэдрический, правильный $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot \text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{CaBr}_2$.

3. Бромъ содержащій тетраэдрический алюмосиликатъ образуется отъ присоединенія CaBr_2 къ призматическому.

4. Кристаллы $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ представляютъ собою первый достовѣрный примѣръ класса тетрагональных бисфеноидовъ.

9. Заключение.

Вышеописанные опыты, конечно, вовсе не представляютъ матеріала, достаточнаго для полнаго исчерпанія вопросовъ, являющихся при химическомъ изученіи основныхъ алюмосиликатовъ. Однако, эти опыты составляютъ уже нѣчто цѣлое, которое объединяется не только общимъ первоначальнымъ матеріаломъ и общими условіями образованія, но еще нѣкоторымъ общимъ теоретическимъ началомъ. Я именно попытаюсь доказать, что самое простое и согласное съ фактами объясненіе этихъ веществъ мы получимъ въ томъ случаѣ, если будемъ считать ихъ не разрозненными членами различныхъ рядовъ, а, напротивъ, припишемъ имъ всѣмъ одинаковое химическое строеніе.

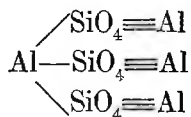
Теоретическое освѣщеніе химическаго содержанія алюмосиликатовъ пока еще находится въ зачаточномъ состояніи. Ученіе объ алюмосиликатахъ до такой степени мало проникло въ науку, что до сихъ поръ имѣются изслѣдователи, которые все еще въ алюмосиликатахъ приписываютъ одинаковую роль алюминію и металламъ щелочнымъ и щелочноземельнымъ, т. е. считают алюмосиликаты двойными солями кремневыхъ кислотъ.

Главными защитниками такого взгляда являются Клеркъ и Чермакъ.

Клеркъ ¹⁾ основываетъ свои теоретическіе выводы исключи-

1) F. W. Clarke: Amer. Journ. Sc. 37, 270 (1886). 38, 384 (1889). F. W. Clarke & E. A. Schneider: Z. f. Kr. 19, 465 (1891). F. W. Clarke: Amer. Journ.

чельно на валентности химических элементов. Всѣ природные алюмосиликаты и ихъ лабораторныя производныя онъ выводитъ изъ частицы



замѣщеніемъ въ ней атомовъ алюминія различными другими атомами и ихъ сочетаніями.

Клеркъ въ своихъ теоретическихъ соображеніяхъ соединяетъ въ одно самые разнообразныя алюмосиликаты, вполне пренебрегаетъ всѣмъ экспериментальнымъ и наблюденнымъ научнымъ матеріаломъ изъ области преобразований алюмосиликатовъ и силикатовъ, совершенно произвольно считаетъ равными такія группы, какъ $>\text{Al}-\text{SO}_4-\text{Na}$, $>\text{Al}-\text{Cl}$, $>\text{Al}-\text{SiO}_4 = \text{Al}^1$), приписываетъ алюминію свойство замѣщаться калиемъ, магниемъ и т. п. Все это, я думаю, освобождаетъ меня отъ дальнѣйшаго обсуждения формулъ Клерка. По моему, ихъ всецѣло слѣдуетъ причислить къ арифметическимъ упражненіямъ²⁾.

Другой изъ вышеназванныхъ ученыхъ — Чермакъ³⁾ пытается экспериментально доказать, что алюмосиликаты — это соли

Sc. 43, 190 (1892). F. W. Clarke & A. E. Schneider: Amer. Journ. Sc. 43, 378 (1892). F. W. Clarke: Amer. Journ. Sc. 48, 187 (1894). Bull. U. S. Geol. Surv. 125. I (1895). F. W. Clarke & N. H. Darton: Amer. Journ. Sc. 7, 365 (1899) 4. W. F. Hillebrand, H. W. Turner & F. W. Clarke: Amer. Journ. Sc. 7, 451 (1899) 4. J. W. Clarke & G. Steiger: Amer. Journ. Sc. 8, 245 (1899). Bull. U. S. Geol. Surv. 207 (1902). Amer. Journ. Sc. 13, 27 (1902) 4. Z. f. anorg. Chem. 29, 338 (1902). F. W. Clarke: Z. f. anorg. Chem. 46, 197 (1905).

1) Am. Journ. Sc. 8; 245—257 (1899).

2) В. И. Вернадскій: Bull. soc. nat. Moscou. 1891, 36. Сравни также I. А. Морозевичъ «Опыты» стр. 129.

3) G. Tschermak: Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. in Wien. Mat. naturw. Kl. Abt. 1. 112, 355 (1903). 114, 455 (1905). 115, 217, 697. S. Hillebrand, 1081 D. Fogu. 1177 A. Himmelbauer (1906). G. Tschermak: Z. f. phys. Chem. 53, 348 (1905). Centralblatt f. Min. etc. 1903, 225. Z. f. anorg. Chemie 63, 230 (1909). J. Bruckmoser: Sitz. d. K. Akad. d. Wiss. Wien. Mat.-Naturw. Kl. Abt. I. 116, 1653. S. Hillebrand: Ibid. 119 775.

различных кремневых кислот. Именно, Чермакъ обрабатываетъ разведенными растворами соляной кислоты порошки силикатовъ и алюмосиликатовъ при умеренно-повышенной температурѣ. Отъ этой обработки минералы разлагаются, выдѣляются осадки гидратовъ кремнезема. Эти осадки отфильтровываются, промываются, послѣ чего Чермакъ ихъ медленно высушиваетъ и взвѣшиваетъ черезъ равные промежутки времени, вычерчиваетъ кривыя потери воды и по загибамъ этихъ кривыхъ заключаетъ о составѣ «кислоты».

Въ одной изъ своихъ работъ I. A. Морозевичъ выразилъ мнѣніе¹⁾ что способъ Г. Чермака возбуждаетъ серьезныя сомнѣнія, такъ какъ «соляная кислота разрываетъ связь между кремніемъ и алюминіемъ и возвращаетъ алюминію основныя свойства». Мнѣ кажется, что послѣ работъ Беммелена, Таммана, Гордиса и др.²⁾ уже безъ сомнѣнія можемъ сказать, что этотъ способъ не выдерживаетъ критики. Ф. Замбонини сдѣлалъ уже сводку критики «кремневыхъ кислотъ» Г. Чермака. Страница 9, 10 и 1¹-ая его монографіи³⁾ дѣлаетъ лишними дальнѣйшія разсужденія.

Совершенно противоположнымъ унаслѣдованному отъ Раммельберга ученію Клерка и Чермака является взглядъ на алюминій-содержащіе силикаты, какъ на соли алюмокремневыхъ или кремнеглиноземистыхъ кислотъ, т. е. кислотъ⁴⁾, подобныхъ борвольфрамовымъ, кремневольфрамовымъ, фосфоромолибденовымъ, и т. п. Это ученіе о алюмосиликатахъ окончательно связано съ именемъ В. И. Вернадскаго. Онъ обосновалъ его въ

1) «Kosmos» 32, 497.

2) v. Bemmelen: Z. f. anorg. Chemie 13, 233 (1897). 20, 185 (1899). 36, 380 (1903). Buxhoevden & Tamman: Z. f. anorg. Chem. 15, 319 (1897) Tamman: Z. f. phys. Chem. 27, 323 (1898). Jordis: Z. f. anorg. Chem. XIX (41) 1906. Z. f. Chem. Ind. Kolloid. (4) 1906. O. Mügge: Centralblatt f. Min. etc. 1908, 129.

3) F. Zambonini. Contributo allo Studio dei Silicati idrati. Napoli 1908 (Atti della R. Accademia delle Scienze fis. e mat. di Napoli. Vol. XIV, Serie 2-a, № 1).

4) Я избѣгаю слова «комплексныхъ», см. A. Rosenheim & F. Kohn. Z. f. anorg. Chem. 69 247 (1911).

работѣ «о группѣ силлиманита и о роли глинозема въ силикатахъ» ¹⁾ и десять лѣтъ спустя развилъ въ работѣ «Zur Theorie der Silicate» ²⁾. Среди сторонниковъ общихъ основъ этого ученія видимъ С. С. Тугута ³⁾ и Г. А. Морозевича ⁴⁾.

И основатель и послѣдователи этого ученія базируются его на изученіи природныхъ преобразованій, наблюдаемыхъ въ псевдоморфозахъ, и другихъ проявленіяхъ химизма въ минеральномъ царствѣ, а также на искусственно производимыхъ подстановкахъ, расщепленіяхъ и синтезахъ.

И заглавіе настоящей книжки, и все изложеніе показываютъ, что авторъ этихъ строкъ тоже принадлежитъ къ послѣдователямъ ученія о алюминій-содержащихъ силикатахъ, какъ о соляхъ кремнеглиноземистыхъ кислотъ.

Выше я указалъ на В. И. Вернадскаго, С. С. Тугута и Г. А. Морозевича, какъ на ученыхъ, которые пропагандируютъ и развиваютъ это ученіе. Однако, соглашаясь въ общемъ взглядѣ, они расходятся въ толкованіи химическаго строенія отдѣльныхъ соединеній и ихъ группъ.

В. И. Вернадскій дѣлитъ всѣ алюмосиликаты на двѣ группы: на производныя кислоты $H_2Al_2SiO_6$ и производныя кислоты $H_2Al_2Si_2O_8$. Этой послѣдней онъ приписываетъ циклическое строеніе. Вслѣдствіе чего всѣ другіе типы, выводимые изъ $H_2Al_2Si_2O_8$ черезъ присоединеніе SiO_2 должны имѣть парное число Si ⁵⁾.

С. С. Тугутъ разсматриваетъ многіе алюмосиликаты какъ довольно подвижныя соединенія стойкихъ и малоподвижныхъ радикаловъ, за которые онъ считаетъ производныя кислоты $H_2Al_2Si_3O_{10}$, $H_2Al_2Si_4O_{12}$ и $H_2Al_2O_4$ ⁶⁾.

1) Bull. d. l. Soc. Imp. d. natur. d. Moscou. 1891 T. V.

2) Z. f. Kryst. 34, 37 (1902).

3) О химическомъ строеніи нѣкоторыхъ алюмосиликатовъ, Юрьевъ 1894, стр. 7.

4) Rozprawy Wydziału mat. przyr. Akad. Um. w Krakowie. T. XLVII. Serya B. p. 406.

5) Z. f. Kr. 34, 55.

6) О хим. стр. нѣк. алюмосилик. 58, 67.

6) О хим. стр. нѣк. алюмосилик. 56, 67.

І. А. Морозевичъ въ своей работѣ о составѣ нефелиновъ ¹⁾, а потомъ въ особой статьѣ ²⁾ высказалъ мнѣніе, что нефелины представляютъ собою двойныя соединенія каолиновоксидаго натрія съ цимолитовоокислымъ или анаукситовоокислымъ калиемъ, ³⁾ въ различныхъ отношеніяхъ, и что вообще всѣ алюмосиликаты могутъ быть выведены отъ алюмокремневыхъ кислотъ, общая формула которыхъ $H_2Al_2Si_nO_{2n+4}$ причеиъ І. А. Морозевичъ не упоминаетъ члена $H_2Al_2SiO_6$, хотя онъ является простѣйшимъ частнымъ случаемъ его формулы, когда $n=1$.

Итакъ теперь предстоитъ разсмотрѣть, до какой степени доходить соотвѣтствіе вышеуказанныхъ трехъ направленій въ химіи алюмосиликатовъ съ полученными мною соединеніями.

Однако, прежде чѣмъ разсматривать химическое содержаніе вышеописанныхъ соединеній, мнѣ кажется, слѣдуетъ обсудить характеръ условій, въ которыхъ происходили опыты, составляющіе предметъ настоящаго изложенія.

Если мы сравнимъ ихъ результаты съ результатами опытовъ въ водныхъ растворахъ, то придемъ къ заключенію, что между ними имѣется нѣкоторая аналогія. И здѣсь и тамъ образованіе и кристаллизація алюмосиликатовъ удачно и скоро протекаютъ только въ основной средѣ. И здѣсь и тамъ каолинаты калия, барія, стронція вовсе не склонны, а литія мало склонны образовывать содалитообразныя соединенія.

Въ водныхъ растворахъ при высокой концентраціи происходятъ замѣщенія и присоединенія ⁴⁾, въ разведенныхъ же растворахъ происходятъ расщепленія ⁵⁾.

Въ моихъ сплавахъ растворитель—вода отсутствуетъ вовсе;

1) Rozpr. Ak. Kraków. Wydz. mat. przyr. XLVII.

2) Kosmos 32, 497 (1907).

3) См. выше стр. 89 І. А. Морозевичъ называетъ ихъ иначе: каолиновокислыя соли у него носятъ названіе алюмодисиликатовъ, цимолитовоокислыя—алюмогрисиликаты. Анаукситовоокислыя оставлены пока безъ особаго названія (Анаукситовоокислый калий= $K_4Al_4Si_5O_{18}$, анаукситъ= $H_4Al_4Si_5O_{18} \cdot 2H_2O$).

4) работы Лемберга.

5) работы Тугута.

растворителемъ является сплавленная соль; избытокъ ея въ моихъ опытахъ незначителенъ, если принять въ расчетъ малую растворимость алюмосиликатовъ въ сплавленныхъ щелочныхъ соляхъ.

Такъ что мои сплавы во всякомъ отношеніи должны быть уподоблены очень концентрированнымъ растворамъ. А въ такомъ случаѣ они представляютъ благопріятныя условія для реакцій замѣщенія и присоединенія.

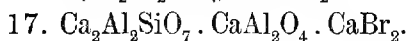
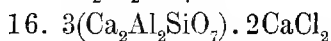
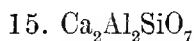
Что касается температуры, то она въ моихъ опытахъ тоже оставалась въ границахъ, благопріятныхъ реакціямъ присоединенія. Реакціи распада происходятъ при температурахъ бѣлокалильнаго жара ¹⁾. У меня же температура рѣдко доходила до свѣтло-калильнаго жара.

Итакъ, мои опыты происходили въ условіяхъ концентраціи и температуры благопріятныхъ реакціямъ присоединенія.

Какъ результатъ этихъ опытовъ, мною получены, пока, слѣдующіе алюмосиликаты:

1. $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
2. $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
3. $5(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$
4. $15(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 8\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$
5. $2(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{Na}_2\text{CrO}_4$
6. $4(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot \text{Na}_2\text{CrO}_4$
7. $7(\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{LiBr}$
8. $\text{Li}_6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$
9. $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_7\text{O}_{30} \cdot \text{Na}_2\text{CrO}_4$
10. $\text{Ba}_4\text{Al}_8\text{Si}_7\text{O}_{30}$
11. $\text{Sr}_4\text{Al}_8\text{Si}_7\text{O}_{30}$
12. $\text{K}_8\text{Al}_8\text{Si}_7\text{O}_{30}$
13. $\text{K}_4\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{14}$
14. $\text{K}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$

1) Это доказываютъ напр. опыты В. И. Вернадскаго.



Что касается первых семи соединений, нормальных каолинатовъ и содалитовъ, то о нихъ было достаточно сказано при ихъ описаніи въ концѣ 5-ой и 6-ой главы.

Предметомъ настоящаго «заключенія» будетъ рассмотрѣніе алюмосиликатовъ, описанныхъ въ 7-ой и 8-ой главѣ.

Въ этихъ главахъ прежде всего имѣется алюмосиликатъ $\text{Li}_6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$. Эмпирической составъ этого алюмосиликата аналогиченъ составу минерала геленита. Эти два соединенія не изоморфны, но это не препятствуетъ разсужденію о химической аналогіи частицъ этихъ двухъ алюмосиликатовъ. Основаніемъ для этого намъ можетъ служить аналогія другихъ солей литія и кальція, напр. малая растворимость въ водѣ карбонатовъ, фосфатовъ и ортосиликатовъ, слабо выраженная способность образованія содалитовъ и т. д.

Условія образованія литіеваго алюмосиликата $\text{Li}_6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ по составу аналогичнаго минералу гелениту позволяютъ, по моему, сдѣлать нѣкоторыя заключенія о химическомъ строеніи геленита.

В. И. Вернадскій приписываетъ гелениту строеніе $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ¹⁾ т. е. считаетъ его двойнымъ соединеніемъ маргаритовокислаго кальція съ ортосиликатомъ кальція. Если бы литіевой аналогъ имѣлъ такое же строеніе, то при его образованіи изъ каолина слѣдовало бы допустить разложеніе каолината и образованіе алюмината и ортосиликата литія. Но тогда эти соединенія, въ видѣ побочныхъ продуктовъ, должны были бы, хоть въ минимальныхъ количествахъ, присутствовать въ сплавѣ въ свободномъ видѣ, такъ какъ и ортосиликатъ и алюминатъ литія не растворимы въ литіевыхъ соляхъ ²⁾. Между тѣмъ, въ сплавахъ, въ которыхъ получаютъ кристаллы $\text{Li}_6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$, кромѣ нихъ

1) Z. f. Kr. 34. 58.

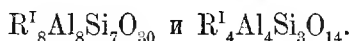
2) См. ниже: «приложенія».

пѣтъ никакихъ другихъ образованій. Противъ такого предположенія говорятъ и условія образования этого соединенія. Оно образуется при температурѣ плавленія хлористаго литія ¹⁾, т. е. при температурѣ темно-калийнаго жара. При такой температурѣ невозможно допустить какія бы то ни было глубокія атомныя перегруппировки. Гораздо проще видѣть здѣсь образование каолината черезъ замѣщеніе водорода каолина на литій и присоединеніе двухъ частицъ окиси литія, что вполнѣ понятно, такъ какъ хлористый литій при температурѣ плавленія въ присутствіи влажной атмосферы и продуктовъ горѣнія свѣтильнаго газа чрезвычайно легко разложимъ.

Такое толкованіе соединенія $Li_6Al_2Si_2O_{10}$ согласуется съ аналогіей литіевыхъ и кальціевыхъ соединеній. Кальціевымъ соединеніямъ свойственно образовывать соединеніе съ окисью кальція. Достаточно вспомнить эпидотъ, цонзитъ, мейонитъ и полученный мною алюмосиликатъ $Ca_2Al_2SiO_7$.

Итакъ, алюмосиликату $Li_6Al_2Si_2O_{10}$ припишемъ строеніе $Li_2Al_2Si_2O_8 \cdot 2Li_2O$ и на основаніи аналогіи литіевыхъ и кальціевыхъ солей будемъ считать геленитъ тоже основнымъ каолинатомъ строенія $CaAl_2Si_2O_8 \cdot 2CaO$ ²⁾.

Затѣмъ въ главѣ 7-ой слѣдуетъ описаніе двухъ типовъ соединеній:



Самый важный фактъ касающійся этихъ двухъ типовъ, это ихъ очень большая близость къ нормальнымъ каолинатамъ. А именно: натріевый алюмосиликатъ $Na_8Al_8Si_7O_{30}$ образуетъ содалитоподобное соединеніе $Na_8Al_8Si_7O_{30} \cdot Na_2CrO_4$, калиевый — $K_8Al_8Si_7O_{30}$ — морфологически неотличимъ отъ δ -каолината калия, калиевый алюмосиликатъ $K_4Al_4Si_3O_{14}$ даже изоморфенъ съ нормальнымъ каолинатомъ, такъ какъ полученъ въ двухъ модифика-

1) +614° Z. f. anorg. Chem. 65, 403 (1910).

2) Подобное мнѣніе выражено также по другому поводу E. Dittler'омъ Tsch. Min. Petr. Mitt. 29, 312 (1910).

ціяхъ, морфологически неотличимыхъ отъ δ —и отъ ϵ -каолината калия.

Такое кристаллографическое сходство при очень близкихъ условіяхъ образованія дѣлаегъ вѣроятнымъ очень мало разнящееся химическое строеніе.

Баріевый и стронціевый алюмосиликаты типа $R^I_8Al_8Si_7O_{30}$ другъ съ другомъ совершенно изоморфны, причемъ проявляютъ изоморфизмъ съ нефелинами, на основаніи чего мы можемъ предполагать общность химическаго строенія нефелиновъ—алюмосиликатовъ съ отношеніемъ $SiO_2 : Al_2O_3 > 2$ и моихъ алюмосиликатовъ съ отношеніемъ $SiO_2 : Al_2O_3 < 2$.

Алюмосиликаты эти помѣщаются между нормальными каолинатами и нормальными маргаритовокислыми соединеніями.

Если бы они были продуктами отщепленія SiO_2 отъ нормальнаго каолината, то каолинаты сами должны были бы быть продуктами присоединенія SiO_2 , чему противорѣчатъ, какъ опыты Лемберга, по которымъ каолинаты являются продуктомъ отщепленія SiO_2 , такъ и опыты Тугута, которые доказываютъ, что каолинаты способны къ отщепленію алюмината, а не кремнезема.

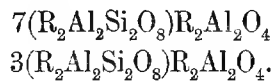
Если бы образованіе этихъ алюмосиликатовъ состояло въ отщепленіи кремнезема отъ нормальнаго каолината, то онъ перешелъ бы въ растворъ. Между тѣмъ, въ сплавахъ мы находимъ глиноземъ, а кремнеземъ образуетъ механическія включенія въ результирующемъ алюмосиликатѣ. Гораздо проще, мнѣ думается, представлять себѣ появленіе этихъ алюмосиликатовъ въ видѣ образованія алюмината изъ части каолината и присоединенія его къ каолинату *in statu nascendi*. Выдѣляющійся при этомъ кремнеземъ не успѣваетъ раствориться въ сплавъ и остается въ видѣ включеній въ кристаллахъ алюмосиликатовъ.

Что алюмосиликатамъ свойственно соединяться съ алюминатами, это вполне явствуетъ изъ опытовъ Тугута, которые по моему вполне убѣждаютъ въ томъ, что нормальнымъ каолинатамъ слѣдуетъ приписать строеніе $2R^I_2Al_2Si_3O_{10} \cdot R^I_2Al_2O_4$.

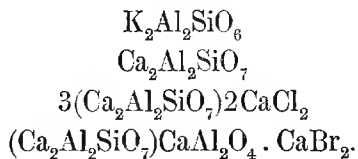
Мнѣ кажется, что соединеніе цимолитовокислаго и алюми-

натнаго радикала въ отношеніи 2:1 является очень крѣпкимъ и стойкимъ. Но оно способно въ свою очередь образовывать очень разнообразныя менѣ стойкія соединенія съ анаукситовокислыми¹⁾, цимолитовокислыми²⁾ и алюминатными³⁾ радикалами, такъ сказать, соединенія второго разряда. Подтвержденіе такой гипотезы я вижу и въ природномъ и въ лабораторномъ содержаніи нормальныхъ каолинатовъ. Они являются соединеніями особыми. Насколько стойка и распространена каолиновая кислота, настолько рѣдки нормальные каолинаты; напротивъ, распространены ихъ продукты присоединенія.

Итакъ, разбираемые алюмосиликаты, мнѣ кажется, проще всего можно представить, какъ соединенія нормальнаго каолината съ алюминатомъ:



Наконецъ, въ послѣдней главѣ моего изложенія описано получение алюмосиликатовъ:



Всѣ эти четыре алюмосиликата я считаю производными гипотетической маргаритовой кислоты $\text{H}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$.

Что касается калиеваго алюмосиликата, его принадлежность къ маргаритовокислымъ солямъ устанавливается на основаніи его эмпирическаго состава.

Кальціевый алюмосиликатъ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ образуется въ аналогичныхъ условіяхъ, такъ что отношеніе его $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ можетъ быть объяснено только отнесеніемъ его къ маргаритовоки-

1) «Основные» нефелины Морозевича.

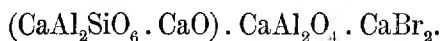
2) «Нормальные» нефелины Морозевича.

3) Мои $\text{Ba}_4\text{Al}_8\text{Si}_7\text{O}_{30}$ и $\text{Sr}_4\text{Al}_8\text{Si}_7\text{O}_{30}$.

слымъ солямъ, и въ такомъ случаѣ строеніе его выражается формулой $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6 \cdot \text{CaO}$. Представленіе о немъ, какъ о продуктѣ присоединенія частицы окиси кальція къ частицѣ маргаритовокислаго кальція согласуется съ образованіемъ его въ громадномъ избыткѣ свободной окиси кальція, а кромѣ того со свойствомъ кальціевыхъ алюмосиликатовъ образовывать двойныя соединенія съ окисью или гидроксью кальція ¹⁾.

Всѣ вышеописанныя условія образованія хлорсодержащаго алюмосиликата заставляють смотрѣть на него, какъ на продуктъ присоединенія хлористаго кальція къ основному маргаритовокислору кальцію $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6 \cdot \text{CaO}$. Такъ что формула его получаетъ видъ $3(\text{CaAl}_2\text{SiO}_6 \cdot \text{CaO}) \cdot 2\text{CaCl}_2$.

Что касается бром-содержащаго кальціеваго алюмосиликата, то его полное морфологическое сходство съ хлорсодержащимъ и несомнѣнное происхожденіе отъ алюмосиликата $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6 \cdot \text{CaO}$ даютъ возможность считать его соединеніемъ основного маргаритовокислаго кальція $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6 \cdot \text{CaO}$ съ алюминатомъ кальція и съ бромистымъ кальціемъ:



Что же касается самихъ маргаритовокислыхъ алюмосиликатовъ, то слѣдуетъ-ли имъ приписывать полную обособленность и самостоятельность или, напротивъ, разсматривать ихъ, какъ производныя другихъ алюмосиликатовыхъ типовъ?

В. И. Вернадскій пропагандируетъ мнѣніе, что маргаритовокислыя производныя или, какъ онъ ихъ называетъ, алюмосиликаты съ хлоритовымъ ядромъ, представляютъ собою обособленную, самостоятельную группу, которая не способна на непосредственный переходъ къ алюмосиликатамъ со слюдянымъ ядромъ, т. е. къ производнымъ каолинатовъ.

Последній взглядъ базированъ на наблюденіяхъ надъ природными соединеніями этого типа. Между тѣмъ, въ природѣ этотъ,

1) Геленитъ, мейонитъ, эпидотъ, цоизитъ.

типъ распространенъ главнымъ образомъ въ видѣ магніевыхъ соединений. Доказательствомъ того, насколько сильно въ алюмосиликатахъ проявляются индивидуальныя свойства отдѣльныхъ элементовъ, можетъ служить хотя-бы сравненіе полученныхъ мною литіевыхъ, калиевыхъ и кальціевыхъ алюмосиликатовъ. Въ одинаковыхъ условіяхъ синтезированные, они даютъ однако совершенно различные продукты. Литіевые упорно сохраняютъ отношеніе $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ свойственное нормальнымъ каолинамъ, натріевые даютъ самые разнообразныя содалиты, калиевые даютъ различные переходные типы отъ нормальнаго каолината къ маргаритовокислomu калию, кальціевые же особенно склонны давать устойчивый маргаритовокислый кальцій.

Очень возможно, что обособленность природныхъ маргаритовокислыхъ соединений является слѣдствіемъ не обособленности химическаго строенія алюмосиликатнаго аніона, а индивидуальной стойкости магній-содержащихъ соединений. На эту стойкость магній-содержащихъ соединений кремнія неоднократно обращали вниманіе различные изслѣдователи ¹⁾.

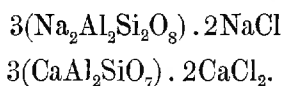
Напротивъ, если обратимъ вниманіе на полученныя Горжѣ и мною маргаритовокислыя соли калия и кальція, то найдемъ многія доказательства химической близости ихъ къ каолинамъ.

Прежде всего, слѣдуетъ обратить вниманіе на то, что изъ каолина въ соответствующихъ условіяхъ опыта маргаритовокислыя соли получаютъ легко, какъ это слѣдуетъ изъ опытовъ Горжѣ и моихъ. Маргаритовокислый калий былъ мною получаемъ при плавленіи хромовокислаго калия съ каолиномъ въ пламени хорошо горящей горѣлки Тэклю. Если же она чуть плохо горѣла, получался нормальный каолинатъ калия. Такое незначительное повышеніе температуры не можетъ повлечь полной деструкціи каолинатной частицы и повести къ образованію совершенно другаго, обособленнаго типа алюмосиликатнаго соединенія. Гораздо проще допустить, что незначительное повышеніе температуры

1) G. Bischof: Chem. Geol. II, 335. — J. Lemberg: Z. d. d. g. G. 35, 557. A. Schrauff. Z. f. Kr. 6, 321.

достаточно для того, чтобы произошло болѣе обильное выдѣленіе окиси калия, что въ свою очередь влечетъ за собою болѣе обильное образованіе алюмината, который присоединяется къ каолинату и образуетъ соединеніе $K_2Al_2Si_2O_8 \cdot K_2Al_2O_4$ т. е. $K_2Al_2SiO_6$.

Полученныя мною маргаритовокислыя соли и ихъ продукты присоединенія обнаруживаютъ много чертъ химическаго сходства съ каолинатами. Литіевый каолинатъ присоединяетъ двѣ частицы окиси литія, маргаритовокислый кальцій способенъ присоединять одну частицу окиси кальція. На подобіе кальціеваго каолината маргаритовокислый кальцій способенъ образовывать содалитоподобныя соединенія съ хлористымъ и бромистымъ кальціемъ. Подобно каолинатамъ, калиевый маргаритовокислый алюмосиликатъ не образуетъ содалитоподобнаго соединенія. Подобно каолинатамъ содалитоподобный кальціевый силикатъ образуетъ кристаллы правильной системы, а безгалондное его ядро не кристаллизуется въ правильной системѣ. Даже отношеніе алюмосиликата и хлористаго кальція аналогично этому отношенію въ каолинатныхъ содалитахъ:



Такъ что ввиду всѣхъ вышеуказанныхъ соображеній, я предлагаю разсматривать полученныя мною маргаритовокислыя соединенія какъ соединенія каолината и алюмината:



Такое представленіе о маргаритовокислыхъ соляхъ находить себѣ подтвержденіе не только въ вышеуказанномъ, но и въ томъ, что продуктъ вывѣтриванія призматина $MgAl_2SiO_6$ —минераль криптогилъ—обладаетъ составомъ $H_2Al_2Si_2O_8$, какъ показываетъ анализъ Зауэра ¹⁾.

Кислота $H_2Al_2SiO_6$, получающаяся при замѣнѣ магнія на во-

1) Z. d. d. g. G. 38, 704 (1886).

дородъ, повидимому непрочно, она и распадается на гидратъ алюминія и на $H_2Al_2Si_2O_8$. Изъ этого слѣдуетъ, что въ маргаритовокислыхъ соляхъ, въ маргаритовой кислотѣ и въ ея ангидридѣ половина глинозема должна отщепляться, а другая должна сохранять связь съ кремніемъ. На это мы имѣемъ прямое указаніе въ опытахъ Лемберга ¹⁾, который дѣйствіемъ раствора угленатріевой соли на андалузитъ получилъ діаспоръ и зеолитоподобный алюмосиликатъ съ отношеніемъ $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 2$. Что въ ангидридѣ Al_2SiO_5 половина алюминія обладаетъ особой функціей, и что она не связана съ кремніемъ, можно заключить по природнымъ превращеніямъ кіанита, который при своихъ преобразованіяхъ даетъ діаспоръ ²⁾ и мусковитъ ³⁾—алюмосиликатъ съ отношеніемъ $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 2$. Опыты В. И. Вернадскаго ⁴⁾, получившаго дѣйствіемъ карбонатовъ на Al_2SiO_5 соединения $Na_2Al_2SiO_6$ и $Ca_4Al_2SiO_9$, доказываютъ, что Al_2SiO_5 дѣйствительно представляетъ собою галлоидъ маргаритовокислыхъ солей; такъ что соображенія о его строеніи всецѣло приложимы и къ маргаритатамъ. Ничего не значить то обстоятельство, что вещества, получаемыя В. И. Вернадскимъ и мною прямымъ дѣйствіемъ расплавленныхъ солей на ангидридъ Al_2SiO_5 , были аморфны. Въ химіи безконечно число примѣровъ, въ которыхъ косвенный путь синтеза ведетъ къ лучшимъ результатамъ нежели прямой, а также безконечны примѣры веществъ, получающихся впервые въ аморфномъ или крипнокристаллическомъ видѣ, которые потомъ въ подобающихъ условіяхъ слѣдуетъ перекристаллизовать.

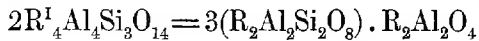
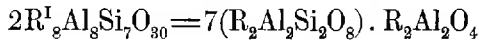
Итакъ въ виду всѣхъ вышеуказанныхъ соображеній я предлагаю разсматривать маргаритовокислыя соли, какъ продуктъ присоединенія каолината къ алюминату, т. е. приписать типу $R_2Al_2SiO_6$ строеніе подобное типу $R_3Al_8Si_7O_{30}$ и $R_4Al_4Si_3O_{14}$ именно:

1) J. Lemberg. Z. d. d. g. G. 1888, 653. — Анализъ № 49.

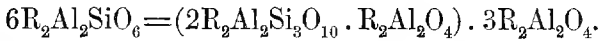
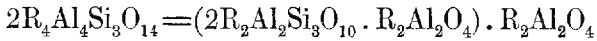
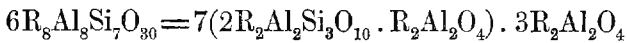
2) G. v. Rath. Z. f. Kr. 5, 259.

3) G. Tschermak N. J. f. Min. etc. 1869, 482.

4) Bull. soc. nat. Moscou. V. 1891, стр. 84, 85.



Но такъ какъ самъ каолинатъ является по Тугуту болѣе стойкимъ соединеніемъ пимолитовокислаго (или какъ Тугутъ называетъ натролитоваго) радикала съ радикаломъ алюминатнымъ, то наши структурныя формулы примутъ окончательно слѣдующій видъ:



Такія, и тому подобныя соображенія приводятъ вообще къ рядамъ и формуламъ съ большими коэффициентами. Такъ напр. мусковитовый рядъ Тугута¹⁾ имѣетъ шесть частицъ пимолитовокислаго радикала, въ нефелиновомъ рядѣ Морозевича²⁾ имѣемъ 8, 9, 10 и 11 частицъ каолината. Всѣ физико-химическія свойства алюмосиликатовъ, въ особенности ихъ изоморфизмъ, сохраняющійся при замѣщеніи самыхъ разнообразныхъ группъ (напр. содалиты), заставляютъ предполагать большой объемъ ихъ частицъ, а стало быть не пренятствуютъ такимъ взглядамъ на ихъ частицы, которые влекутъ за собою многократность эмпирическихъ формулъ.

Въ своихъ вышеизложенныхъ разсужденіяхъ я старался какъ можно ближе держаться фактовъ. Однако, этихъ фактовъ въ области химіи алюмосиликатовъ очень мало и поэтому въ теоретическихъ нашихъ обобщеніяхъ имѣется значительная доля гипотетическаго элемента. Мы, напримѣръ, склонны приписывать одинаковое химическое строеніе всѣмъ алюмосиликатамъ, имѣющимъ одинаковый типъ эмпирической формулы, потому что ни-

1) О хим. стр. и т. д. стр. 17.

2) Rozpr. Ak. Kr. XLVII, 407, 415.

чего не знаемъ о метамеріи алюмосиликатовъ, хотя и имѣемъ несомнѣнныя доказательства ея существованія ¹⁾).

Такъ что въ послѣдствіи, когда въ нашемъ распоряженіи будутъ соотвѣтственныя данныя относительно производныхъ, получаемыхъ черезъ подстановку и расщепленіе простѣйшихъ алюмосиликатовъ, постепенно, какъ во всякомъ другомъ отдѣлѣ химіи, область гипотезъ будетъ все суживаться на счетъ все болѣе и болѣе расширяющихся твердо обоснованныхъ теорій.

Во всякомъ случаѣ гипотезы наши гораздо ближе къ этому состоянію, нежели гипотеза Бонсдорфа.

Заканчивая, или вѣрнѣе, прерывая изложеніе результатовъ своихъ экспериментальныхъ изслѣдованій, я считаю не лишнимъ еще разъ сопоставить вкратцѣ важнѣйшіе выводы изъ нихъ въ видѣ удобномъ для болѣе скорого обозрѣнія.

1. Авторомъ предлагается слѣдующая номенклатура алюмокремневыхъ кислотъ:

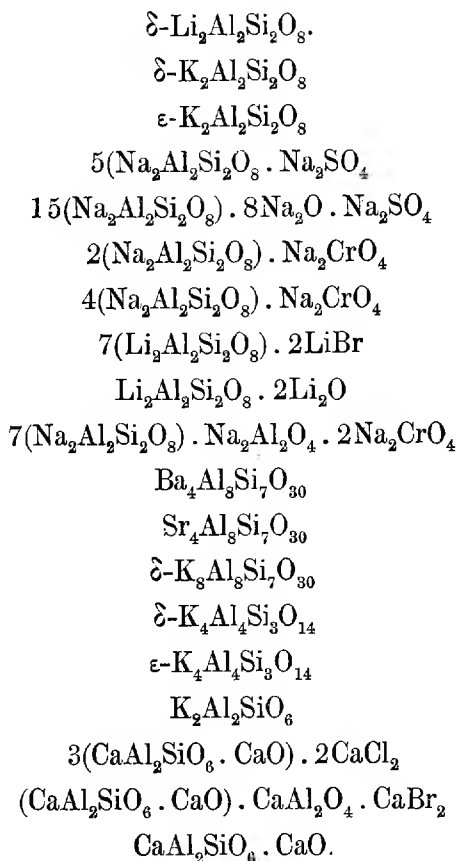
$H_2Al_2SiO_6$	маргаритовая кислота
$H_2Al_2Si_2O_8$	каолиновая »
$H_2Al_2Si_3O_{10}$	цимолитовая »
$H_2Al_2Si_4O_{12}$	пирофилитовая »
$H_2Al_2Si_5O_{14}$	гармотомовая »
$H_4Al_4Si_5O_{18}$	анаукситовая »
$H_2Al_2Si_6O_{16}$	альбитовая »

Производнымъ этихъ кислотъ можно тогда давать названія, построенныя по общему способу названія солей.

2. Дѣйствіемъ сплавленныхъ галоидныхъ, сѣрнокислыхъ и хромовокислыхъ солей щелочныхъ металловъ на каолинъ въ при-

1) S. J. Thugutt: Min. Chem. St, 85. О хим. стр. нѣк. алюм. 30. Sprawozdania z posiedzeń Tow. Nauk. Warsz. Rok. III (1910). Zesz. 9, 409. F. Cornu: Tscherm. Min. Petr. Mitt. 25, 249.

существовані карбоната или безъ него получаютъ слѣдующіе каолинаты и ихъ производныя:



3. Каолиновокислый литій триморфенъ.

4. Дѣйствіе расплавленнаго сѣрноокислаго литія на каолинъ ведетъ къ образованію δ -каолиновокислаго литія—ромбическаго.

5. Каолиновокислый литій въ расплавленной сѣрнолитіевой соли не присоединяетъ ни этой соли ни окиси литія.

6. Каолиновокислый калий извѣстенъ въ пяти полиморфныхъ разностяхъ.

7. Въ основныхъ сплавахъ кристаллизуется δ -каолиновокислый калий, въ нейтральныхъ ϵ -каолиновокислый калий.

8. Каолиновокислый калий и въ растворахъ и въ сплавахъ не способенъ образовать содалитовыхъ двойныхъ соединенийъ.

9. Каолинъ реагируетъ съ содой при температурѣ, далеко не доходящей до точки плавленія соды.

10. Каолиновокислый натрій способенъ давать различные содалиты съ сѣрноокислымъ и хромовокислымъ натріемъ, смотря по основности сплава. Въ болѣе основныхъ сплавахъ къ каолинату присоединяется меньше соли.

11. Натріевый каолинатъ подъ дѣйствіемъ сплавленныхъ солей натрія способенъ къ образованію такихъ же разнообразныхъ содалитовъ, какъ и подъ вліяніемъ водныхъ растворовъ натріевыхъ солей.

12. Литіевый каолинатъ способенъ къ образованію содалита съ бромистымъ литіемъ.

13. Всѣ до сихъ поръ извѣстные пирогенные содалиты кристаллизуются въ ромбическихъ додекаэдрахъ.

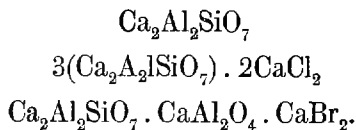
14. Содалиты — это соединенія каолината съ различными солями, непрочно связанными съ каолинатомъ въ разныхъ отношеніяхъ. Содалиты аналогичны солямъ съ кристаллизационной водою.

15. Составъ содалита зависитъ отъ условій его образованія и кристаллизаціи, а также отъ индивидуальныхъ свойствъ не только катиона каолината, но и аниона присоединяемой соли.

16. Литіевый каолинатъ въ сплавѣ хлористаго литія присоединяетъ двѣ частицы окиси литія и образуетъ основной каолинатъ, не схожій съ содалитомъ.

17. Каолинъ при продолжительномъ дѣйствіи основныхъ сплавовъ щелочныхъ солей способенъ къ образованію основныхъ каолинатовъ типа $R^I_8Al_8Si_7O_{30}$ и $R^I_4Al_4Si_3O_{14}$; изъ нихъ натріевый $Na_8Al_8Si_7O_{30}$ извѣстенъ въ видѣ содалитоподобнаго соединенія $Na_8Al_8Si_7O_{30} \cdot Na_2CrO_4$, калиевый $K_8Al_8Si_7O_{30}$ полученъ въ кристаллахъ, изоморфныхъ съ δ -каолинатомъ калия, баріевый и стронціевый $R^{II}_4Al_4Si_3O_{14}$ изоморфны съ нефелинами, калиевый $K_4Al_4Si_3O_{14}$ изодиморфенъ съ δ -и ϵ -каолиновокислымъ калиемъ.

18. Безводныя галоидныя соли кальція, сплавляемыя съ каолиномъ, образуютъ маргаритовокислыя производныя:

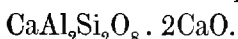


19. Мнѣніе о кислотности всего содержащагося въ каолинѣ водорода несправедливо. Только половина водорода, содержащагося въ каолинѣ, способна къ замѣщенію на металлъ. Извѣстныя намъ до сихъ поръ факты недостаточны для рѣшенія вопроса объ «основности» каолиновой кислоты: для этого нужно изучить не только нейтральныя, но и кислыя соли каолиновой кислоты.

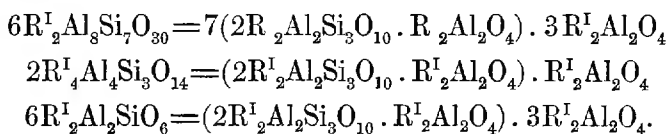
20. Реакціи алюмосиликатовъ протекаютъ аналогично въ водныхъ растворахъ и въ сплавахъ щелочныхъ и щелочно-земельныхъ солей.

21. Ученіе о алюмосиликатахъ, какъ о кремневыхъ соляхъ алюминія и другихъ металловъ, должно отойти въ прошлое.

22. Самая вѣроятная формула минерала геленита:



23. Между нормальными каолинатами $\text{R}_2^{\text{I}}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, основными $\text{R}_8^{\text{I}}\text{Al}_8\text{Si}_7\text{O}_{30}$, $\text{R}_4^{\text{I}}\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{14}$ и маргаритовокислыми солями $\text{R}_2^{\text{I}}\text{Al}_2\text{SiO}_6$ имѣется такъ много общаго, что слѣдуетъ предполагать въ нихъ общій типъ химической конституціи. Самая большая доля вѣроятности на сторонѣ мнѣнія, что они представляютъ продукты присоединенія алюмината къ каолинатному ядру, которое по Тугуту состоитъ изъ двухъ цимолитовыхъ и одного алюминатнаго радикала:



Имѣющіеся факты, мнѣ кажется, проще всего могутъ быть объяснимы вышеизложеннымъ образомъ; однако слѣдуетъ помнить, что этотъ способъ толкованія соединеній, какъ продуктовъ присоединенія, заманчивъ, но опасенъ. Слѣдуя этимъ путемъ, незамѣтно можно изъ области объясненія и объединенія фактовъ перейти въ область лишенныхъ основанія гипотезъ, и поэтому въ такихъ мало изслѣдованныхъ вопросахъ изслѣдователю нельзя ни на минуту забывать о Бэконовскомъ предостереженіи: «*hominum intellectui non plumae addendae, sed plumbum potius et pondera, ut cohibeant omnem saltum et volatum*» ¹⁾).

1) Francisci Baconis «*Novum Organum*» Liber I, Aphorismus CIV; Editionis Melzeri. (Lipsiae 1840) pagina 110.

10. Приложенія.

Вышеизложенные опыты составляют нѣкоторый, довольно цѣльный, замкнутый циклъ соединений, который можно нѣкоторымъ образомъ обобщить не только условіями происхожденія этихъ алюмосиликатовъ. Въ изложеніе этихъ опытовъ, само собою понятно, не могли войти недоконченныя изслѣдованія, разрозненные опыты изъ такихъ рядовъ, которые только въ рѣдкихъ случаяхъ давали хорошіе результаты и, наконецъ, неожиданные побочные продукты реакцій.

При всякомъ болѣе обширномъ экспериментальномъ изслѣдованіи обыкновенно накаплиется много разрозненнаго матеріала, который собирается попутно и, такъ сказать, побочно при намѣченномъ главномъ пути.

Конечно, все это могло бы быть сдѣлано предметомъ совершенно особой отдѣльной статьи, но если настоящая работа должна быть отраженіемъ всего характера моихъ экспериментальныхъ изслѣдованій въ данной области, то отсутствіе этихъ «приложеній» лишило бы картину этихъ опытовъ нѣкоторыхъ не существенныхъ, но характерныхъ чертъ.

а. Цимолитовокислая и пирофиллитовокислая соли. Я не располагалъ достаточнымъ количествомъ кислоты $H_2Al_2Si_3O_{10}$, и поэтому я подвергалъ дѣйствию расплавленныхъ солей натролитъ. Эти опыты были мною поставлены для изслѣдованія вопроса, можно ли въ вышеописанныхъ условіяхъ опыта получать кристаллическія производныя кислоты $H_2Al_2Si_3O_{10}$. Конечно, здѣсь можно было также надѣяться на какія-либо новыя неожиданныя соединенія. Однако, несмотря на довольно многочисленные и разнообраз-

разные опыты, мои усилія не увѣнчались успѣхомъ. Хотя, какъ показали качественныя изслѣдованія, замѣщеніе происходило полное, но кристаллическіе продукты не получались. Умѣстно обратить вниманіе на то, что выщелачиваемый избытокъ плавня не заключалъ ни кремнезема, ни глинозема, т. е. при этомъ замѣщеніи не происходило отщепленіе ни Al_2O_3 , ни SiO_2 .

Что же касается пирофиллита, анальцима и лейцита, то опыты съ этими минералами позволяютъ ожидать въ подходящихъ условіяхъ лучшихъ результатовъ, нежели съ типомъ $H_2Al_2Si_3O_{10}$. Среди аморфныхъ массъ, получаемыхъ отъ плавленія этихъ минераловъ съ избыткомъ легкоплавкихъ солей, попадаются иногда двупреломляющіе участки, а въ сплавахъ съ хлористымъ калиемъ иногда встрѣчаются даже крохотныя прямоуголѣющія иголки.

Этими опытами я убѣдился, что водородъ пирофиллита довольно легко и скоро способенъ обмѣниваться на металлъ при сплавленіи съ щелочными солями. Кроме того, эти опыты доказываютъ, что въ пирофиллитовокислыхъ соляхъ сплавленныя соли щелочныхъ металловъ способны замѣщать одинъ щелочной металлъ другимъ довольно быстро. Наконецъ, и здѣсь глиноземъ и кремнеземъ не уходятъ въ плавень.

в. Магніевокремнекислыя соединенія. Магній въ силикатахъ играетъ роль въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ не сравнимую съ щелочными и съ щелочноземельными металлами. Въ алюмосиликатахъ, напримѣръ, магній неохотно занимаетъ ихъ мѣсто. При распаденіи магмы, она распадается на щелочные алюмосиликаты и магніевыя соединенія кремнія ¹⁾.

Съ другой стороны давно уже отмѣчалась «геологическая и химическая эквивалентность» ²⁾ серпентиновъ и глинъ.

Дѣйствительно, серпентинъ, сепіолитъ и талькъ во многомъ напоминаютъ алюмокремневыя кислоты, какъ своими химическими

1) F. H. Pratt: Am. J. Sc. 8, 231 (1899 [4]).

2) C. Rammelsberg: Z. d. d. g. G. 1869. 6.

формулами, такъ и крѣпкой связью кремнія съ магніемъ, на что тоже нѣкоторыми авторами обращалось вниманіе ¹⁾.

Не безъ интереса, поэтому, были опыты, поставленные съ цѣлью выяснитъ вопросъ, какъ эти минералы относятся къ сплавленнымъ щелочнымъ солямъ.

Оказалось, что серпентинъ, сепіолитъ и талькъ быстро и энергично реагируютъ съ основными и съ нейтральными сплавами щелочныхъ солей.

Я плавилъ отъ одного до четырехъ граммовъ магніеваго минерала съ 30—40 граммами соли. Лишь только соль успѣвала перейти въ жидкое состояніе, уже въ сплавѣ не оказывалось порошка взятаго для опыта минерала. Онъ весь сбивался въ липкій, пористый, пристающій къ платиновой проволоцѣ комокъ. Оказывается, что эти силикаты въ условіяхъ моихъ опытовъ очень быстро образуютъ стекло, не смѣшивающееся съ щелочными солями. Если бы здѣсь происходило разрушеніе силиката, то образовывался бы щелочной силикатъ и магніева соль—вещества, хорошо растворимыя въ сплавленныхъ щелочныхъ соляхъ. Здѣсь не можетъ быть и рѣчи о плавленіи самихъ первоначальныхъ минераловъ, такъ какъ эти вещества очень тугоплавкія. Нельзя также допустить образованія магніеваго орто- и метасиликата, такъ какъ эти соединенія требуютъ для своего образованія и сплавленія гораздо болѣе высокой температуры, нежели температура пламени газовой горѣлки съ обыкновеннымъ, не усиленнымъ притокомъ воздуха.

При дѣйствіи сплавленныхъ солей на серпентинъ, сепіолитъ и талькъ я не замѣчалъ перехода въ пламень ни магнія, ни кремнезема въ болѣе значительныхъ количествахъ.

Результуирующія стекла были пузыристы, переполнены включеніями остатковъ неразложеннаго минерала и той соли, въ избыткѣ которой происходила реакція.

1) G. Bischof: Chem. Geol. II, 335 F. Lemberg: Z. d. d. g. G. 35, 557 A. Schrauff. Z. f. Kr. 6, 321.

Кристаллическихъ однородныхъ веществъ я пока не получалъ; но на основаніи вышеприведенныхъ соображеній и опытовъ предполагаю, что можетъ быть, при соотвѣтственныхъ условіяхъ и при цѣлесообразномъ методѣ, удастся распространить выше указанную въ началѣ аналогію и на обмѣниваемость водорода на металлы въ серпентинѣ, сепіолитѣ и талькѣ.

с. Феррисиликатъ $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$. Каолинъ или смѣсь кремнезема, глинозема и какого либо щелочного или щелочноземельнаго карбоната, нагрѣваемые съ большимъ избыткомъ щелочной или щелочноземельной соли до температуры плавленія или выше ея, вообще даютъ алюмосиликаты. Смотря по условіямъ опыта получаютъ аморфныя или кристаллическія соединенія такого же состава, какъ первоначальный матеріалъ или иного состава, но вообще, въ такихъ опытахъ мы можемъ ожидать алюмосиликатъ, въ которомъ отношеніе $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ не будетъ больше 2:1.

Въ данномъ случаѣ безразлично, возьмемъ ли безводный кремнеземъ и глиноземъ, ихъ гидраты, или каолинъ. Обыкновенно разница состоитъ только въ томъ, что съ каолиномъ реакція протекаетъ скорѣе, чище, и алюмосиликатъ получается въ лучшихъ кристаллахъ.

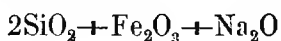
Смѣси кремнезема съ гидроксидомъ трехатомнаго желѣза даютъ совсѣмъ другіе результаты. Въ тѣхъ условіяхъ, въ которыхъ получаютъ алюмосиликаты, смѣси съ окисью или гидроксидомъ желѣза въ громадномъ большинствѣ случаевъ даютъ шпинеобразныя соединенія. При этомъ, глиноземистые сплавы вообще даютъ продукты довольно чистые, съ окисью желѣза, напротивъ, получаютъ сложныя сорныя смѣси, изъ которыхъ обыкновенно совершенно невозможно изолировать какое либо чистое вещество.

Аналогично вышеописаннымъ опытамъ съ алюмосиликатами мною произведено было очень много экспериментовъ со смѣсями, содержащими окись желѣза, однако, только въ одномъ случаѣ я получилъ кристаллическій феррисиликатъ натрія, причемъ совер-

шенно другого химического состава, нежели алюмосиликатъ образующійся въ аналогичныхъ условіяхъ.

Если смѣсь $2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ будемъ сплавлять съ большимъ избыткомъ хлористаго натрія, то, какъ извѣстно, получимъ хлоро-натріевый алюмосодалитъ, т. е. образуется каолиновокислый натрій, который присоединяетъ NaCl на подобіе кристаллизационной воды. Реакція эта протекаетъ совершенно чисто въ одномъ направленіи безъ всякихъ побочныхъ продуктовъ.

Если же мы произведемъ такой опытъ со смѣсью



то получимъ не хлоро-натріевый феррисодалитъ, а совершенно неожиданное соединеніе $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$.

Смѣсь гидрата кремнезема, водной окиси желѣза и соды, взятыхъ въ количествахъ, отвѣчающихъ тремъ граммамъ смѣси безводныхъ окисловъ въ отношеніи $2\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$, была самымъ старательнымъ образомъ растерта съ 30 граммами хлористаго натрія и нагреваема въ теченіе 96 часовъ самымъ осторожнымъ образомъ только до темно-краснаго каленія такъ, что на поверхности сплава хлористый натрій только спекался. Если такія смѣси нагревать немного сильнѣе, то или гидроксидъ желѣза превращается въ гематитъ и стало быть устраняется изъ желаемой реакціи, или же образуется несмѣшивающійся съ хлористымъ натріемъ сплавъ, застывающій послѣ охлажденія въ черное аморфное непрозрачное стекло.

Вышеуказанная смѣсь, послѣ 96 часового нагреванія, охлажденная, безъ труда была вынута изъ платиноваго тигля. Сплавъ состоялъ изъ двухъ рѣзко отдѣляющихся другъ отъ друга частей. Верхняя часть, розоваго цвѣта, состояла изъ хлористаго натрія съ равномѣрно въ немъ разсѣянными блестками гематита. Нижняя — оливковаго цвѣта — послѣ того, какъ хлористый натрій былъ растворенъ въ водѣ, представляла спекшійся пористый комокъ. Для ближайшаго изслѣдованія пришлось ее раздробить въ ступкѣ, отъ чего, конечно, окончанія кристалловъ полома-

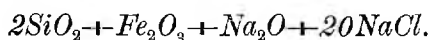
лись. Подъ микроскопомъ оказалось, что этотъ комокъ состоялъ изъ желтыхъ призмъ, желтыхъ оплавленныхъ зернышекъ, пластинокъ гематита и черныхъ непрозрачныхъ зернышекъ. Смѣсь эту я превратилъ въ порошокъ около 0.1 миллиметра діаметра и отмучиваніемъ удалил блески гематита и желтые аморфные шарики. Отъ черныхъ зернышекъ я очистилъ призматическое соединеніе дѣйствіемъ соляной кислоты и магнита; зернышки эти разлагаются легко и сильно магнитны, чѣмъ рѣзко отличаются отъ призматическаго феррисиликата.

Разложивъ его сплавленіемъ съ борнымъ ангидридомъ я нашелъ въ немъ слѣдующее отношеніе кремнезема, окиси желѣза и окиси натрія:

№ 45. SiO ₂	52.08	8622	4
Fe ₂ O ₃ . . .	34.43	2152	1
Na ₂ O . . .	13.40	2157	1
	<hr/>		
	99.91		

№ XLV. SiO ₂	52.10	8624	4
Fe ₂ O ₃ . . .	34.51	2156	1
Na ₂ O . . .	13.39	2156	1
	<hr/>		
	100		

№ 45. Составъ феррисиликата, изолированнаго изъ сплава



№ XLV. Вычислено изъ отношенія $4SiO_2 \cdot Fe_2O_3 \cdot Na_2O$, т. е. по формулѣ $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$.

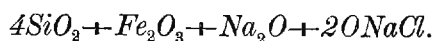
Синтезъ этого соединенія въ моихъ лабораторныхъ условіяхъ очень труденъ. Вышеописанный опытъ—это одна счастливая удача. Во многихъ другихъ, ему подобныхъ, я получалъ или стекло или смѣсь гематита съ неопредѣлимыми разнородными продуктами. Послѣ того, какъ я изъ одного благоприятнаго опыта добился достаточнаго для анализа количества, я сталъ изучать стекла, получающіяся при этихъ опытахъ. Эти стекла

тѣмъ интересны, что состоятъ ли они изъ смѣси $2\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ или $4\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$, они всегда выдѣляютъ часть окиси желѣза въ видѣ гематита, что видно изъ слѣдующихъ данныхъ химическаго анализа:

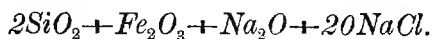
№ 46. SiO_2	41.20	6821	3.26
Fe_2O_3	33.44	2090	1.00
Na_2O	25.40	4090	1.95
	<hr/>		
	100.04		

№ 47. SiO_2	36.86	6102	1.80
Fe_2O_3	54.37	3398	1.00
Na_2O	8.70	1412	0.41
	<hr/>		
	99.93		

№ 46. Составъ стекла, полученнаго отъ сплавленія смѣси



№ 47. Составъ стекла, полученнаго отъ сплавленія смѣси



Анализируемныя стекла разлагаются моментально на холоду 20%-ой соляной кислотою. Растертая въ мелкій порошокъ притягиваютъ изъ атмосферы воду. Въ жидкомъ видѣ они совершенно не смѣшиваются съ расплавленнымъ хлористымъ натріемъ, отграничиваясь отъ него гладкой, послѣ охлажденія блестящей, поверхностью.

Такія стекла можно подвергнуть разстеклованію, но для этого нужно располагать точно регулированной температурой. Я произвелъ много опытовъ такого разстеклованія. Старательно измельченное стекло я растиралъ съ большимъ избыткомъ хлористаго натрія и нагрѣвалъ такъ, чтобы хлористый натрій только спекался. Нѣсколько разъ мнѣ удавалось наблюдать кристаллы $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ съ гематитомъ, темными шариками и черной пылью, но ихъ бывало или слишкомъ мало или же они были въ такомъ видѣ, что ихъ нельзя было изолировать.

Я не могъ измѣрить ихъ удѣльнаго вѣса, что же касается оптическихъ свойствъ, то на всѣхъ призмахъ я наблюдалъ совершенно точное прямое угасаніе, такъ что полученный мною феррисиликать натрія не идентиченъ съ эгириномъ.

d. Натріевые хромисиликаты. Чрезвычайно многочисленное число опытовъ съ окисью хрома тоже дало очень незначительные результаты, хотя нѣсколько лучше, чѣмъ опытовъ съ окисью желѣза. А именно, въ сплавахъ съ хлористымъ натріемъ ¹⁾ мною получены два хромисиликата совершенно новаго типа.

Сорокъ граммовъ смѣси воднаго кремнезема, водной окиси хрома, соды и хлористаго натрія плавилось 72 часа въ полномъ пламени большой горѣлки Тэклю. Послѣ охлажденія и растворенія хлористаго натрія получился очень мелкій однородный зеленый порошокъ, состоящій изъ кристалликовъ и оплавленныхъ зернышекъ такого же цвѣта и показателя преломленія. Кристаллики иногда достигали 0.04 миллиметра длины и 0.01 миллиметра ширины. Но такіе размѣры крайне исключительны. Въ громадномъ большинствѣ случаевъ кристаллики еле видны при употребленія 9-го объектива Гартнака и III-го окуляра Гюйгенса. Кристаллики ромбическіе. Чаще всего они представляютъ комбинацію (110) (100) (010) (011), рѣже (110) (100) (101) (111). Кристаллики удлинены по направленію *c*, угасаютъ прямо, обладаютъ сильнымъ плеохроизмомъ: || *c* желтымъ, ⊥ *c* голубовато-зеленымъ; ось *c* является направленіемъ большей оптической упругости. Въ кислотахъ неразложимы. Разлагаются въ сплавленной содѣ или въ сплавленномъ борномъ ангидридѣ. Въ последнемъ случаѣ конечно выдѣляется кристаллическая окись хрома.

№ 48. SiO ₂	38.36	6351	2.99
Cr ₂ O ₃	48.42	3179	1.49
Na ₂ O	13.20	2125	1.00
	99.98		

1) Со всеми другими плавнями опыты были совершенно неудачны.

№ XLVIII. SiO ₂	38.41	6360	3
Cr ₂ O ₃	48.43	3180	1.5
Na ₂ O	13.16	2120	1
	100		

№ 48. Состав кристалликовъ, получающихся отъ сплавления смѣси кремнезема, окиси хрома, соды и хлористаго натрія въ отношеніи: $2\text{SiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 40\text{NaCl}$.

№ XLVIII. Составъ, вычисленный изъ отношенія $6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$ т.е. по формуль: $\text{Na}_4\text{Cr}_6\text{Si}_6\text{O}_{23}$.

Сорокъ граммовъ смѣси метасиликата натрія, водной окиси хрома и хлористаго натрія въ отношеніяхъ $4\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 80\text{NaCl}$ плавилось 48 часовъ. Послѣ растворенія хлористаго натрія остается грязно-зеленый порошокъ, который подъ микроскопомъ оказывается состоящимъ изъ очень хорошо образованныхъ кристалликовъ и аморфныхъ ключевъ. Отмучиваніемъ можно аморфные ключья съ частію самыхъ мелкихъ кристалликовъ удалить совершенно. Кристаллики, свѣтлозеленаго цвѣта съ желтоватымъ оттѣнкомъ безъ плеохронизма, представляютъ ромбическую комбинацію формъ (100) (010) (011). Очень часто они образуютъ двойники съ угломъ осей 72° . Ось *c* является направлениемъ меньшей оптической упругости. Величина ихъ самая разнообразная, отъ мельчайшихъ до 0.5 миллим. длины и 0.05 миллиметра ширины. Такіе же кристаллы получаютъ во всѣхъ сплавахъ съ избыткомъ хлористаго натрія смѣсей метасиликата натрія и гидрокиси или окиси хрома отъ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ до $4\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$. Изолировать эти кристаллы въ чистомъ видѣ удается тогда, когда при случайно удачныхъ условіяхъ опыта, они вырастутъ достаточно большіе и чистые.

Химическій анализъ этихъ кристалловъ далъ слѣдующіе результаты.

№ 49. SiO ₂	51.98	8608	5.53
Cr ₂ O ₃	23.67	1555	1.00
Na ₂ O	24.21	3900	2.50
	<hr/>		
	99.86		
№ XLIX. SiO ₂	51.93	8612	5.50
Cr ₂ O ₃	23.79	1565	1.00
Na ₂ O	24.28	3916	2.50
	<hr/>		
	100		

№ 49. Составъ кристалловъ, изолированныхъ изъ сплава метасиликата натрія, гидрокиси хрома и хлористаго натрія.

№ XLIX. Вычислено изъ отношенія $11\text{SiO}_2 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{O}$ т. е. по формулѣ $\text{Na}_{10}\text{Cr}_4\text{Si}_{11}\text{O}_{33}$.

Какъ видимъ, составъ обовхъ только что описанныхъ хромисиликатовъ совершенно неожиданный. Кромѣ того слѣдуетъ подчеркнуть то, что мы не знаемъ ни одного алюмосиликата, ни природнаго ни искусственнаго, составъ котораго былъ бы аналогиченъ составу вышеописанныхъ хромисиликатовъ. Наконецъ нельзя оставить безъ вниманія и того факта, что въ случаѣ алюмосиликата мы получили бы легко-разложимый въ кислотахъ содалитъ, здѣсь получаются трудноразложимыя ромбическія соединенія, не содержація галонда.

Я конечно далекъ отъ мысли совершенно отрицать аналогію алюмо-ферри- и хромисиликатовъ. Три соединенія — это слишкомъ малое количество фактовъ для того, чтобы на немъ обосновывать такое важное обобщеніе. Но этихъ фактовъ достаточно для того, чтобы воздержаться отъ провозглашенія полнаго изоморфизма и аналогіи алюмо-хром- и феррисиликатовъ. Во всякомъ случаѣ несомнѣнно, что здѣсь нуженъ рядъ очень разнообразныхъ синтетическихъ изслѣдованій.

Сорокъ граммовъ смѣси двухромовокислаго аммонія, метасиликата натрія и хлористаго натрія въ отношеніи $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 4\text{ONaCl}$ самымъ осторожнымъ образомъ было

постепенно нагревается все сильнее и сильнее до полного сплавления, послѣ чего три часа подвергалось дѣйствию температуры темно-краснаго каленія. Послѣ растворенія избытка хлористаго натрія получился мельчайшій порошокъ свѣтлозеленаго цвѣта, совершенно однородный и чистый. Индивидуумы его видны черезъ 7-ой объективъ Гартнака; ни геометрически, ни оптически они не отличаются отъ кристалловъ тридимита. Растворимая въ водѣ часть сплава содержала большія количества хромовокислаго натрія. Выдѣленія окиси хрома не наблюдалось. Составъ нерастворимыхъ, тридимитоподобныхъ кристалловъ очень своеобразный.

№ 50. SiO ₂	92.21	15266	95
Cr ₂ O ₃	4.90	322	2
Na ₂ O	3.00	483	3
	<hr/>		
	100.11		

№ L. SiO ₂	92.12	152770	95
Cr ₂ O ₃	4.89	3216	2
Na ₂ O	2.99	4824	3
	<hr/>		
	100		

№ 50. *Составъ кристаллическаго продукта, полученнаго отъ осторожнаго плавленія двухромовокислаго аммонія, метасиликата натрія и хлористаго натрія.*

№ L. *Вычислено изъ отношенія 95SiO₂.2Cr₂O₃.3Na₂O.*

Трудно допустить, чтобы вещество, совершенно схожее съ тридимитомъ и заключающее 92.2% кремнезема было хромисиликатомъ. Гораздо проще видѣть здѣсь тридимитъ, въ которомъ растворенъ какой-то намъ неизвѣстный хромисиликатъ. Въ такомъ случаѣ мы имѣли бы здѣсь интересный случай образованія тридимита сухимъ путемъ при сравнительно низкой температурѣ.

е. Литіевый ортосиликатъ. Во всѣхъ опытахъ полученія ферри- и хромисиликатовъ въ избыткѣ литіевыхъ солей, вмѣсто ожидаемаго желѣзо- или хромъ-содержащаго силиката получались кри-

сталлическія окиси желѣза или хрома и ортосиликатъ литія: ромбическій, хорошо кристаллическій, прозрачный, безцвѣтный, нерастворимый въ водѣ, разложимый въ кислотахъ.

№ 51.	49.55	8203	1
	50.00	16633	2.02
	<hr/>		
	99.55		
№ LI.	50.23	8329	1
	49.77	16658	2
	<hr/>		
	100		

№ 51. Составъ кристаллическаго ортосиликата литія, получающагося при попыткахъ полученія литіевыхъ ферри-и хромисиликатовъ.

№ LI. Вычислено изъ отношенія $SiO_2 \cdot 2Li_2O$ т. е. по формуль: Li_4SiO_4 .

f. Хромоволитіевая шпинель. Сплавляя хромовокислый литій съ каолиномъ, я ожидалъ или образованія содалита, на подобіе реакціи съ бромистымъ литіемъ, или простого каолината, какъ въ сѣрнолитіевой соли, или же болѣе основнаго соединенія, въ родѣ полученнаго отъ сплавленія каолина съ хлористымъ литіемъ. Однако оказывается, что хромовокислый литій при сплавленіи разлагается съ образованіемъ литіеваго хромита $Li_2Cr_2O_4$, который совершенно заслуживаетъ названія хромоволитіевой шпинели: кристаллизуется въ оптически изотропныхъ правильныхъ октаэдрахъ, въ кислотахъ неразложимъ ни при низкой, ни при высокой температурѣ, медленно разлагается въ расплавленномъ пиросульфатѣ; легко разлагаетъ его сплавленная сода.

Сплавы каолина съ избыткомъ хромовокислаго литія послѣ охлажденія представляютъ массы снаружки зеленовато-черныя, внутри темно-коричневыя. Периферическія части такого сплава состоятъ изъ сѣрыхъ, хлопьевидныхъ аморфныхъ массъ, смѣшанныхъ съ спекшимися комками окиси хрома. Коричневаго

цвѣта ядро, кромѣ всѣхъ указанныхъ, ближе не опредѣлимыхъ веществъ, заключаетъ значительное количество хромита $Li_2Cr_2O_4$, который можно очень чисто выдѣлить отсѣиваніемъ и отмучиваніемъ. Такъ полученная хромоволитіевая шпинель представляетъ прекрасный блестящій бронзовый порошокъ; подъ микроскопомъ видно, что онъ состоитъ изъ октаэдровъ бронзово-оливковаго цвѣта въ проходящемъ свѣтѣ. Продуктъ этотъ, сплавленный съ содой, обработанъ былъ соляной кислотой, метиловымъ алькогалемъ, хлористымъ гидроксиламиномъ, два раза осажденъ амміакомъ, послѣ чего получилось 83.55% окиси хрома; это позволяетъ изобразить его составъ слѣдующимъ образомъ:

№ 52. Cr_2O_3	83.55	5485	1.00
Изъ разности Li_2O	16.45	5472	0.99
	100		

№ ЛП. Cr_2O_3	83.52	5480	1
Li_2O	16.48	5480	1
	100		

№ 52. Составъ хромоволитіевой шпинели, полученной отъ плавленія хромоволитіевой соли.

№ ЛП. Вычислено изъ отношенія Cr_2O_3 . Li_2O , т. е. по формуль $Li_2Cr_2O_4$.

Хромовокислый литій, плавленный одинъ, разлагается слѣдующимъ образомъ. Съ самаго начала плавленія изъ него выдѣляется небольшое количество окиси хрома, но не въ видѣ обычныхъ пластинчатыхъ кристалловъ, представляющихъ комбинацію ромбоэдра съ базисомъ, а въ видѣ игольчатыхъ гексагональныхъ призмъ. Кристаллики эти до того непохожи на обыкновенную окись хрома, что я первоначально заподозрилъ въ нихъ полиморфную разность литіеваго хромита и подвергъ ихъ химическому анализу. Однако оказалось, что они нацѣло состоятъ изъ окиси хрома: 175 миллиграммовъ этого вещества, послѣ сплавленія

нiя съ содой, обработки соляной кислотой, алькогелемъ, хлористымъ гидроксилациномъ и послѣ двукратнаго осажденiя аммиакомъ, дало осадокъ окиси хрома, вѣсящiй 175 миллиграммовъ.

При дальнѣйшемъ плавленiи хромовокислаго литiя постепенно начинается появляться литiевый хромитъ, причемъ кристаллики его сидятъ на призмахъ окиси хрома. Постепенно, призмы окиси хрома все болѣе и болѣе корродируются, количество ихъ убываетъ, а все болѣе и болѣе прибываетъ октаэдровъ шпинели. Наконецъ выдѣляются большiя массы этого соединенiя, но въ сплавахъ одного хромовокислаго литiя оно никогда не образуетъ такихъ хорошихъ кристалликовъ, какъ въ сплавахъ содержащихъ каолинъ.

г. Литiевый алюминатъ. Смѣсь сорока граммовъ безводнаго сѣрно-кислаго литiя съ четырьмя граммами смѣси $2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O}$, приготовленной изъ соответственныхъ количествъ воднаго кремнезема, воднаго глинозема и углекислаго литiя, плавилась въ полномъ пламени большой хорошей горѣлки Тэклю 192 часа безъ перерыва. Послѣ охлажденiя и растворенiя избытка плавня, остался снѣжно-бѣлый порошокъ, состоящiй изъ мельчайшихъ, оплавленныхъ, сильно оптически анизотропныхъ зернышекъ. Составъ этого порошка оказался слѣдующимъ:

№ 53. Al_2O_3 . .	77.00	7534	1.00
Li_2O . .	22.47	7475	0.99
SiO_2 . . .	0.40		
SO_3 . . .	слѣды		
неразложимое въ HCl . .	0.20		
	<hr/>		
	100.07		

№ 53а. Al_2O_3 . .	77.41	7574	1.00
Li_2O . . .	22.59	7515	0.99
	<hr/>		
	100.00		

№ LIII. Al_2O_3 . .	77.27	7560	1
Li_2O . .	22.73	7560	1
	<hr/>		
	100		

№ 53. Составъ продукта, полученнаго отъ продолжительнаго сплавленія смѣси $2SiO_2 + Al_2O_3 + Li_2CO_3$ съ избыткомъ Li_2SO_4 .

№ 53а. Данныя анализа № 53 перечислены на 100 за вычетомъ неразложимаго остатка и кремнезема.

№ LIII. Вычислено изъ отношенія $Al_2O_3 . Li_2O$, т. е. по формуль $Li_2Al_2O_4$.

Какъ видно, порошокъ этотъ оказался литіевымъ алюминатомъ. Въ водѣ онъ нерастворимъ, въ теплой разведенной соляной кислотѣ онъ медленно разлагается.

Три грамма такой же смѣси съ 30 граммами литіеваго сульфата 36 часовъ плавилась въ полномъ пламени печки Пэрро. Получился порошокъ алюмината гораздо болѣе крупнозернистый, но подобно предыдущему зернышки были тоже оплавлены и закруглены.

Составъ этого порошка показываютъ слѣдующія данныя химическаго анализа.

№ 54. Al_2O_3 . .	75.75	7412	1.00
Li_2O . .	24.00	7984	1.07
	<hr/>		
	99.75		

№ LIV. Al_2O_3 . .	77.27	7560	1
Li_2O . .	22.73	7560	1
	<hr/>		
	100		

№ 54. Составъ продукта, полученнаго отъ плавленія смѣси $2SiO_2 + Al_2O_3 + Li_2CO_3$ съ избыткомъ строннокислаго литія въ печку Пэрро.

№ LIV. Вычислено изъ отношенія $Al_2O_3 . Li_2O$, т. е. по формуль $Li_2Al_2O_4$.

Хотя я много разъ повторялъ такіе опыты и сопровождалъ ихъ микроскопическимъ контролемъ, мнѣ все таки не удалось наблюдать неоплавленныхъ кристалликовъ алюмината, и поэтому симметрія ихъ мнѣ неизвѣстна, однако, слѣдуетъ замѣтить, что я никогда не наблюдалъ зернышекъ изотропныхъ, что устраняетъ предположеніе о гексагональныхъ и тетрагональныхъ классахъ. Всякій же разъ, когда попадалось зернышко равномерно корродированное такъ, что у него была форма эллипсоида, то оно обнаруживало симметрическое угасаніе; изъ этого можно предположить принадлежность литіеваго алюмината къ одному изъ ромбическихкихъ классовъ.

И такъ, изъ того, что описано въ 5-ой главѣ и изъ теперь приведенныхъ опытовъ, видимъ, что въ сплавѣ хлористаго литія образуется алюмосиликатъ $\text{Li}_6\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ безразлично, возьмемъ ли мы какъ первоначальный матеріалъ каолинъ или смѣсь кремнезема, глинозема и углелитіевой соли. Въ сплавѣ же сѣрноокислаго литія каолинатъ появляется только при употребленіи каолина; кремнеземъ же въ сплавѣ сѣрнолитіевой соли не соединяется съ глиноземомъ, даже въ присутствіи готоваго карбоната. Это можетъ служить доказательствомъ того, что при этой температурѣ не происходитъ разложенія каолиноваго алюмосиликата, и здѣсь имѣетъ мѣсто только замѣщеніе кислотнаго водорода.

Однако слѣдуетъ отмѣтить тотъ фактъ, что сплавляя съ хлористымъ и сѣрноокислымъ литіемъ водный глиноземъ или щелочной алюминатъ безъ кремнезема, я не получалъ кристаллическаго алюмината $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$. Кромѣ того напоминаю указанное выше наблюденіе при синтезѣ хроми- и ферри-силикатовъ объ образованіи ортосиликата литія Li_4SiO_4 . Здѣсь же наблюдается только образование $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$. Всѣ эти непонятныя разрозненныя явленія могутъ быть объяснены только систематическими термическими изслѣдованіями системъ $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

h. **Кальціевый хромитъ.** Въ 5-ой главѣ описаны были опыты сплавленія каолина съ большимъ избыткомъ хромовокислаго калия

въ присутствіи кальціевыхъ солей. Такіе опыты приводятъ къ полученію безцвѣтныхъ, прозрачныхъ, хрома не содержащихъ алюмосиликатовъ калия, легко разложимыхъ въ разведенныхъ растворахъ кислотъ. Кромѣ этихъ алюмосиликатовъ получается въ такихъ опытахъ кальціевый хромитъ въ видѣ зеленыхъ игольчатыхъ кристалликовъ доходящихъ до 0.18 миллиметра длины. Кристаллики эти слабо прозрачны, плеохроичны (с желтовато-зеленый, а зеленовато-голубой), угасаютъ прямо, ось *c*—направленіе меньшей оптической упругости. Кристаллики эти очень длинны и тонки, и поэтому мной они не изучены по направленію оси *c*. Концы призмочекъ или тупы или остры. Въ послѣднемъ случаѣ видны только двѣ грани пересѣкающія ось *c*. Такъ что очень возможно, что этимъ кристалликамъ присуща симметрія одного изъ ромбическихъ классовъ.

Кристаллики эти неразложимы въ кислотахъ, разлагаются въ сплавленной содѣ, а также въ $K_2S_2O_7$.

№ 55. Cr_2O_3 . .	73.40	4823	1.01
CaO . . .	26.59	4748	1.00
	99.99		
№ LV. Cr_2O_3 . .	73.10	4800	1
CaO . . .	26.90	4800	1
	100		

№ 55. Составъ призматическихъ, въ кислотахъ неразложимыхъ, кристалликовъ, изолированныхъ изъ сплавовъ каолина съ хромовокислымъ калиемъ, въ присутствіи кальціевыхъ солей.

№ LV. Вычислено изъ отношенія $Cr_2O_3 \cdot CaO$, т. е. по формулу $CaCr_2O_4$.

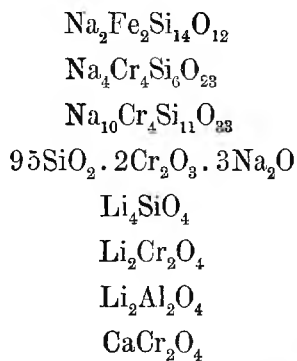
Сплавы кальціевыхъ солей съ хромовокислымъ калиемъ безъ каолина приводятъ только къ образованію хромовокислаго кальція, который въ избыткѣ хромовокислаго калия очень устойчивъ при высокой температурѣ, но въ кристаллическомъ видѣ мною полученъ не былъ.

Кальціевый хромитъ CaCr_2O_4 , тоже въ видѣ зеленыхъ прозрачныхъ иголь, получилъ Дюфо¹⁾ сплавленіемъ въ электрической печи окиси кальція и окиси хрома. Этимъ же авторомъ²⁾ тѣмъ же путемъ получены ромбическія кристаллы алюмината кальція CaAl_2O_4 , впервые полученные Эбельменомъ³⁾ въ видѣ пластинокъ, а не октаэдровъ⁴⁾. Здѣсь слѣдуетъ упомянуть кальціевый ферритъ, CaFe_2O_4 , тоже кристаллизующійся въ ромбическихъ кристаллахъ⁵⁾.

Въ послѣднее время полученъ оптичести анизотропный алюминатъ кальція⁶⁾.

По всей вѣроятности всѣ алюминаты, хромиты и ферриты изодиморфны, т. е. образуютъ рядъ изоморфный съ природными шпинелями и рядъ изоморфный съ хризобериломъ.

Въ настоящихъ «приложеніяхъ» описаны слѣдующія соединенія



Опыты, описанные въ этихъ «приложеніяхъ» приводятъ насъ къ слѣдующимъ результатамъ:

- 1) E. Dufau: C. R. 121, 689 (1895).
- 2) ib. 131, 541 (1900).
- 3) F. Ebelmen: Ann. chim. phys. 22, 211 (1848 III).
- 4) H. Le Chatelier: (Recherches experimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques, Paris, 1881) получилъ CaAl_2O_4 въ правильныхъ кристаллахъ.
- 5) F. Percy: Philosoph. Mag. 1873.
- 6) E. S. Shepherd & G. A. Rankin: Z. f. anorg. Chem. 66, 335.

1. Аллюмосиликаты типа $R_2Al_2Si_3O_{10}$ и $R'_2Al_2Si_4O_{12}$ подь дѣйствіемъ сплавленныхъ солей щелочныхъ металловъ легко обмѣниваютъ свой металлъ, но трудно образуютъ кристаллическія соединенія.

2. Серпентинъ, сепіолинъ и талькъ очень легко реагируютъ со сплавленными солями щелочныхъ металловъ.

3. Смѣсь кремнезема, окиси желѣза и соды въ отношеніи $2SiO_2 + Fe_2O_3 + Na_2CO_3$ подь дѣйствіемъ сплавленнаго хлористаго натрія въ соотвѣтственныхъ условіяхъ даетъ ромбическіе (?), не изоморфные съ эгириномъ кристаллы, химическій составъ которыхъ очень точно отвѣчаетъ формулѣ $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$.

4. Смѣси кремнезема, окиси желѣза и соды, составленныя въ различныхъ отношеніяхъ и сплавляемыя съ избыткомъ хлористаго натрія, образуютъ черныя, легкоплавкія, не смѣшивающіяся съ хлористымъ натріемъ стекла, которыя въ подходящихъ условіяхъ иногда разстекловываются въ кристаллы $NaFe_2Si_4O_{12}$, гематитъ и неопредѣлимые продукты.

5. Смѣсь кремнезема, окиси хрома и соды въ отношеніи $2SiO_2 + Cr_2O_3 + Na_2CO_3$ подь дѣйствіемъ расплавленнаго хлористаго натрія даетъ ромбическій хромисиликатъ, состава $Na_4Cr_6Si_6O_{24}$.

6. Смѣсь различныхъ количествъ метасиликата натрія и окиси хрома подь дѣйствіемъ расплавленнаго хлористаго натрія даетъ ромбическій хромисиликатъ состава $Na_{10}Cr_4Si_{11}O_{38}$.

7. Смѣсь двухромовокислаго аммонія, метасиликата натрія и хлористаго натрія въ отношеніяхъ $(NH_4)_2Cr_2O_7 + 2Na_2SiO_3 + 4NaCl$, послѣ сплавленія и обработки водою даетъ тридимитоподобный продуктъ состава $95SiO_2 \cdot 2Cr_2O_4 \cdot 3Na_2O$.

8. Въ опытахъ полученія литіевыхъ хроми- и феррисиликатовъ въ сплавленныхъ литіевыхъ соляхъ, вмѣсто ожидаемаго соединенія кристаллизуется ромбическій, въ водѣ нерастворимый, разложимый въ кислотахъ ортосиликатъ литія.

9. Хромовокислый литій, сплавленный при доступѣ воздуха, разлагается; сначала выдѣляется окись хрома въ видѣ тонень-

нихъ игольчатыхъ призмъ, затѣмъ образуются большія массы бронзоваго цвѣта, неразложимыхъ въ кислотахъ, оптически изотропныхъ октаэдровъ состава $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$.

10. Въ смѣсяхъ кремнезема, глинозема и углекислѣвой соли, сплавленныхъ съ большимъ избыткомъ сѣролитіевой соли, образуется литіевый алюминатъ $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ въ видѣ оплавленныхъ, корродированныхъ, безцвѣтныхъ, прозрачныхъ, оптически анизотропныхъ, нерастворимыхъ въ водѣ, разложимыхъ въ кислотахъ, зернышекъ.

11. При плавленіи каолина съ большимъ избыткомъ хромо-вокаліевой соли въ присутствіи кальціевыхъ солей, кромѣ алюмосиликата, образуются зеленые игольчатые кристаллики кальціеваго хромита CaAl_2O_4 , неразложимаго въ кислотахъ.

12. Въ условіяхъ образованія каолинатовъ получаютъ иногда ферри- и хромисиликаты, не аналогичные каолинатамъ ни по химическому составу, ни по кристаллографическимъ, ни по химическимъ свойствамъ.

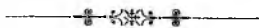
ОБЪЯСНЕНИЕ ТАБЛИЦЪ.

ТАБЛИЦА I.

1. Кристаллы $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Увеличение 100.
2. Кристалль $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Увеличение 600.
3. Кристаллы $\text{Li}_6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$. Увеличение 100.
4. Кристаллы $\text{Li}_6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$. Увеличение 138.
5. Кристалль $\text{Ba}_4\text{Al}_8\text{Si}_7\text{O}_{30}$ на базисѣ. Увеличение 100.
6. Кристаллы $\text{Ba}_4\text{Al}_8\text{Si}_7\text{O}_{30}$ на призмѣ. Увеличение 100.

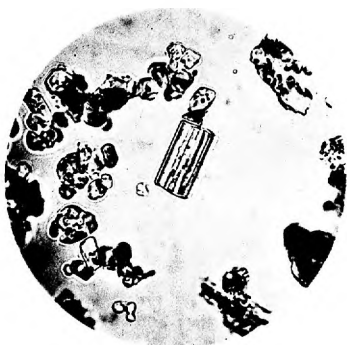
ТАБЛИЦА II.

1. Кристалль $\text{K}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$. Увеличение 100.
2. Кристалль $7(\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{LiBr}$. Увеличение 500.
3. Кристаллы $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot \text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{CaBr}_2$. Увеличение 50.
4. Фигура, вытравленная соляной кислотой на базисѣ кристалла $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. Увеличение 300.
5. Фигура, вытравленная азотной кислотой на грани призмы кристалла $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. Увеличение 300.
6. Фигуры, вытравленные соляной кислотой на верхней и нижней грани базиса кристалла $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. Одна фигура видна вдоль, другая поперекъ. Увеличение 300.

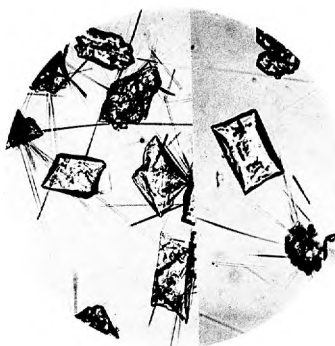




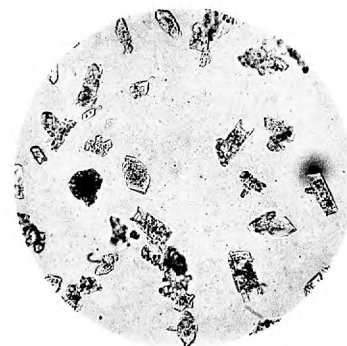
1



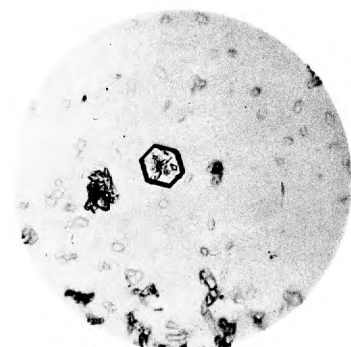
2



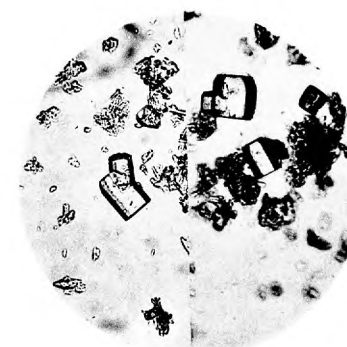
3



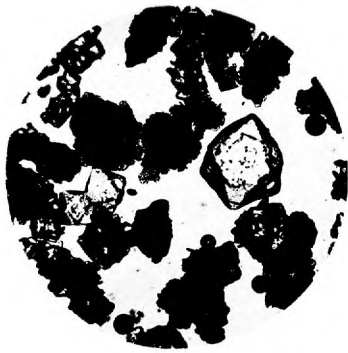
4



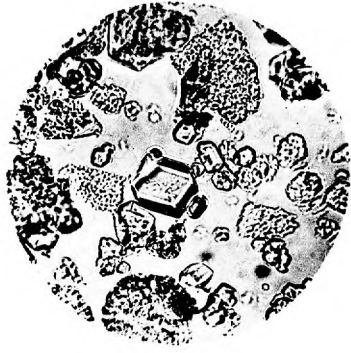
5



6



1



2



3



4



5



6