

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.

Матеріалы къ познанію химическаго состава минераловъ Россіи.

Н. Ненадкевичъ.

(Доложено въ засѣданіи Физико-Математическаго Отдѣленія 20-го мая 1909 г.).

III ¹⁾.

Циньдибраунитъ — $ZnO \cdot 2MnO_2 \cdot 2H_2O$.

Минераль, анализъ котораго описанъ ниже, входитъ въ коллекцію собранныхъ мной свинцовыхъ и цинковыхъ минераловъ въ районѣ Олькушскихъ цинковыхъ рудниковъ, куда я дважды— въ 1905 и въ 1907 гг. получалъ командировки Императорскаго Минералогическаго Общества. Результаты химической обработки этого матеріала еще не напечатаны.

Настоящая замѣтка представляетъ отдѣльный анализъ одного изъ минераловъ этого мѣсторожденія. На основаніи результатовъ количественныхъ опредѣленій можно думать, что анализированный минераль представляетъ новый минеральный видъ и является крайнимъ членомъ для манганитовъ типа халькофанита ²⁾. Мнѣ казалось не лишнимъ включить теперь-же этотъ анализъ въ начатые

1) См. Труды Геологическаго Музея, т. I, вып. 4.

2) G. M. Mo vie. Amer. Chemist, July 1875. Chalcophanite.

мной, «Материалы къ химическому познанію минераловъ Россіи» только затѣмъ, чтобы обратить вниманіе изслѣдователей, работающихъ въ области химіи минераловъ, на этотъ типъ соединений цинка, распространенный въ природѣ вѣроятно гораздо больше, чѣмъ это мы знаемъ.

Небезинтересно можетъ быть отмѣтить, что этотъ именно минералъ, или можетъ быть очень близкій къ нему по составу, выпадаетъ какъ продуктъ реакціи при объемномъ опредѣленіи Mn по способу Wolhard'a, т. е. въ условіяхъ выпаденія гидрата двуокиси марганца изъ воднаго раствора, содержащаго цинковыя соли.

По наружному виду минералъ представляетъ, если онъ сухой, мягкую землистую массу шоколаднаго цвѣта, когда онъ чистый, и буровато-коричневаго, когда онъ загрязненъ механическими примѣсями гидратовъ желѣза и включающей породы.

Встрѣчается онъ въ самой верхней зонѣ мѣсторожденія, т. е. въ условіяхъ наиболѣе энергичныхъ процессовъ окисленія. Темныя, землистыя массы этого минерала заполняютъ обыкновенно небольшія, а иногда и большія чечевицеобразныя пустоты и неправильныя трещины въ сильно разрушенной галмейной рудѣ разныхъ частей рудника.

Въ моемъ распоряженіи были три образца; два изъ нихъ были взяты мною въ разное время и въ двухъ различныхъ мѣстахъ рудника, и одинъ — переданный мнѣ В. И. Вернадскимъ изъ коллекціи Московскаго Университета и взятый имъ лично на томъ-же рудникѣ.

Предварительный качественный анализъ минерала обнаружилъ присутствіе Mn, Pb, Zn, Ca, Fe, Al, Si, Co, H₂O, Cu, а спектральный кромѣ того K, Tl и Ba. Главными составными частями являлись Mn, Zn, Pb и H₂O.

Для предстоящаго опредѣленія % состава минерала въ самомъ началѣ анализа явилась необходимость опредѣлить степени окисленія Pb и Mn. Имѣя въ виду составъ минерала, могъ быть комбинированъ слѣдующій методъ такого опредѣленія.

Предварительныя испытанія показали, что минераль не растворяется ни въ HNO_3 , ни въ H_2SO_4 , и что слѣдовательно можно предполагать присутствіе двуокисей; принимая во вниманіе ихъ нерастворимость въ HNO_3 было произведено слѣдующее испытаніе.

Граммовая навѣска минерала была обработана 50 к. с. HNO_3 уд. вѣса 1,1 на кипящей водяной банѣ въ теченіи 2-хъ часовъ, и фильтратъ послѣ такой обработки былъ подвергнутъ электролизу при условіяхъ, выработанныхъ для количественнаго осажденія Рb, т. е. при приблизительной кислотности 15 к. с. HNO_3 уд. вѣса 1,4 на 150 к. с. раствора, силѣ тока около 0,2 ампера, напряженіи 3—4 вольта и соотвѣтственной продолжительности электролиза. Спустя 20 часовъ на платиновой чашкѣ отложилось 0.0058 PbO_2 , а тотчасъ же по замыканіи тока обнаружилось въ электролитѣ присутствіе Мп, такъ какъ растворъ началъ принимать постепенно усиливающійся малиновый цвѣтъ марганцовой кислоты. Электролизъ необходимо вести безъ нагреванія, чтобы избѣгнуть выпаденія гидрата двуокиси марганца. Растворъ электролита послѣ отдѣленія Рb уже при слабомъ нагреваніи теряетъ свой цвѣтъ и выдѣляетъ только нѣсколько хлопьевъ гидрата двуокиси.

Такимъ образомъ произведенное испытаніе указало, что Мп въ степени закиси входитъ въ минераль только въ минимальномъ количествѣ, а содержаніе окиси Рb приблизительно около 0,5%. Главныя же количества Рb и Мп входятъ какъ двуокиси.

При выборѣ метода для опредѣленія % содержанія двуокисей я остановился на способности ихъ разлагать щавелевую кислоту (методъ Кногге) ¹⁾. Для такого опредѣленія предварительно находятъ объемное соотношеніе между растворомъ щавелевой кислоты и установленнымъ растворомъ перманганата. Въ моемъ анализѣ я пользовался приблизительно $\frac{1}{10}$ норм. растворомъ KMnO_4 и $\frac{1}{5}$ норм. щавелевой кислотой.

1) G. r. Knorre. Zeitschr. angew. Chem. 1901, Heft 46.

Навѣска минерала, около 0,5 gr., разлагалась въ точно отмѣренномъ объѣмѣ $C_2H_2O_4$ и, послѣ прибавленія сѣрной кислоты, неразложенный избытокъ щавелевой кислоты титровался перманганатомъ въ растворѣ, нагрѣтомъ на кипящей водяной банѣ.

Такимъ образомъ опредѣлялась сумма дѣйствующаго кислорода въ двуокисяхъ Mn и Pb , входящихъ въ минераль. Назовемъ ее a .

Два такихъ опредѣленія съ минераломъ, непосредственно обработаннымъ щавелевой и сѣрной кислотами, и съ минераломъ, обработаннымъ предварительно NHO_3 въ условіяхъ, указанныхъ на предыдущей страницѣ при электролизѣ Pb , дали почти тождественныя числа для содержанія двуокисей (разница около 0,2%).

Третье аналогичное опредѣленіе было сдѣлано съ суммой двуокисей, полученныхъ послѣ растворенія минерала въ щавелевой и сѣрной кислотахъ и осажденія персульфаммоніемъ общаго количества гидратовъ двуокиси Pb и Mn . Опредѣленіе это дало для дѣйствующаго кислорода число, очень мало разнящееся отъ количества дѣйствующаго кислорода a , опредѣленнаго непосредственно изъ минерала. Что и должно было быть, такъ какъ по первому испытанію только малая часть Pb входитъ въ минераль какъ окись, и незначительное повышеніе содержанія дѣйствующаго кислорода въ послѣднемъ испытаніи произошло именно за счетъ этой части.

Опредѣленія эти, не рѣшая вопроса о количественномъ отношеніи двуокисей Pb и Mn въ минераль, дали возможность опредѣлить эти отношенія послѣ дальнѣйшаго количественнаго опредѣленія этихъ элементовъ, такъ какъ сумма дѣйствующаго кислорода стала извѣстной. Кромѣ того испытаніе это показало еще разъ, что почти все количество Pb и Mn , входящее въ минераль, находится въ видѣ двуокиси.

Переходимъ къ методу анализа. Всѣ переводенія двуокисей Pb и Mn въ растворъ при желаніи не прибѣгать къ HCl , ввиду образованія $PbCl_2$, сводятся къ дѣйствию возстановителей въ ки-

слозь растворять. Такими восстановителями могутъ быть, напр., кислоты щавелевая или муравьиная, азотистокислыя соли и, что для анализа является иногда очень удобнымъ, — H_2O_2 . Перекись водорода въ кислотъ растворять, какъ извѣстно, дѣйствуетъ на MnO_2 восстанавливающимъ образомъ, причемъ выдѣляется кислородъ. Такимъ свойствомъ H_2O_2 по отношенію къ двуокисямъ Pb и Mn можно удобно пользоваться для аналитическихъ цѣлей, а я, кромѣ того, воспользовался имъ для разложенія минерала.

Навѣску минерала, около 0,5 гр., растворяютъ въ смѣси, состоящей изъ 1 см³ H_2O_2 (30%), 5 см³ уксусной кислоты (99%) и 10 см³ воды. Полное раствореніе происходитъ въ 1 минуту. Уксуснокислый растворъ солей, для удаленія избытка уксусной кислоты, выпариваютъ на кипящей водяной банѣ до степени густого сиропа, растворяютъ въ H_2O (около 30 см³), прибавляютъ 2 гр. уксуснокислаго натрія и кипятятъ на голомъ огнѣ 1 минуту. Затѣмъ отфильтровываютъ гидраты Fe, Al и нерастворимый SiO_2 . Гидраты на фильтрѣ обрабатываютъ слабой H_2SO_4 , фильтръ съ SiO_2 сжигаютъ и, взвѣсивъ въ платиновомъ тиглѣ пепель, отгоняютъ SiO_2 съ плавиковою кислотой; тигель взвѣшиваютъ вторично. Разность взвѣшиваній даетъ количество SiO_2 . Очень малыя количества Fe, остающіеся обыкновенно послѣ перегонки SiO_2 , присоединяются къ главному количеству Al и Fe и опредѣляютъ ихъ обычнымъ путемъ. Уксуснокислый фильтратъ, содержащій Zn, Mn, Pb (Tl, K, Ba, Co, Cu), по прибавленіи на каждые 150 см³, 20 см³ уксусной кислоты (99%) и 5 гр. NH_4NO_3 , осаждаютъ H_2S . Въ осадкѣ Zn, Pb (Tl, Co, Cu). Влажный осадокъ, послѣ промыванія сѣроводородной водой, содержащей NH_4NO_3 , растворяютъ въ двунормальной HNO_3 . Болѣе крѣпкой кислоты не слѣдуетъ брать во избѣжаніе образованія PbSO_4 . Азотнокислый растворъ выпариваютъ до суха, растворяютъ въ опредѣленномъ объемѣ воды и HNO_3 и подвергаютъ электролизу при условіяхъ, указанныхъ на предыдущей страницѣ при электролитическомъ опредѣленіи Pb. Слѣдуетъ имѣть въ виду, что послѣ электролиза въ растворѣ электролита имѣются аммонійныя

соли, что имѣетъ значеніе при выборѣ метода послѣдующаго осажденія Zn.

Для опредѣленія Zn, я пользовался методомъ, указаннымъ и разработаннымъ впервые R. Cohn'омъ¹⁾. Методъ этотъ представляетъ осажденіе Zn въ видѣ двойной соли роданистой ртути и цинка состава — $Zn Hg(SCN)_4$. Осажденіе въ видѣ двойной соли такого состава одинаково примѣнимо и для объемнаго и для вѣсового опредѣленія Zn. Вѣсовое опредѣленіе сводится къ слѣдующему. Цинковые растворы осаждаютъ на холоду смѣсью $HgCl_2$ и NH_4CNS (1:4)²⁾. Солянокислые растворы не допустимы, азотнокислые не желательны, сѣрная кислота не вредитъ, если ея не много. Осаждаютъ холодные растворы. Оставляютъ стоять 2 часа. Промываютъ холодной водой. Сухой, хорошо очищенный, фильтръ сжигаютъ отдѣльно. Осадокъ роданида и пепель фильтра прокаливаетъ съ HgO . Взвѣшиваютъ ZnO .

Методъ этотъ примѣнимъ и безъ предварительнаго отдѣленія Fe, Mn, Ca, Mg. Это обстоятельство очень важно и очень облегчаетъ аналитическую работу. Реакцію образованія аналогичной двойной роданистой соли даетъ также Cu и Pb, а потому отдѣленіе Pb предшествуетъ осажденію Zn. Если бы на ряду съ Pb имѣлись замѣтныя количества Cu, то мѣдь можно осадить одновременно съ электролитическимъ опредѣленіемъ PbO_2 , уменьшая кислотность электролита.

При опредѣленной кислотности и маломъ содержаніи Cu, свинецъ и мѣдь удобно выдѣляются на различныхъ полюсахъ.

Уксуснокислый фильтратъ послѣ осажденія H_2S выпариваютъ, окисляютъ персульфамоніемъ³⁾ или бромной водой, и гидратъ двуокиси Mn на фильтрѣ растворяютъ въ измѣренномъ объемѣ смѣси щавелевой и сѣрной кислотъ. Раствореніе очень удобно производить слѣдующимъ образомъ. Воронку съ влажнымъ гид-

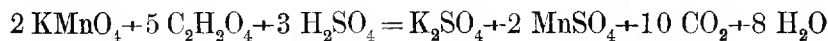
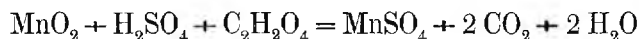
1) Robert Cohn. Ber. d. d. Chem. Ges. 1901, стр. 3504.

2) 27 gr. $HgCl_2$ и 32 gr. NH_4SCN или 40 gr. $KCNS$. Для объемнаго опредѣленія эти количества растворяются въ 1 литрѣ воды.

3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 1149—62.

ратомъ перекиси на фильтрѣ закрываютъ часовымъ стекломъ, въ центрѣ котораго пробуровано отверстие, діаметромъ около 1 мм. Изъ бюретки съ щавелевой кислотой спускаютъ около 5 см.³ раствора въ совсѣмъ маленькій стаканчикъ, прибавляютъ туда-же H₂SO₄ и около 15 см.³ H₂O, нагреваютъ до кипѣнія и сливаютъ по палочкѣ на часовое стекло. Смѣсь кислотъ черезъ отверстие въ стеклѣ стекаетъ на быстро растворяющійся гидратъ, а самое стекло препятствуетъ разбрызгиванію раствора выдѣляющейся угольной кислотой. Загѣмъ воронку наполняютъ второй разъ и т. д. По окончаніи растворенія фильтръ, палочку и часовое стекло съ *обѣихъ* сторонъ промываютъ горячей водой и, нагревъ фильтръ до кипѣнія, титруютъ KMnO₄.

Разность этого титрованія съ непосредственнымъ титрованіемъ объема щавелевой кислоты, равнаго употребленному для разложенія гидрата, даетъ количество KMnO₄, употребленнаго на разложеніе части щавелевой кислоты, возстановившей гидратъ. Изъ соотношенія реакцій:



слѣдуетъ, что



Зная титръ перманганата и разность титрованій, опредѣляютъ % содержаніе MnO₂.

Ввиду присутствія Са и Ва осажденіе Mn лучше произвести не сразу въ видѣ гидрата двуокиси, а осадивъ его предварительно HgO; отдѣляютъ такимъ образомъ Mn (Mg) отъ Са, Ва и щелочей. Таллій былъ выдѣленъ уже раньше при осажденіи уксуснокислаго раствора H₂S.

Для одновременнаго отдѣленія Tl и K лучше, однако, воспользоваться отдѣльной навѣской, осадивъ HgO одновременно Tl, Zn,

Mn и Pb и, послѣ отдѣленія Ca и Ba любымъ способомъ, произвести раздѣленіе Tl и K.

Количественное раздѣленіе этихъ элементовъ, въ случаѣ ихъ совмѣстнаго присутствія, можетъ быть произведено методомъ, испытаннымъ мною при количественномъ анализѣ лепидолитовъ и заключающаго рубидій желѣзистаго циннвальдита изъ Altenberg'a. Анализы эти пока еще не опубликованы.

Методъ этотъ для даннаго случая сводится къ слѣдующему: осаждается сумма хлороплатиновъ K и Tl и, по разложеніи ихъ муравьинокислымъ аммоніемъ, опредѣляютъ вѣсъ осажденной имъ платины *a*. По удаленіи муравьинокислаго аммонія легкимъ нагрѣваніемъ въ платиновой чашкѣ, изъ суммы хлористыхъ K и Tl кремнемолибденовой кислотой ^{1, 2)} осаждается Tl, а въ фильтратѣ хлорной платиной вторично осаждаютъ K и опредѣляютъ количество платины, связанной его хлороплатиномъ *b*. Разность вѣсовъ платины *a* и *b* даетъ количество платины, связанной хлороплатиномъ таллія. Всѣ промыванія и осажденія въ этомъ методѣ ведутъ не водными, а эфирноспиртовыми растворами. Комбинируя осажденіе кремнемолибденовой кислотой и хлорной платиной, я примѣнилъ этотъ методъ для раздѣленія смѣсей Na, Li, Tl, Rb, Cs и K. Описаніе его будетъ приведено въ анализѣ русскихъ лепидолитовъ.

Анализъ минерала, произведенный вышеприведенными методами, далъ слѣдующія количественныя соотношенія между входящими составными частями.

ZnO	=	23.28%
MnO ₂	=	52.27
H ₂ O	=	13.59
PbO ₂	=	6.89
PbO	=	0.54
Fe ₂ O ₃	=	1.28

1) Asch. Z. anorg. Chem. 28, 273. 1901.

2) Parmentier. Comptes Rendus. 94, 213. 1882.

CaO	=	0.94%
SiO ₂	=	0.06
Al ₂ O ₃	=	0.12
CoO		сл.
BaO		сл.
CuO		сл.
Tl ₂ O + K ₂ O	=	0.51
		<hr/>
		99.48

Въ результатахъ анализа особое вниманіе обращаетъ на себя отношеніе MnO₂ къ ZnO и H₂O. Отношеніе это почти удовлетворяетъ теоретической формулѣ ZnO. 2MnO₂ 2H₂O. Совмѣстное нахожденіе Pb и Mn и тождественная степень ихъ окисленія можетъ быть объяснена различно: либо эти оба элемента являются составными частями одного и того-же минерала, либо двуокись свинца только изоморфно замѣщаетъ двуокись марганца, либо PbO₂, будучи химически связана съ какимъ-нибудь основаніемъ, напр., CaO, входитъ въ манганитъ какъ механическая примѣсь какого-то плюмбата. Первое предположеніе казалось мнѣ всегда мало вѣроятнымъ и заставило меня произвести параллельныя опредѣленія Pb въ образцахъ, взятыхъ изъ разныхъ мѣстъ рудника. Опредѣленія эти показали, что дѣйствительно отношеніе между PbO₂ и MnO₂ колеблется, въ то время какъ отношеніе между MnO₂ и ZnO остается почти неизмѣннымъ; значитъ PbO₂ либо только изоморфно замѣщаетъ MnO₂, либо принадлежитъ механической примѣси самостоятельнаго плюмбата. Болѣе вѣроятнымъ мнѣ представляется предположеніе, что тождественныя химическія условія, необходимыя для образованія двуокисей Pb и Mn, заставляли выпадать ихъ одновременно въ формѣ аналогичныхъ степеней окисленія всякій разъ, какъ рудничныя воды, содержащія соли этихъ элементовъ, попадали въ условія опредѣленныхъ окислительныхъ процессовъ. Одновременное присутствіе въ тѣхъ-же водахъ растворимыхъ солей Zn и Ca создавало условія, необходимыя и достаточныя для образованія нерастворимыхъ

манганитовъ и плумбатовъ. Щелочи Li и K тоже даютъ трудно-растворимые манганиты¹⁾, а потому во многихъ псиломеланахъ находятъ замѣтныя, а иногда даже значительныя количества этихъ элементовъ.

Что касается Tl, то форма нахождения его въ псиломеланахъ до сихъ поръ не была предметомъ особаго изслѣдованія²⁾. Въ изученномъ мной манганитѣ цинка—Tl тоже содержится, по количеству его не настолькоъ значительны, чтобы они давали возможность дѣлать какія либо заключенія о формѣ связи его съ другими составными частями.

Carstanjen³⁾ и Schönbein⁴⁾, изслѣдовавшіе реакцію окисленія солей закиси таллія марганцевокислымъ кали, пришли къ отчасти различнымъ выводамъ. Carstanjen указываетъ на образование двухъ продуктовъ реакціи: Tl_2O_3 и $TlMnO_4$, а Schönbein упоминаетъ только о Tl_2O_3 .

Полагая, что продуктомъ оконченной реакціи является только одна степень окисленія Tl, я повторилъ опытъ Carstanjen'a, но въ условіяхъ, указанныхъ имъ, получилъ и результаты, тоже сходные съ его результатами.

Долженъ однако замѣтить, что однимъ изъ этихъ условій является неполнота осажденія Tl. Въ случаѣ-же полнаго осажденія соли Tl образованія $TlMnO_4$ я не замѣтилъ. $TlMnO_4$ образуется, вѣроятно, какъ промежуточный продуктъ окисленія. За такое предположеніе говоритъ и наблюденіе самого Carstanjen'a, что реакція образованія Tl_2O_3 и $TlMnO_4$ идетъ главнѣйше въ ту или другую сторону, смотря по концентраціи окисляемой закисной соли Tl. Къ этому вопросу, какъ и къ вопросу о формѣ соединенія PbO_2 въ изучаемомъ манганитѣ я вернусь еще разъ въ особомъ дополненіи къ настоящему анализу. Начатыя опыты пока еще не доведены до конца.

1) Salinger, Z. anorg. Chemie 33. (1903), стр. 344.

2) В. И. Вернадскій. Изв. Акад. Наукъ. 1909 г., стр. 825.

3) Carstanjen. Journal für praktische Chemie. 1867, № 19, стр. 136.

4) Schönbein. Journal für praktische Chemie. B. 93 (1864), стр. 37.

Определение содержания воды тоже требует некоторых оговорокъ. Потеря при прокаливании, въ виду высшихъ степеней окисленія Pb и Mn, не даетъ непосредственно числа для % содержания H_2O , а потому вода въ минералѣ была опредѣлена прямымъ путемъ, т. е. прокаливаніемъ въ трубкѣ и поглощеніемъ паровъ змѣвикомъ, заключающимъ крѣпкую сѣрную кислоту. Воздушно сухой минералъ отдаетъ при прокаливаніи 13,59% H_2O , тогда какъ оставленный въ эксикаторѣ надъ крѣпкой H_2SO_4 на 10 дней онъ теряетъ въ вѣсѣ только 4,83% H_2O . По теоріи, теряя 1 частицу H_2O , минералъ долженъ бы отдать 5,40% H_2O . Близость полученнаго числа указываетъ, можетъ быть, на то, что въ условіяхъ сушенія въ эксикаторѣ минералъ теряетъ именно 1 частицу H_2O . Послѣ 3 часоваго сушенія при 110° вѣсъ минерала уменьшился только на 8,13%. Несомнѣнно, что первая частица воды связана слабѣе второй, т. е. минералъ является, повидимому, водной и кислой солью.

Химическая формула минерала, выведенная изъ данныхъ анализа, даетъ отношенія, близкія къ $2MnO_2 \cdot 2H_2O \cdot ZnO$. Долженъ оговорить, что, давая такія отношенія, я принимаю въ расчетъ только ZnO , MnO_2 и H_2O ; PbO_2 , входящую въ минералъ въ переменныхъ количествахъ, я разсматриваю не какъ составную часть минерала и даже не какъ изоморфную примѣсь, а какъ механическую примѣсь какого то, пока ближе не изученнаго, плюмбата. Можетъ быть, плюмбата цинка.

Принимая такую формулу для изслѣдованнаго минерала, я отношу его такимъ образомъ къ солямъ диметамарганцеватистой кислоты. Соли марганцеватистыхъ кислотъ неправильно принято называть манганатами; сюда входятъ соли двойкаго рода соли ортомарганцеватистой и метамарганцеватистой кислоты. Типичными представителями солей первой кислоты будутъ минералы: манганитъ и гауссманитъ (манганоманганитъ), представителемъ метасолей—браунитъ. Предлагая для солей ортокислоты принять общее названіе *манганитовъ*, а для солей метакислоты *браунитовъ*, я такимъ образомъ вывожу для анализирован-

наго минерала естественное названіе — *цинкдибраунитъ*, какъ цинковый аналогъ браунита и какъ соль диметакислоты. При такой классификаціи минераль, описанный какъ халькофанитъ, представляетъ цинкдибраунитъ, въ которомъ часть Zn изоморфно замѣнена закисью марганца. *Такимъ образомъ по содержанію цинка цинкдибраунитъ является предѣльнымъ членомъ въ ряду браунитовъ типа халькофанита.*

Удѣльный вѣсъ для минерала, высушеннаго при 100°, при 15°C = 4,63. Число немного большее для манганатовъ этого типа, но объясняется это, конечно, присутствіемъ PbO₂.

IV.

Мѣдистое золото.

Мѣдистое золото изъ горы Карабашъ, находящейся по восточную сторону Соймановской долины, было передано мнѣ для анализа А. В. Николаевымъ.

Жильная порода, включающая золото, состоитъ главнымъ образомъ изъ пироксена, граната и целлинна съ примѣсью небольшихъ количествъ змѣвика, магнитнаго желѣзняка, кальцита, апатита, самородной мѣди и мѣдной зелени и проникнута золотомъ въ мельчайшихъ трещинкахъ, разбивающихъ породу по всевозможнымъ направленіямъ.

По наблюденіямъ А. В. Николаева, для Карабашскаго золота можно различить двѣ послѣдовательныя генераци: золото первой генераци, когда оно отлагалось одновременно съ жильнымъ матеріаломъ, и второй — когда оно отлагалось среди матеріала, уже подвергнувшагося вторичнымъ реакціямъ. Для анализа было взято золото второй генераци.

Такъ какъ механическое отдѣленіе золота отъ включающей его породы даже послѣ необходимаго измельченія не давало матеріала, пригоднаго для непосредственнаго анализа, то я обрабатывалъ золото, механически выдѣленное, послѣдовательно слабыми

HFl и HCl на водяной банѣ. Кислоты, декантированныя послѣ такой обработки золота, не давали даже неясныхъ качественныхъ реакцій на Cu и Au, а потому я счелъ подобную обработку допустимой. Очистивъ такимъ образомъ золото отъ мельчайшихъ частицъ породы, я получилъ его по наружному виду совершенно чистымъ и, послѣ предварительнаго опредѣленія его удѣльнаго вѣса, оказавшагося = 15,17 при $\frac{17}{4}^{\circ}\text{C}$, подвергнулъ его анализу.

Методъ анализа. Послѣ растворенія золота въ царской водкѣ и повторнаго троекратнаго выпариванія раствора съ HCl до суха, было отфильтровано AgCl и послѣ растворенія его на фильтрѣ въ крѣпкомъ NH_3 хлористое серебро было вторично осаждено HNO_3 изъ амміачнаго раствора. Послѣ растворенія Ag Cl въ NH_3 всегда оставалось, смотря по навѣскѣ, обыкновенно нѣсколько миллиграммовъ включающей породы (иногда магнетита). Вѣсъ этого небольшого остатка послѣ прокаливанія принимался за вѣсъ «нерастворимаго остатка». По малости количество такое, завѣдомо неправильное, допущеніе еще терпимо.

Сумма металлическаго и хлористаго серебра, полученная послѣ сушенія и сожженія фильтра съ вторично осажденнымъ хлористымъ серебромъ, въ маленькомъ фарфоровомъ тигелькѣ была восстановлена при накаливаніи въ сильномъ токѣ водорода.

Взвѣшивалось металлическое серебро.

Въ очень разбавленномъ, для избѣжанія осажденія Cu, первомъ фильтратѣ отъ хлористаго серебра послѣ прибавленія нѣсколькихъ капель H_2SO_4 , золото было осаждено при нагрѣваніи щавелево-кислымъ аммоніемъ.

Закрывъ часовымъ стекломъ стаканъ, чтобы избѣгнуть разбрызгиванія раствора угольной кислотой, образующейся при реакціи восстановления золота, нагрѣваютъ его часа два на кипящей водяной банѣ.

Возстановленіе золота идетъ по реакціи:



На 1 gr. золота я бралъ 3 gr. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Прибавлять $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

лучше въ растворѣ. Послѣ прекращенія выдѣленія CO_2 растворъ оставляютъ стоять еще на сутки.

Въ виду значительнаго содержанія въ данномъ золотѣ мѣди, часть мѣди можетъ оказаться въ осадкѣ золота. Изъ осадка золота щавелевокислая мѣдь легко удаляется отмываніемъ золота теплой соляной кислотой, сперва декангаціей, потомъ на фильтрѣ. Окончательно золото на фильтрѣ основательно промываютъ горячей водой. Отфильтрованное золото вмѣстѣ съ фильтромъ помѣщаютъ въ фарфоровый тигель и прокаливаютъ. Губчатая масса золота взвѣшивается.

Кислый фильтратъ, послѣ отдѣленія золота и серебра, на кипящей водяной банѣ осаждался H_2S , затѣмъ H_2S пропускался въ растворъ до полного его охлажденія, и отфильтрованная сѣрнистая мѣдь промывалась сѣроводородной водой. Осадокъ высушивался и прокаливался. Взвѣшенная CuO послѣ растворенія въ HCl испытывалась на чистоту.

Полное раствореніе въ HCl прокаленной окиси мѣди указывало на отсутствіе Ag и Au , а растворъ не давалъ никакихъ замѣтныхъ реакцій на другіе металлы этой группы. Фильтратъ послѣ осажденія Cu давалъ слабую реакцію на Fe .

Результаты анализа:

Au	74.33
Ag	4.49
Cu	20.39
Нераст. ост.	0.26
Fe	сл.
	<hr/>
	99.47

Анализъ этотъ, въ связи съ описаніемъ другихъ извѣстныхъ анализовъ мѣдистаго золота, уже былъ опубликованъ въ «Опытѣ описательной минералогіи» В. И. Вернадскаго, т. I, вып. 2, § 136, а въ связи съ описаніемъ Карабашскаго мѣсторожденія—въ работѣ А. В. Николаева «Коренныя мѣсторожденія золота Соймановской долины въ Кыштымской дачѣ на Уралѣ» въ XXIII томѣ «Матеріаловъ по Геологіи Россіи».

V.

Поуэллитъ — CaMoO_4 .

Приведенный ниже анализ поуэллита произведенъ надъ матеріаломъ, переданнымъ Л. А. Ячевскимъ въ Геологическій Музей Академіи Наукъ и собраннымъ въ 1905 г. имъ и лично мною при посѣщеніи нами развѣдочныхъ работъ на мѣдь въ районѣ Карышскихъ рудниковъ ¹⁾.

Анализируемый матеріалъ представлялъ, по моему предположенію, псевдоморфозы молибденовоксида кальция по молибденовому блеску, когда-то обильно проникавшему сильно разрушенную гранатовую породу. Штуфы этой породы были взяты изъ контактовой зоны гранита и известняка.

Псевдоморфозы поуэллита являлись перламутровыми листочками, сохранившими вполне наружныя очертанія и сложеніе молибденоваго блеска, неразложенныя части котораго еще можно было кое-гдѣ найти въ штуфѣ. Если не считать небольшихъ количествъ гидрата Fe, иногда проникавшаго между спайными листочками и физически не отдѣлимаго, то, по наружному виду, отобранный минералъ казался довольно чистымъ.

Методъ анализа заключался въ сплавленіи порошка минерала съ содой и послѣдующемъ осажденіи молибдена въ видѣ молибденовоксида барія, по способу, описанному мною въ анализахъ молибденоваго блеска ²⁾. Сплавъ съ содой кипятятъ въ водѣ для растворенія избытка соды и молибдата натрія, а нерастворимый остатокъ углекислаго кальция съ примѣсью небольшихъ количествъ гидрата окиси Fe отфильтровываютъ, прокалываютъ и взвѣшиваютъ. Желѣзо въ немъ опредѣлялось объемнымъ путемъ, а качественныя реакціи съ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ указывали на полное отсутствіе въ немъ молибдена. Фильтратъ, нейтрализованный сначала малымъ

1) Рѣка Карышъ впадающая въ озеро Иткуль Енисейской губ., Минусин. у.

2) Труды Геологическаго Музея. Т. I, вып. 4, стр. 86 — 87.

избыткомъ HCl, потомъ въ присутствіи нѣсколькихъ капель розоловой кислоты, вторично уравненный NH₄OH, осаждался хлористымъ баріемъ въ условіяхъ, указанныхъ при анализахъ молибденовыхъ блесковъ.

Взвѣшивалась прокаленная молибденовокислая соль барія.

Навѣска минерала	0.2956 gr.		Теор.
CaO	0.0777	} 0.2693 CaMoO ₄	{ 28.85% 28.03
MoO ₃	0.1916		

Небольшой избытокъ CaO, сравнительно съ теоретическимъ его содержаніемъ въ поуэллитѣ, слѣдуетъ, вѣроятно, отнести на незначительную примѣсь вмѣщающей гранатовой породы или, можетъ быть, кальцита. Числа анализа съ несомнѣнностью подтвердили предположеніе, что анализируемый матеріалъ представляетъ псевдоморфозу поуэллита по молибденовому блеску.

Реакція такого замѣщенія представляетъ обычное явленіе для молибденовыхъ блесковъ, судя по качественнымъ пробамъ, произведеннымъ мной надъ неразложимыми въ KNO₃ частями MoS₂¹⁾, но только при особо благоприятныхъ условіяхъ реакція замѣщенія подвигается настолько впередъ, что вся сѣра нацѣло замѣщается кальціемъ. Такими благоприятными условіями для даннаго случая было, конечно, присутствіе въ вмѣщающей породѣ значительныхъ количествъ извести и сильная разложенность породъ контактовой зоны, допускавшая значительную циркуляцію окисляющихъ водныхъ растворовъ.

1) Послѣ растворенія этихъ остатковъ въ HCl спектроскопически всегда можно было обнаружить кальцій, а реакціей съ желтой кровяной солью — молибденъ.

VI.

Цезіевый бериллъ.

Воробьевитъ.

Цезіевый бериллъ изъ Липовскаго мѣсторожденія ¹⁾ былъ уже описанъ въ работѣ В. И. Вернадскаго ²⁾. Настоящая замѣтка представляетъ изложеніе того метода химическаго анализа, какимъ я пользовался при изслѣдованіи состава этого берилла.

По наружному виду изслѣдованный бериллъ отличался въ ряду обыкновенныхъ берилловъ двумя рѣзко бросающимися особенностями: своимъ habitus'омъ и цвѣтомъ. Это были слегка розоватые, почти безцвѣтные, кристаллы съ преобладающимъ развитіемъ формъ базиса и гексагональной бипирамиды и второстепеннымъ развитіемъ или даже полнымъ отсутствіемъ граней призмы.

Схема химическаго анализа въ общихъ чертахъ совпадала съ схемой обычнаго силикатнаго анализа, а нѣкоторыя въ ней измѣненія вызывались только присутствіемъ Be и Li. Литій опредѣлялся изъ отдѣльной навѣски минерала, обработанной по способу Смита прокаливаніемъ съ смѣсью CaCO_3 и NH_4Cl . Послѣ стадіи полученія суммы хлористыхъ щелочей для отдѣленія и опредѣленія литія я воспользовался методомъ Карно ³⁾.

Отдѣленіе Li, въ видѣ фтористой соли, предполагаетъ обыкновенно переведеніе Li изъ силиката въ хлоридъ. По указаннымъ ниже соображеніямъ переведеніе это было сдѣлано по способу Смита; въ дальнѣйшемъ ходѣ анализа изъ суммы хлоридовъ Cs, Na и Li, литій былъ выдѣленъ фтористымъ аммоніемъ въ видѣ фтористой соли, а фтористая соль переведена въ сѣрнокислую. Взвѣшивался Li_2SO_4 . Въ виду значительной сравнительно растворимости LiF даже въ крѣпкомъ NH_3 необходимо вводить указанную Карно поправку на растворимость фтористой соли.

1) Спорницкій ложокъ въ 2—2,5 верстахъ на ю.-з. отъ дер. Липовой.

2) Труды Геологич. Музея. Т. II, вып. 5.

3) A. Carnot. Zeitschr. f. an. Ch. 29, 333. Bull. de la Soc. Chim. de Paris. 3 Ser. 1, 280.

Для предварительнаго переведенія Li въ растворъ, способъ Смита не можетъ быть замѣненъ разложеніемъ силиката смѣсью H_2SO_4 и HF , такъ какъ получающіяся сѣрнокислыя соли мало удобны для дальнѣйшаго переведенія ихъ въ хлористыя, а затѣмъ во фтористыя, самое же переведеніе для даннаго случая едва-ли можетъ считаться правильнымъ, такъ какъ оно сопряжено съ неточностями дальнѣйшихъ опредѣленій и вотъ почему: переведеніе хлористымъ баріемъ неточно, такъ какъ часть литія остается въ осадкѣ съ сѣрнокислымъ баріемъ; переведеніе сплавленіемъ съ борнымъ ангидридомъ и дальнѣйшей отгонкой борнометилового эфира непримѣнимо, такъ какъ уже самое сплавленіе требуетъ относительно высокой температуры, что можетъ повлечь значительную потерю хлористыхъ солей, и, наконецъ, способъ переведенія сульфатовъ — осажденіемъ сѣрной кислоты свинцовыми солями едва-ли можетъ быть особо рекомендованъ, ввиду послѣдующаго осажденія свинца H_2S , причемъ часть солей обыкновенно переходитъ опять въ сульфаты.

Фильтратъ послѣ отдѣленія LiF и удаленія избытка NH_3 и NH_4F могъ бы служить для послѣдующаго опредѣленія Cs и Na , но при опредѣленіи Cs я, отчасти для ускоренія хода анализа, бралъ особую навѣску.

Нѣкоторое видоизмѣненіе способа разложенія силиката съ плавиковою кислотой, именно: въ присутствіи не сѣрной кислоты, а въ присутствіи азотной кислоты является удобнымъ для опредѣленія Cs ; что-же касается примѣнимости его для одновременнаго опредѣленія литія, то слѣдуетъ имѣть въ виду, что, во-первыхъ, при послѣдующихъ осажденіяхъ NH_3 возможно выпаденіе LiF съ гидратами группы Al , а во-вторыхъ, какъ показали недавнія наблюденія *Henrichsen*'а ¹⁾, слѣдуетъ имѣть въ виду неполноту осажденія NH_3 фтористыхъ солей Al и Be ; ввиду этого такое разложеніе для послѣдующаго опредѣленія Li нельзя назвать правильнымъ.

1) E. Willy Henrichsen. Z. f. Anorg. Ch. B. 58. S. 63.

Фтористый литій легко растворяется въ HNO_3 ; это свойство фтористой соли литія удобно использовать при обработкѣ литіевыхъ силикатовъ смѣсью плавиковой и азотной кислотъ, такъ какъ образующійся фтористый литій не облакаетъ разлагающихся зернышекъ силиката слоемъ фтористой соли.

Этимъ методомъ разложенія я и воспользовался при опредѣленіи Cs; въ дальнѣйшемъ ходѣ анализа Cs былъ осажденъ въ видѣ хлороплатината, который былъ разложенъ муравьино-кислымъ аммоніемъ. Взвѣшивалась металлическая платина. Въсъ платины давалъ непосредственно количество Cs_2O , такъ какъ предварительный спектральный анализъ показалъ, что ни калія, ни Rb въ суммѣ солей щелочныхъ металловъ не имѣется.

Бериллій былъ опредѣленъ разложеніемъ берилліата и алюмината калія кипяченіемъ. При предварительномъ ходѣ анализа, до стадіи выдѣленія суммы гидратовъ бериллія и алюминія, слѣдуетъ не упускать изъ виду растворимость гидрата бериллія въ присутствіи фтористаго аммонія и аммонійныхъ солей вообще; что-же касается самой стадіи разложенія суммы берилліата и алюмината, то можетъ быть не лишне будетъ еще разъ подчеркнуть, что въ слишкомъ щелочныхъ растворахъ часть Be остается не осажденной, а изъ слишкомъ разбавленныхъ вмѣстѣ съ $\text{Be}(\text{OH})_2$ осаждается и $\text{Al}_2(\text{OH})_6$; отсюда слѣдуетъ, что лучше осажденіе вести въ слабо щелочномъ растворѣ и повторить раздѣленіе, кромѣ перваго осажденія, еще раза два. КОН къ раствору солей бериллія и алюминія слѣдуетъ прибавлять не болѣе, чѣмъ нужно для образованія берилліатовъ, что не трудно опредѣлить приливая КОН по каплямъ. Несравненно удобнѣе и точнѣе отдѣлять Al отъ Be экстрагированіемъ хлористыхъ солей смѣсью водной и эфирной HCl ¹⁾.

Къ данному анализу пробовалъ я примѣнить методъ раздѣленія гидратовъ бериллія и алюминія при помощи этиламина ²⁾, но результаты раздѣленій, произведенныхъ неоднократно, не совпадали. Къ разсмотрѣнію этой реакціи и причинъ неудачныхъ раз-

1) Havens, F. Zeitschr. f. anorg. Ch., XVIII (1898), 147 стр.

2) Carl Renz, Ber. d. d. Ch. Geselsch. 1903, 2753—54.

дѣлений я еще вернусь въ слѣдующемъ описаніи метода анализа другого цезіеваго берилла (изъ Забайкалья), а пока отмѣчаю только самый фактъ.

Вода была опредѣлена прямымъ путемъ, т. е. прокаливаніемъ минерала въ тугоплавной трубкѣ и поглощеніемъ паровъ змѣвикомъ, заключавшимъ крѣпкую сѣрную кислоту.

Удѣльный вѣсъ былъ опредѣленъ пикнометромъ и далъ очень близкія числа.

Навѣски.	t.	Уд. вѣсъ.
6.7988	$13\frac{3}{4}^{\circ}$ C.	2.766
3.4596	$13\frac{3}{4}^{\circ}$ C.	2.764

Можетъ быть не лишне будетъ отмѣтить, что на истираніе минерала слѣдуетъ обратить особое вниманіе во избѣжаніе повторнаго сплавленія, а самое сплавленіе съ содой вести лучше дольше и при возможно высокой температурѣ, такъ какъ минералъ разлагается не особенно легко.

Отмѣчу еще, что при сильномъ прокалываніи порошка минерала въ платиновомъ тиглѣ такъ, чтобы крышка его оставалась сравнительно не особенно нагрѣтой, на ней получается очень замѣтный налетъ, который легко растворяется въ подкисленной водѣ и даетъ рѣзкіе спектры Cs, Li и Na.

Результаты анализа.

				Среднее.
SiO ₂	—	62.84%	—	62.84%
Al ₂ O ₃	}	29.96	11.45	29.65
BeO				
H ₂ O	—	1.92	—	1.92
Cs ₂ O	—	—	3.10	3.10
Li ₂ O	1.39	—	—	1.39
Na ₂ O	сл.	—	—	сл.
CaO	—	0.24	—	0.24
MgO	—	0.04	—	0.04
FeO	—	сл.	сл.	сл.
				<hr/> 99.32

Лабораторія
Геологическаго Музея
Академіи Наукъ.