

А. С. Гинзберг и Х. С. Ниегосян

Об изменениях в аллофаноидных глинах при нагревании

(Представлено академиком А. Е. Ферсманом в заседании Отделения Физико-Математических Наук 20 февраля 1929 года)

Продолжая свои работы в области изучения изменений, происходящих в глинах при их обжиге, имеющих не только глубокий теоретический интерес, но и существенное значение для огнеупорных материалов и керамической промышленности, мы остановили свое внимание на ряде водных алюмосиликатов, хотя и являющихся более редкими компонентами глин, чем каолинит, но, тем не менее, могущих играть существенную роль при их термической обработке.

Согласно с Н. Stremme водные алюмосиликаты глин можно разбить на две группы: 1) аллофаноиды, сравнительно легко разлагаемые соляной кислотой, куда относятся аллофан, галлуазит, коллирит и др., и 2) неразлагаемые соляной кислотой, как например, каолинит.¹

Задачей настоящего исследования являются минералы первой группы, т. е. аллофаноиды. Материалом для работ послужили сборы, произведенные летом 1926 г. в окрестностях с. Потехина Хакасского округа Енисейской губернии А. С. Гинзбергом, имевшим возможность ознакомиться с этим месторождением, благодаря любезному предложению проф. Я. С. Эдельштейна и материальной поддержке Геологического комитета, которым и выражается глубокая благодарность.

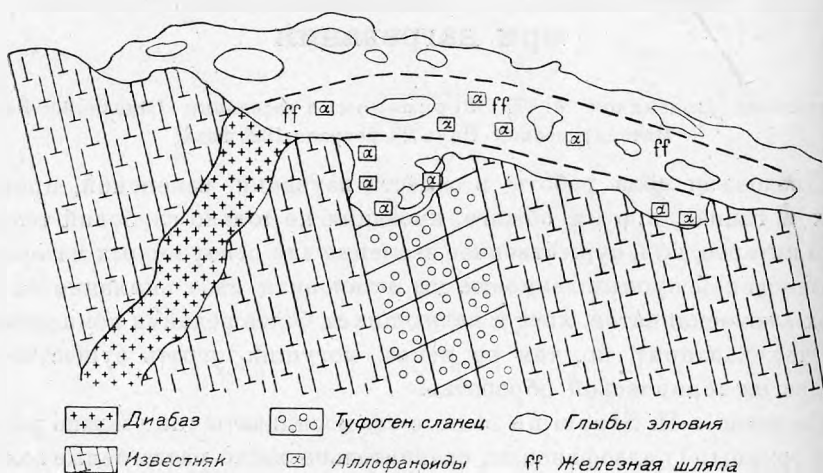
Первые сведения об этом месторождении мы встречаем в работе проф. С. М. Курбатова,² где им приводится анализ и дается описание найденного в 1919 г. голубого прозрачного стекловатого минерала, принимаемого за аллофан.

¹ Н. Stremme. Wasserhaltige Aluminiumsilicate. Handb. d. Mineralchemie, 1917, 2, Abt. 2, 33, 35.

² С. М. Курбатов. Новое месторождение соединений урана и ванадия в Минусинском уезде Енисейской губернии. ИАН, 1925, № 9—11, 315.

Летом 1925 г. Г. А. Билибиным, сотрудником геологического отряда проф. Я. С. Эдельштейна, работавшего в Хакасском округе, были более подробно изучены многочисленные аллофаноподобные минералы окрестностей с. Потехина в так называемом Лоценковом логу и на горе Ключевой, причем, в связи с радиоактивностью некоторых образцов, в целях разведки были заложены шурфы. Работы по шурфованию продолжались и в следующем 1926 г., когда и был собран материал, послуживший для данного исследования.

Найденные здесь аллофанолы крайне разнообразны как по внешнему виду, так и по окраске, варьируя от совершенно бесцветных, стекло-



Фиг. 1. Залегание аллофановидных глин, гора Ключевая близ с. Потехина Хакасского округа.

ватых образований через разности голубые, зеленые, фиолетовые, бурые до совершенно черных; макроскопически лишены кристалличности.

Одной из наиболее интересных проблем является вопрос о происхождении этих своеобразных водных алюмосиликатов. С. М. Курбатов в вышецитированной работе склоняется к представлению о гидротермальном их образовании за счет воздействия прорвавшейся в известняки изверженной породы, в данном случае, диабаз.¹

Детальное изучение условий залегания аллофанов наводит однако на мысль, что гипергенетическое их образование является более вероятным. Сообразно разрезу у горы Ключевой (фиг. 1), мы имеем внизу известняки, согласно переслаивающиеся с туфогеновым сланцем; известняки прорываются диабазом. Сверху идет железная шляпа и глыбовый элювий.

¹ С. М. Курбатов, там же, 321.

Аллофан встречается гнездами в железной шляпе, а также на верхней границе элювия, как бы облекая коренные известняки. Материалом для железной шляпы, вероятнее всего, послужил туфогеновый сланец, аллофаны же могли возникнуть за счет тех же сланцев или из самих известняков. Приблизительно таковы же условия нахождения аллофанов и во втором месторождении, в Лощенковом Логу, где была заложена шахта глубиной в 8—10 м, не вышедшая еще из пределов железной шляпы; но и здесь внизу были найдены желтый и светлобурый стекловатый аллофан.

Приуроченность аллофанов к железной шляпе и элювию, их крайняя непрочность и легкость превращения в алюмогидрокальцит, процесс, подробно изученный и описанный Г. А. Билибиным,¹ говорят против гидротермального способа их образования. Для окончательного решения вопроса представлялось весьма желательным подвергнуть эти своеобразные гидроалюмосиликаты физико-химическому, особенно термическому исследованию, что и представляет основную задачу нашей работы.

Для испытания было взято 5 различных образцов, отличающихся цветом и внешним видом, а именно разности: голубая, белая, зеленая, оранжевая и черная. Химический их анализ, произведенный Х. С. Никогосяном, дает следующие результаты:

Таблица 1

I. Голубая разность (Blaue Varietät).

	Пересчет на 100% ²	Эквивалентные количества	Молекулярные отношения
SiO ₂ = 41.14%	41.63%	0.659	1.93
Al ₂ O ₃ = 35.60	36.03	0.353	} 0.358
Fe ₂ O ₃ = 0.81	0.82	0.005	
CaO = 0.28	—	—	
< 110° H ₂ O = 8.15	8.26	0.459	1.28
> 110° H ₂ O = 13.33	13.26	0.736	2.06
	21.48	21.52	1.195
			3.34
99.31%	100.00%		

¹ Г. А. Билибин. Алюмогидрокальцит — новый минерал. З. Мин. Общ., 1926, 55, вып. 2, 243.

² При пересчете на 100% щелочи не принимались во внимание. Считая, что CaO входит в состав CaCO₃, соответствующая величина и эквивалентное количество CO₂, вычитаемое из потери при прокаливании, отбрасывались.

Округляя цифры молекулярных соотношений до целых чисел и выделяя воду, освобождающуюся при прокаливании, написав ее спереди, получаем следующую приближенную формулу:



Таблица 2

II. Белая разность (Weisse Varietät).

	Пересчет на 100% ¹	Эквивалентные количества	Молекулярные отношения
SiO ₂ = 39.17%	40.02%	0.663	1.93
Al ₂ O ₃ = 34.37	35.12	0.344	0.350
Fe ₂ O ₃ = 0.87	0.88	0.006	
CaO = 0.70	—	—	
< 110° H ₂ O = 11.42	11.67 } 23.98	0.648	1.88
> 110° H ₂ O = 12.60			
			3.87
99.13%	100.00%		

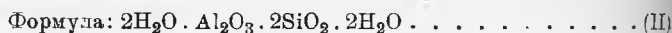
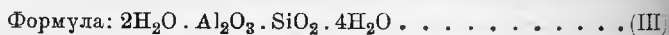


Таблица 3

III. Зеленая разность (Grüne Varietät)

	Пересчет на 100% ¹	Эквивалентные количества	Молекулярные отношения
SiO ₂ = 24.63%	25.74%	0.426	1.21
Al ₂ O ₃ = 34.04	35.58	0.348	0.353
Fe ₂ O ₃ = 0.78	0.82	0.005	
CaO = 2.57	—	—	
< 110° H ₂ O = 25.63	26.79 } 37.86	1.487	4.21
> 110° H ₂ O = 12.61			
			5.95
100.26%	100.00%		



¹ См. прим. 2 на стр. 223.

Таблица 4

IV. Оранжевая разность (Orangefarbene Varietät)

	Пересчет на 100% ¹	Эквивалентные количества	Моле- кулярные отношения
SiO ₂ = 37.01%	37.73%	0.624	1.61
Al ₂ O ₃ = 36.89	37.61	0.368	} 0.388
Fe ₂ O ₃ = 3.14	3.20	0.020	
CaO = 0.69	—	—	
< 110° H ₂ O = 8.96	} 21.58	} 21.46	} 1.31
> 110° H ₂ O = 12.62			
	12.32	0.684	1.76
			} 3.07
99.31%	100.00%		

Формула: 7H₂O . 4Al₂O₃ . 6SiO₂ . 5H₂O (IV)

Таблица 5

V. Черная разность (Schwarze Varietät)

	Пересчет на 100% ¹	Эквивалентные количества	Моле- кулярные отношения
SiO ₂ = 24.10%	25.84%	0.428	1.13
Al ₂ O ₃ = 36.00	38.61	0.378	} 0.380
Fe ₂ O ₃ = 0.23	0.24	0.002	
CaO = 3.17	—	—	
MgO = 0.32	—	—	
K ₂ O = 0.64	—	—	
Na ₂ O = 0.57	—	—	
< 110° H ₂ O = 23.32	} 35.41	} 35.31	} 3.68
> 110° H ₂ O = 12.09			
	10.30	0.576	1.52
			} 5.2
100.44%	100.00%		

Формула: 3H₂O . 2Al₂O₃ . 2SiO₂ . 7H₂O (V)

¹ См. прим. 2 на стр. 223.

Изучая данные анализа и рассматривая полученные формулы, мы видим, что наши минералы не являются однотипными. По содержанию глинозема, кремнезема и высокотемпературной воды близко стоят голубая и белая разности; отличие сказывается только в количестве воды ниже 110° . Второй тип образуют зеленая и черная разности, в коих наблюдается небольшое расхождение в содержании воды. Несколько особняком стоит оранжевая разность; по отношению глинозема к кремнезему она занимает промежуточное положение, именно у первого типа (I и II) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=1:2$; второй тип (III и V) характеризуется отношением $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=1:1$; наконец, в разности IV мы имеем $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=1:1.5$.

Сравнивая результаты анализов с соответствующими данными для различных гидроалюмосиликатов, приведенными в статье С. Dölter о минералах глин,¹ мы видим, что первый тип — голубая и белая разности ближе всего подходят к галлуазиту (I. c., pp. 135—136, №№ 4, 9, 18, 19, 25, 27; p. 135, № 3; p. 40, № 25). Наиболее близко составу голубой разности отвечает анализ галлуазита из Horse Cave, приведенный в статье Van der Meulen,² именно: $\text{SiO}_2=41.69$; $\text{Al}_2\text{O}_3=35.88$; $\text{Fe}_2\text{O}_3=0.37$; $\text{CaO}=0.06$; $< \text{H}_2\text{O}=7.97$; $> \text{H}_2\text{O}=14.01$.

Белой разности, впрочем, еще точнее соответствует анализ, приведенный у С. Dölter (ibid., p. 141) для редкого минерала, ньютонита, формула которого будет $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, при теоретическом составе: $\text{SiO}_2=40.95$; $\text{Al}_2\text{O}_3=34.64$; $\text{H}_2\text{O}=24.41$, тогда как галлуазит имеет формулу: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, что отвечает содержанию $\text{SiO}_2=43.61$; $\text{Al}_2\text{O}_3=36.89$; $\text{H}_2\text{O}=19.49$.

Второй тип — зеленая и черная разности, согласно тем же данным С. Dölter (ibid., p. 137, №№ 2 и 4) довольно близко совпадают с анализами аллофана, для которого при формуле $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ теоретически мы должны иметь: $\text{SiO}_2=23.91$; $\text{Al}_2\text{O}_3=40.46$; $\text{H}_2\text{O}=35.63$.

Что же касается оранжевой разности, то отнести ее к какому-либо определенному виду не удастся; согласно данным С. Dölter наиболее близким является анализ № 2 (ibid., p. 135), относимый к галлуазиту, хотя самим же Dölter подчеркивается, что материал вряд ли был однородный.

Весьма вероятно, что и в нашем случае с оранжевой разностью мы тоже имеем дело не с одним каким-либо определенным гидроалюмосиликатом, а со смесью их, на что указывает отношение $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=1:1.5$, тогда как, согласно с теоретическими представлениями акад. Вернадского о симметричном кольцевом строении алюмосиликатов, на одну частицу Al_2O_3 должно приходиться четное количество молекул кремнезема. Правда, известен ряд водных алюмосиликатов, к которым это поло-

¹ С. Dölter. Analysenzusammenstellung der Tonmineralien. Handb. d. Mineralchemie, 1917, 2, Abt. 2, 120.

² Am. J. Sci., 1917, 43, № 254, 141.

жение неприменимо, как например, самоит, недавно описанный ионит,¹ $5\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$; впрочем, по более поздним указаниям, ионит может быть идентифицирован с анокситом, для которого С. Ross и W. F. Foshag дают формулу $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, вместо установленной Dittler и Hibbsch, $8\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$.²

К этой же группе принадлежит и недавно открытый минерал, кохит,³ по формуле $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ почти тождественный с нашей оранжевой разновидью, эмпирический состав которой отвечает $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Однако, кристаллографические особенности кохита (принадлежит к кубической системе), а, главное, физические свойства его отличаются от нашего минерала, давая резкий эндотермический эффект при 800° и не обнаруживая никаких остановок в более низких пределах, тогда как наш оранжевый минерал (табл. 6) обнаруживает 3 излома ниже 800° , четвертая же остановка при 886° отвечает экзотермической реакции. Кроме того, кривая обезвоживания для кохита дает основную потерю конституционной воды около $650\text{--}700^\circ$, значительно выше, чем даже у каолинита, между тем как соответствующие данные для исследуемых нами гидроалюмосиликатов указывают на существенную дегидратацию ниже 200° .

Однако, минералы эти сравнительно редки и индивидуальность их вряд ли может считаться вполне установленной. Кроме того, исключительно высокое содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3.14$ подтверждает неоднородный характер нашего минерала.

Чтобы сравнить результаты анализов и определить характер каждого минерала, можно воспользоваться диаграммой, предложенной для водных алюмосиликатов E. Wherry.⁴ Для проектирования он пользуется равнобедренным прямоугольным треугольником; по катетам от вершины прямого угла откладывается процентное содержание Al_2O_3 и SiO_2 , причем 100% этих компонентов соответствует вершинам острых углов. Третий компонент, вода, откладывается по биссектрисе прямого угла, причем 100% соответствует нулевой точке предыдущих компонентов, 0% лежит на пересечении биссектрисы с гипотенузой. Достаточно найти точку пересечения двух компонентов по прямоугольным координатам, параллельно катетам, и опустить из нее перпендикуляр на биссектрису, чтобы получить соответствующее количество третьего компонента.

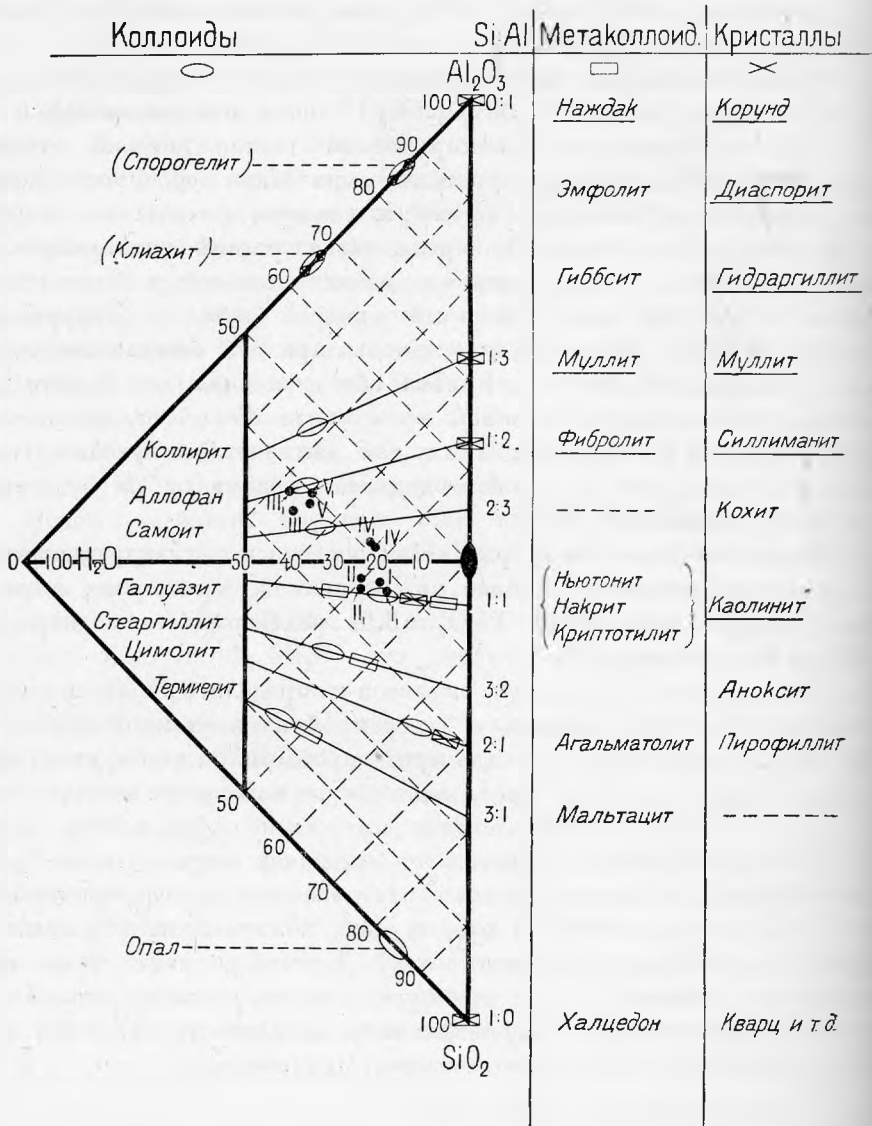
¹ V. T. Allen. *Am. Min.*, 1927, 12, 78.

² V. T. Allen. *Anauxite from the Jone Formation in California. Am. Min.*, 1928, 13, 145. — C. S. Ross and W. F. Foshag. *Ibid.*, 153.

³ Shukusuké Kôzu Kunikatsu Seto and Kameki Kinoshita. *A new mineral Kôchite. Sci. Reports Tôhoku Univ.* 3 ser., 1924, 2, № 1—2, pp. 1—7. Shukusuké Kôzu and Shô-ichi-rô Saiki. *Further studies on Kôchite. Ibid.*, pp. 9—22.

⁴ E. Wherry. *A Tabulation of the Aluminium Silicate Minerals. Am. Min.*, 1925, 10, № 6, 140.

Пользуясь такой проекцией, Е. Wherry изобразил на диаграмме состав известных и вполне установленных крайне разнообразных водных



Фиг. 2. Диаграмма состава гидроалюмосиликатов.

алюмосиликатов, отмечая особыми значками кристаллическое, коллоидальное и метаколлоидальное состояние в соответствующих минералах.

На построенную таким образом диаграмму (фиг. 2) мы и нанесли результаты приведенных выше анализов, обозначив соответствующие точки римскими цифрами, причем содержание SiO_2 , Al_2O_3 и H_2O бралось непосредственно из результатов анализа после пересчета на 100% (см. выше); со значком „прим“ указаны соответствующие значения, полученные пересчетом из вычисленных выше приближенных формул. Смещение точек на диаграмме получилось весьма незначительное.

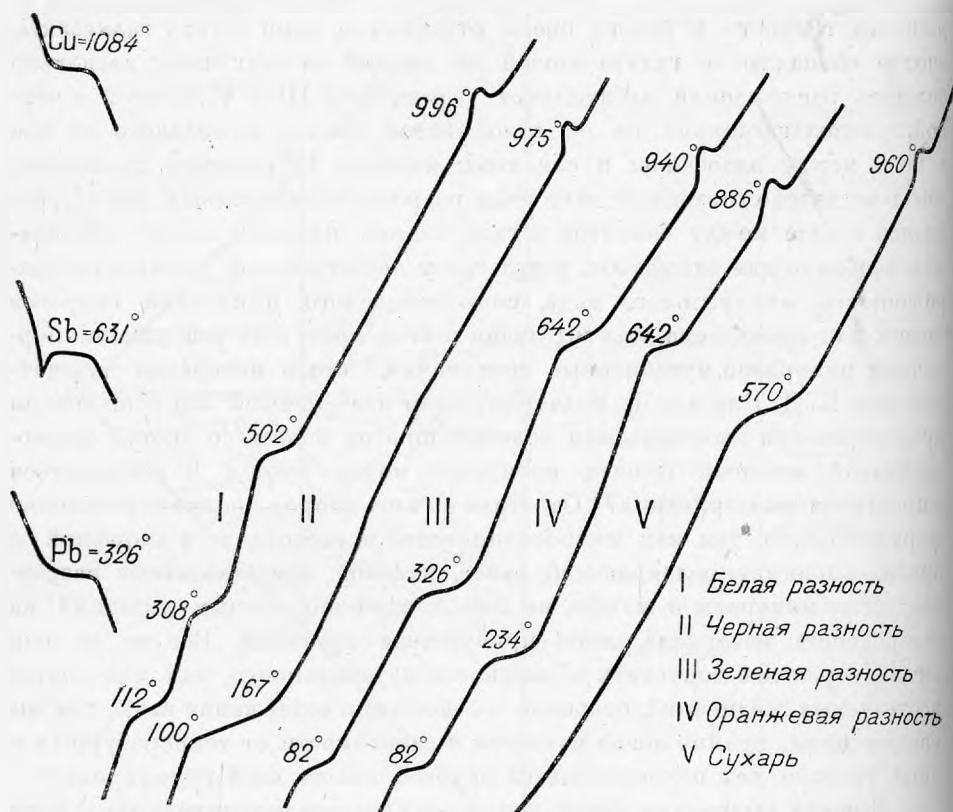
Изучая положение нанесенных пяти точек, мы видим, что I и II разности голубого и белого цвета, отнесенные нами к типу галлуазита, вполне совпадают с галлуазитовой же линией на диаграмме; несколько большее расхождение наблюдается у разностей III и V, зеленой и черной, располагающихся не на аллофановой линии, а недалеко от нее в поле между аллофаном и самоитом; наконец, IV разность, оранжевая довольно далеко отстоит от типичных гидроалюмосиликатных линий, находясь в поле между самоитом и галлуазитом. Является ли это отклонение, особенно для аллофанов, результатом недостаточной индивидуализированности минерального вида, сопровождаемого примесями гидратов железа или кремнезема, или мы имеем в этих продуктах разрушения первичных минералов мутабильные соединения,¹ столь интересно намеченные еще К. Д. Глинкой, подчеркнувшим постепенный ход отщепления кремнезема при выветривании полевых шпатов вплоть до чистой алюмокремневой кислоты, причем кремнезем может иногда и сохраняться в продуктах выветривания?² Ответить на этот вопрос вполне определенно затруднительно, так как микроскопическое исследование в аморфной и крайне слабо двупреломляющей массе, каковой представляются названные выше минералы в шлифе, не дает достаточно точных указаний на однородность материала, либо присутствие примесей. Все же, на наш взгляд, вероятнее допустить возможность мутабильности, так как состав исследуемых соединений, особенно в отношении содержания воды, как мы увидим ниже, крайне легко меняется в зависимости от температурных и иных условий, чем подчеркивается неустойчивость всей группировки.

В целях выяснения конституции этих гидроалюмосиликатов и роли воды в них, мы применили метод термического анализа, получив кривые нагревания при помощи саморегистрирующего пирометра Н. С. Курнакова. Вместе с тем, эти кривые могут дать некоторые указания и на те процессы, которые совершаются в различных температурных интервалах у аллофановидов, что должно представлять интерес и для чисто практических вопросов керамической промышленности.

¹ А. Е. Ферсман. Соединения переменного состава в земной коре. Сб. в честь 25-летия н. деят. В. И. Вернадского, М. 1913.

² К. Д. Глинка. Исследование в области процессов выветривания. Т. СПб. Общ. ест., отд. геол. и мин., 1906, 34, вып. 5, 69.

Для опытов бралась навеска в 50.0 г тщательно отобранного и размельченного в порошок вещества, медленно нагреваемого в печи Гергуса; для сравнения наносилась и кривая нагрева самой печи. К сожалению, некоторые записи не удалось, пришлось опыты повторить, причем для голубой разности не хватило вещества, отчего соответствующей кривой нет. Как видно на фиг. 3, представляющей термические кривые нагрева,



Фиг. 3.

наиболее характерной особенностью является присутствие повсюду при температуре около 900—1000° скачка, указывающего на экзотермическую реакцию, вполне аналогично тому, что наблюдается у каолинита, что же касается нижних, эндотермических, остановок, то их положение и количество на разных кривых иное. Для сравнения на нижеприведенной таблице 6 даны температуры остановок как исследованных нами образцов, так и соответствующие величины, полученные рядом других авторов.

К сожалению, аналогию приходится проводить, основываясь на минералогическом названии, тогда как в химическом отношении наблюдаются сильные колебания, чем, вероятно, и обуславливается заметное расхождение в температурных указаниях.

Т а б л и ц а 6

Температура остановок аллофаноидов

	Эндотермическая реакция			Экзотермическая реакция
Ньютонит. Белая разность (II)	112°	308°	502°	996
Галлуазит Le Chatelier ¹	150—200		700	1000
Галлуазит Cobb ²	50—130		490—560	860—930
Галлуазит („Аллофан“) Курнакова и Черных ³	170—240			
Аллофан. Черная разность (V)	100—167			975
Аллофан Le Chatelier ¹	150—220			1000
Аллофан Самойлова ⁴	100—200			970
Аллофан. Зеленая разность (III)	82	326	642	940
Аллофан. Cobb ²	50—140	270—350	860—905	950—970
Оранжевая разность (IV)	82	234	642	886

Из этой таблицы мы видим, что среди аллофаноидов есть группа с 4 остановками типа ньютонита, с 3 остановками типа галлуазита и

¹ Le Chatelier. De l'action de la chaleur sur les argiles. C. R., 1887, 104, 1443. См. также Н. Stremme, l. c., p.45.

² H. S. Houldsworth and J. W. Cobb. The behaviour of fire-clays on heating. Trans. Ceram. Soc., 1923, 22, 111.

³ Н. С. Курнаков и В. В. Черных. Физико-химическое исследование некоторых водных силикатов окиси железа и алюминия. З. Мин. О., 1923, 57, вып. 1, стр. 61. Исследованный авторами минерал из коллекции Горного музея № 909/2 под названием аллофан, согласно приведенному ими анализу № VIII стоит ближе к галлуазиту, чем к аллофану, для которого теоретическое содержание SiO₂ около 24%, тогда как у галлуазита 43.60, а у исследованного минерала 36.31% (стр. 63). На этом основании минерал помещен в нашей таблице вместе с галлуазитом. Термическая запись велась только до 350°.

⁴ Я. В. Самойлов. О химическом строении каолина. ИАН, 1914, 791.

с 2 — типа аллофана; при множественности остановок возможно предположить также наличие механической смеси разных минералов.

Продолжая дальше изучение таблицы, мы видим у всех кривых наличие экзотермической реакции около $900-1000^{\circ}$; о полной аналогии с каолиновой остановкой была речь выше. Равным образом, на всех кривых представлена нижняя остановка около $100-200^{\circ}$, типично аллофановидная, так как у каолинита она не наблюдается. На кривых галлуазитового, ньютонитового и смешанного типов мы имеем остановку, правда, заметно колеблющуюся для разных образцов, в среднем около 600° , что очень напоминает обычную эндотермическую остановку у каолинита; если принять во внимание, что и по составу, особенно в отношении $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2$, между каолином, галлуазитом и ньютонитом существует большое сходство, то указанная аналогия становится еще яснее. Главнейшее различие в конституции этих соединений, очевидно, связано с наличием воды, выделяющейся при низких температурах, чем и обусловлены нижние остановки. Наконец, на кривых ньютонита и смешанного ряда наблюдается четвертая остановка, около 300° , характер которой пока еще не вполне ясен. Принимая во внимание, что в наших аллофаноидах, судя по шлифам, можно наблюдать вторичные образования в виде сферолитов, описанных Билибиным под названием алюмогидрокальцита, возможно некоторые остановки приписать разложению этого минерала.

Исходя из соображений, что, в связи с явлениями перегревания, в зависимости от скорости процесса, адсорбции и т. п. термические кривые не дают вполне точных результатов, мы поставили опыты по обезвоживанию.

Метод этот детально был разработан в последнее время Г. Г. Уразовым,¹ а затем сотрудниками проф. G. Linck;² последними указывается возможность по величине потери воды при постоянной температуре около 430° , судить об отношении между кристаллическим каолином и аморфными компонентами в глинах, так как для них характерно непрерывное выделение воды, тогда как выделяющаяся при постоянной температуре вода рассматривается как конституционная. В связи с этим чистые каолиниты на кривой обезвоживания характеризуются наличием значительного излома, тогда как у других гидроалюмосиликатов в роде монтмориллонита, сукновальной глины, сильно загрязненной кембрийской глины из Прибалтики и пр., кривые имеют более или менее плавный ход.

¹ Г. Г. Уразов и Н. И. Влодавец. Физико-химическое исследование Боровичских огнеупорных глин. И. Геол. ком., 1926, 45, № 7, 821 и И. Инст. Ф.-Х. анал. 1927, 3, 725.

² G. Calsow. Über das Verhältniss zwischen Kaolinen und Tonen. Chemie d. Erde, 1926, 2, H. 4, 415—441. — H. Boege. Über den Kaolingehalt von Tonen. Ibid., 1927, 3, H. 2, 341—369. — G. Linck. Über den mineralogischen Bestand der Tone. Ibid., 370—374.

В наших опытах навеска в электрической печи при непрерывном токе сухого воздуха выдерживалась при определенной температуре, контролируемой терморегулятором, до постоянного веса. Опыт заканчивался, когда при повторных взвешиваниях не наблюдалось больше никакой потери в весе. Результаты наблюдений сведены в таблицу 7, на основании которой вычерчена диаграмма обезвоживания (фиг. 4). Материалом служили разности белая, зеленая и черная.

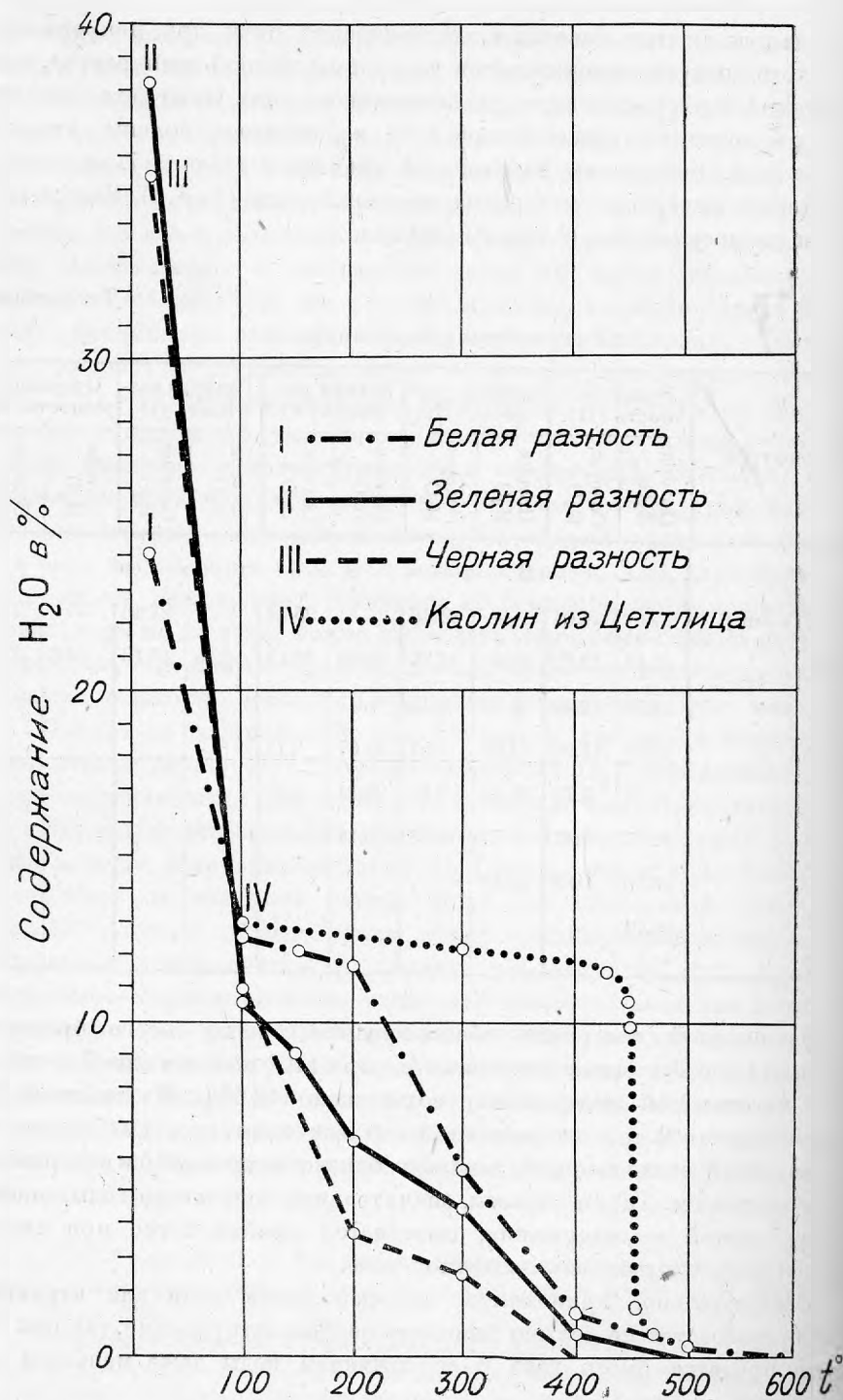
Таблица 7

Результаты обезвоживания

Температура	Белая разность (II)		Зеленая разность (III)		Черная разность (V)		Голубая разность (I)		Оранжевая разность (IV)	
	Потеря H ₂ O	Содерж. H ₂ O	Потеря H ₂ O	Содерж. H ₂ O	Потеря H ₂ O	Содерж. H ₂ O	Потеря H ₂ O	Содерж. H ₂ O	Потеря H ₂ O	Содерж. H ₂ O
	П р о ц е н т ы									
15° (комн.)	—	24.04	—	38.43	—	35.44	—	21.48	—	21.58
110	11.42	12.62	25.63	12.80	23.32	12.12	8.15	13.13	8.96	12.62
150	11.56	12.48	29.33	9.10	—	—				
200	12.08	11.96	31.86	7.57	31.67	3.77				
300	18.32	5.72	35.10	3.33	32.94	2.50				
400	22.57	1.47	37.70	0.73	35.44	—				
500	23.66	0.38	38.43	—						
600	24.04	—								

На сводной диаграмме обезвоживания прежде всего бросается в глаза, что все 3 кривых пересекаются при 110° почти в одной и той же точке, отвечающей содержанию воды около 12.5%. Из таблицы 7-й видно, что и для 2 других разностей остаток воды при 110° совпадает с приведенной выше цифрой, довольно близко подходящей к содержанию воды в каолините. Таким образом, значительное количество воды, иногда до двух третей ее содержания, выделяется крайне легко при низких температурах, уподобляясь цеолитной воде.

Следовательно, применение аллофаноидных глин для керамического производства не должно вызывать особых затруднений, так как при обжиге придется иметь дело с содержанием воды даже меньшим, чем у каолинита.



Фиг. 4. Диаграмма обезвоживания.

Несмотря, однако, на сходство с каолинитом в смысле содержания воды при 110° , дальнейший ход процесса обезвоживания показывает, что аллофаноидные глины существенно отличаются от каолиновых глин; для сравнения на диаграмме проведена кривая обезвоживания каолина из Zettlitz, согласно данным G. Calsow.

На этой кривой мы видим, что главная масса „конституционной“ воды выделяется при постоянной температуре в интервале между 400 — 450° , чем и обусловлен значительный вертикальный участок на самой кривой. Между тем, на наших кривых, особенно отвечающих типу аллофана (черная и зеленая разности) потеря воды до самого конца совершается более или менее постепенно, чем и обусловлен почти плавный вид соответствующих кривых. Что же касается кривой обезвоживания галлуазитового (ньютонитового) типа для белой разности, то, напоминая скорее аллофаноидные глины, она все же отличается от предыдущих тем, что на интервале между 100° и 200° не обнаруживает никакой реакции, после же 200° остаточная вода продолжает выделяться вполне постепенно до полной потери ее при 600° , — выше, чем для каолинита.

Сравнивая кривые обезвоживания с кривыми нагревания как для чистого каолинита, так и для аллофаноидных глин с отношением $Al_2O_3:SiO_2 = 1:2$ (галлуазит, ньютонит), мы видим, что, несмотря на различный характер и способ выделения воды, термические эффекты эндо- и экзотермического характера намечаются приблизительно в тех же температурных интервалах, около 600 и 1000° , что косвенно подтверждает высказанное нами¹ положение об образовании при указанных условиях метакаолинита $Al_2Si_2O_7$ и его последующего распада. Что же касается настоящего аллофана (черная разность), то, хотя по характеру обезвоживания он вполне соответствует остальным аллофаноидным глинам, но на кривой нагревания имеется только верхняя экзотермическая реакция, вероятно, связанная с распадом Al_2SiO_5 , или его превращением в муллит.

В целях более полного изучения свойств исследуемых гидроалюмосиликатов, мы поставили ряд опытов химического характера, вполне оправдавших себя в нашей предшествующей работе о каолините. Интересно подчеркнуть плодотворность этого метода, давшего весьма убедительные результаты для понимания процессов, совершающихся в каолините при нагревании: в недавно появившейся работе, K. A. Vesterberg² пришел к тем же результатам, что и мы, именно, между 500° и 800° совершается не распад на свободные SiO_2 и Al_2O_3 , а образуется силикат $Al_2Si_2O_7$.³

¹ А. С. Гинзберг, X. С. Никогосян и А. В. Читаев. Об изменениях каолинита при нагревании. Т. Инст. прикл. мин., 1926, вып. 22.

² K. Alb. Vesterberg. Om Kaolin och dess termiska förändringar. Ark. f. Kemi. Min. och Geol., 1926, 9, H. 3, № 14, 1—26.

³ K. Alb. Vesterberg. Ibid., 12.

Как упоминалось уже выше, все глинистые гидроалюмосиликаты, согласно Stremme, разбиваются на аллофаноидную группу, разлагаемую соляной кислотой, и на каолиновую группу, стойкую по отношению к этому реагенту. С этой точки зрения интересно было испытать характер разлагаемости ньютонита, белой разности (II), за исключением значительного содержания низкотемпературной воды, весьма схожей по физико-химическим данным с каолинитом. Для сравнения приведены некоторые испытания и с аллофаном, черная разность (V). Навеска бралась около 1 г и подвергалась воздействию 100 куб. см реактива. Результаты сведены на таблице 8.

Таблица 8

Растворимость в разных реактивах

	Дистилл. вода на холоду и при кипячении	10% HCl на холоду	10% HCl при кипя- чении	10% H ₂ SO ₄ на холоду	10% Na ₂ CO ₃ на холоду	
Время . . .	34 дня	34 дня	1 час	28 дней	16 дней	Ньютонит, белая разность (II)
Навеска . .	1.0000	1.0062	1.0460	0.9936	0.9994	
SiO ₂ . . .	—	1.64%	0.42%	0.27%	—	
Al ₂ O ₃ . . .	—	6.52%	8.31%	2.33%	—	Аллофан, черная разность (V)
Время . . .	28 дней		1 час			
Навеска . .	1.0030		1.0016			
SiO ₂ . . .	—		12%			
Al ₂ O ₃ . . .	—		46%			

На основании этих цифр следует, что в смысле разлагаемости ньютонит занимает переходное положение, так как, значительно уступая в степени растворимости аллофану, все же легче подвержен воздействию кислот, чем неразлагаемый каолинит.

Следующим моментом испытания является установление прочности связи низкотемпературной воды в ньютоните, в какой и заключается основное различие ньютонита от каолинита.

Кроме того, ставились и опыты замены воды в составе ньютонита углекислотой и аммиаком.

Эти наблюдения носят пока характер скорее качественных проб и должны рассматриваться как материал, который только при достаточном количестве собранных фактов сможет получить вполне удовлетворительное толкование.

Как мы видели выше, ньютонит легко отдает часть своей воды, теряя 11.42% уже около 110°. Интересно было проверить, насколько легко можно отнять эту воду другими способами. Для этого навеска воздушно-сухого порошка (1.0188), выдерживалась 7 суток в эксикаторе над серной кислотой, причем получилась потеря в 11.23%, т. е. была извлечена вся низкотемпературная вода.

Далее, воздушно-сухой порошок оставался в открытом сосуде в течение 14 дней на воздухе при комнатной температуре, чтобы установить его отношение к гигроскопической влаге; однако, в связи с колебаниями температуры лаборатории, согреваемой центральным отоплением, достигнуть окончательного равновесия не удалось, причем наблюдались колебания то в сторону прибавки веса, то наоборот, в общем от -1.32% до $+0.08\%$. После этого навеска в 1.3490 г выдерживалась в течение 10 дней в парах воды, для чего в химический стакан с водой на дно помещался фарфоровый треугольник, на котором располагался открытый сосуд с порошком. Соответствующая прибавка выразилась всего лишь $+0.61\%$, т. е. в воздушно-сухом состоянии при комнатной температуре мы имели почти предельное количество поглощенной воды.

Следующим экспериментом являлась попытка заменить воду в ньютоните углекислотой, для чего через сосуд, в котором помещался стаканчик с порошком прогонялся ток предварительно высушенной углекислоты. Результат оказался довольно неожиданный: спустя 40 часов не только не было обнаружено прибавки в весе, но, наоборот, получилась потеря в 3.1%, что вероятно объясняется увлечением некоторого количества воды током сухого углекислого газа в связи с изменением парциального давления.

Зато, определенный прирост можно было констатировать, если насыщать соответствующую навеску порошка нашего минерала аммиаком. Первоначально, мы пробовали перегонять аммиак и пропускать его через ряд приборов для осушения, но оказалось, что избавиться от воды окончательно не удавалось. Тогда мы стали получать аммиак разложением хлористого аммония в смеси с окисью кальция путем нагревания в фарфоровой реторте; аммиак пропускался через ряд колонок и трубок с CaCl_2 и был совершенно сухой, судя по отсутствию увеличения в весе последней хлоркальциевой трубки. Навеска была взята большая (2.233 г), причем через 18 часов получилась прибавка в весе в 4.66%. Затем эта же увеличившаяся навеска была высушена в термостате при 110° и обнаружила потерю в весе в 15.91%; если припомнить, что ньютонит теряет 11.42% воды при 110° и прибавить сюда предшествующее увеличение в весе от аммиака в 4.66%, то соответствующая теоретическая потеря была равна 16.08%, что почти вполне совпадает с действительной цифрой 15.91%.

Что в действительности происходит при насыщении аммиаком, адсорбция ли его, химическое ли замещение, причем вытеснена ли часть воды или только присоединился аммиак, — сказать пока преждевременно. Совпадение в теоретической и практической цифрах потери в весе говорит скорее за простое присоединение аммиака без потери воды, но, так как молекулярные веса воды и аммиака почти одинаковы, то соответствующий вывод все же остается недостаточно убедительным.

Следующая серия опытов производилась над ньютонитом, лишенным низкотемпературной воды, т. е. выдержанным в термостате при 110° до постоянного веса, причем соответствующая навеска после термостата помещалась в пары воды, либо подвергалась действию тока аммиака и углекислого газа. В первом случае навеска в 0.843 г выдерживалась над парами воды шесть суток, в результате чего получилась прибавка в весе всего лишь в 4.39%, т. е. в условиях опыта вода восстановилась далеко не в полной мере. Насыщение аммиаком в течение 19 часов дало прибавку в весе в 2.02%. В струе углекислоты после 24 часов не только не замечалось уменьшения в весе, как было установлено при соответствующем испытании при комнатной температуре, а наоборот, получилась прибавка в 2.19%. Эта проба выдерживалась затем открытой на воздухе при комнатной температуре в течение 7 суток, в результате чего получилась небольшая прибавка в 0.9%, вероятно, на счет гигроскопической воды; высушенная затем в сушильном шкафу при 115° обнаружила потерю в 3.23%, что близко совпадает с суммой предыдущих прибавок ($2.19 + 0.9 = 3.09$).

Аналогичные же опыты были повторены над веществом, предварительно прокаленным при 700° , когда, судя по кривым нагревания и обезвоживания, вся вода в ньютоните должна была удалиться. Соответствующая навеска в 1.3490 г выдерживалась при комнатной температуре над парами воды в течение 10 дней, причем обнаружила прибавку в 3.72%, что подчеркивает значительное сродство к воде ядра водных алюмосиликатов даже после нагрева выше точки выделения всей воды. Опыты насыщения аммиаком попрежнему дают довольно значительную прибавку, 2.72% после 16 часов. Равным образом, повидимому, усваивается и небольшое количество углекислоты, где наблюдаемая прибавка в весе выразилась цифрой в 0.93%.

Наконец, последняя серия испытаний была проделана над ньютонитом, предварительно прокаленным при 1100° . Соответствующая навеска в 0.9196 г выдерживалась над парами воды 5 суток и дала прибавку всего лишь в 0.28%. Для сравнения приводим величину прибавки в весе в 0.14%, полученную для прокаленного тоже при 1100° вещества и оставленного на воздухе в комнате в течение тех же 5 суток. Ясно из сравнения порядка этих цифр, что увеличение в весе может быть приписано

только влиянию гигроскопической воды. Равным образом, ничтожны прибавки в весе от аммиака (0.32%) и углекислоты (0.07%).

Из последней серии опытов вытекает, что только после прокалки около 1000° утрачивается всякое сродство к воде, очевидно, в связи с теми экзотермическими реакциями, которые обнаруживаются на всех исследованных нами кривых нагревания около этого температурного интервала, когда, вероятно, происходит разрушение ядра гидроалюмосиликата. Вместе с тем, на основании всего вышеизложенного вытекает важное для керамической практики положение, что, в случае применения аллофаноидных глин, необходимо соответствующие изделия подвергать сильному обжигу, ибо иначе может иметь место заметное усвоение воды и связанное с этим изменение объема.

Основной задачей наших исследований является установление тех процессов, которые совершаются в глинах при нагревании. Подойти к разрешению этого вопроса можно тремя путями — методом оптическим, рентгеноскопическим и химическим. На основании соображений, развитых в нашей работе об изменении каолинита при нагревании,¹ мы остановились на последнем, причем в качестве реактива служила смесь в равных количествах 10%-х растворов K_2CO_3 и $NaOH$.

Совершенно в аналогичных же условиях велась нами работа по выщелачиванию нагретых до различных температур, а затем закаленных образцов аллофаноидных глин.

Результаты всех этих испытаний сведены на таблице 9, где для каждого опыта указана соответствующая навеска, пересчет выщелоченного количества кремнезема и глинозема в процентах от всей навески и от первоначального содержания в ней соответствующих окислов. Для сравнения приведены также данные, полученные в выпечитированной нашей работе, для боровичского каолинита („сухаря“), андалузита и искусственной смеси химически-чистых препаратов кремнезема и глинозема в отношении 2:1. Необходимо еще раз подчеркнуть, как это было нами указано и в предшествующей работе, что эти опыты по выщелачиванию не могут претендовать на чрезвычайную точность, давая скорее порядок цифр, так как условия эксперимента, естественно, несколько отличаются в связи со степенью измельчения, кристалличности, величины навески и т. п.

Рассматривая эту таблицу, мы замечаем, прежде всего совершенно обособленное положение андалузита, резко выделяющегося по своей слабой растворимости, особенно в отношении глинозема, при всех температурных условиях, причем степень выщелачивания остается все время почти неизменной (табл. 9).

¹ А. С. Гинзберг, Х. С. Никогосян и А. В. Читаев. Т. Инст. прикл. мин., 1926, вып. 22, 13.

Растворимость SiO_2 и Al_2O_3 в 100 куб.

Вещества, взятые для исследования	Высушено до постоянного веса при 100°					Закалено при 700°				
	В % от навески		В % от содержания		Навеска	В % от навески		В % от содержания		В % от навески
	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3		SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	
1. Андалузит Al_2SiO_5 .	3.38	0.54	10.16	0.89	1.1558	3.19	0.47	9.22	0.75	1.161
2. $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2$. . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3. Каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	15.78	9.89	35.12	21.84	0.9287	42.58	29.93	78.61	65.33	0.866
4. Белая разность, нью-тонит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. .	24.13	18.36	61.59	53.42	0.9899	32.45	26.87	82.33	78.16	0.917
5. Голубая разность, галлузит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. .	24.83	19.11	60.37	53.68	0.9976	34.82	25.78	84.75	72.43	0.917
6. Оранжевая разность $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.	32.20	16.40	87.02	44.45	0.9116	32.00	28.91	86.46	78.33	0.9116
7. Черная разность, аллофан $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	20.29	23.08	84.20	64.10	0.9408	21.16	26.32	87.80	73.11	0.931

Далее бросается в глаза сильное различие в характере разлагаемости каолинита и аллофановидных глин при низких температурах, причем выщелачивание увеличивается по мере уменьшения содержания кремнезема, являясь максимальным для аллофана.

Совершенно тождественную картину дают ньютонит и галлузит, что должно быть сопоставлено, очевидно, с их чрезвычайно близкой конституцией. Важно подчеркнуть, вместе с тем, что, за исключением данных для низких температур, растворимость после закалки при 700 и 1000° у этих двух образцов вполне совпадает с соответствующими данными для каолинита, что идет в параллель с аналогией в характере остановок на

Таблица 9

 смеси 10% растворов K_2CO_3 и $NaOH$

Закалено при 1000°					Закалено при 1400°					Примечания
В % навески		В % от содержания		Навеска	В % от навески		В % от содержания		Навеска	
SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3		SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3		
4.48	0.38	12.82	0.52	0.7150	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	16.42	5.78	28.94	12.63	0.8158	Искусственная смесь препаратов от Kahlbaum. Сплавлена
1.92	21.52	86.76	47.27	—	12.40	1.64	27.8	4.2	1.0000	Боровичский сухарь
1.17	12.47	82.04	36.27	0.9914	10.22	2.85	26.09	8.29	1.0016	Природный минерал. С. Потехино
1.92	15.27	82.50	42.89	0.7309	—	—	—	—	—	Природный минерал. С. Потехино
1.88	3.26	91.52	8.83	0.9862	—	—	—	—	—	Природный минерал. С. Потехино
1.88	13.67	86.84	37.97	0.9656	—	—	—	—	—	Природный минерал. С. Потехино

кривых нагревания. Признав же, согласно нашим прежним наблюдениям для каолинита образование комплексного ангидрида $Al_2Si_2O_7$, при эндотермической реакции около 600° и распад его на свободные окислы при экзотермическом процессе около 1000° , нужно допустить возможность подобных же явлений и у минералов галлуазитового ряда. Аналогия становится еще более подчеркнутой, если посмотреть на соответствующие величины растворимости после закалки при 1400° , где наблюдается совершенно иное выщелачивание, резко уменьшившееся как в отношении кремнезема, так особенно в отношении глинозема, причем получаются очень близкие цифры для каолинита, ньютонита и сплавленной искусственной

смеси кремнезема и глинозема в отношении 2:1, что указывает на образование при очень высоких температурах нового соединения, одинакового во всех трех случаях, согласно диаграмме Bowen, очевидно, муллита.

Процесс образования муллита идет за счет свободных окислов, получившихся около 1000°, и совершается при более высокой температуре. Доказательством этого может служить крайне интересное наблюдение Shinjo Satoh, впервые установившего при помощи дифференциального метода наличие еще одной экзотермической реакции при нагревании каолинита в интервале 1200—1300°; правда, в связи с иными представлениями автора о процессах изменений в каолините при нагревании, чем это принято нами, и самое объяснение реакции при 1200° дается иное — не соединение свободных окислов в муллит, а соединение свободного кремнезема с диссоциированным силикатом алюминия по схеме: $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiAl}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$.¹

С этими данными могут быть сопоставлены и недавние рентгеноскопические наблюдения J. F. Nyslop и H. P. Rooksby, установившие, что свыше 1060° исчезают решетки, принадлежащие α - и β -фазам (так названы различные соединения глинозема и кремнезема, в том числе и $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), и остается только муллит.²

Что касается аллофана, то нужно подчеркнуть очень близкие цифры выщелачивания, получившиеся после прогрева образца до 100° и до 700°, что указывает на слабую изменяемость ядра в этом интервале, вполне подтверждающуюся и отсутствием термического эффекта на кривой нагревания в этих пределах; после же закалки около 1000° растворимость аллофана заметно изменилась, приближаясь к величинам, наблюдавшимся во всех упомянутых выше примерах. Сопоставляя этот факт с полной аналогией в характере верхней экзотермической остановки на кривой нагревания аллофана с таковой же для каолинита, возможно предположить, что и здесь тоже происходит распад комплексного ангидрида, правда другого состава, чем у каолинита, на свободные окислы.

Несколько особняком стоит оранжевая разность, приближаясь по своей выщелачиваемости скорее к аллофанам, но отличаясь резко от всех остальных образцов очень слабой растворимостью глинозема после закалки при 1000° (8.83% от содержания, вместо обычных $\approx 40\%$).

Такое сильное уменьшение растворимости можно сопоставить с значительным понижением температуры верхней остановки (886° вместо $\approx 1000^\circ$), благодаря чему образовавшаяся свободная окись алюми-

¹ Shinjo Satoh. The heat effects on fire-clays and their mixture. Sci. Reports Tôhoku Univ., 3 ser., 1923, 1, № 3, 159—201.

² J. F. Nyslop and H. P. Rooksby. The effect of heat on the crystalline break-up of Kaolin. Trans. Ceram. Soc., 1927—28, 27, II, 93.

ния сильнее и дольше прокаливалась до температуры закалки в 1000° , чем в остальных случаях, когда глинозем только при этой температуре и образовывался в связи с соответствующим распадом комплексного ангидрида; уменьшение же растворимости глинозема с повышением температуры может быть объяснено образованием второй модификации, более стойкой по отношению к растворителям, как это следует, в особенности, из работ Tammann и Pape.¹

На основании всего вышеизложенного, сравнивая между собой результаты химического и термического исследования, мы можем прийти к выводу, что у всех гидроалюмосиликатных минералов глин при нагревании наблюдается после выделения воды образование комплексного ангидрида, который при температуре около 1000° распадается на свободные окислы, в свою очередь, при дальнейшем обжиге вновь соединяющиеся, вероятнее всего, в форме муллита. Основное же различие глин аллофаноидных и каолиновых сводится к характеру воды, выделяющейся в первом случае в главной своей части при низких температурах, с чем должна быть сопоставлена и более легкая их растворимость в различных реактивах. Наконец, крайне легкая подвижность воды, теряющейся уже при незначительном нагревании, подтверждает гипергенетический характер генезиса этих аллофаноидов.

Секция термического исследования
силикатов Института металлов.
Ленинград, декабрь 1928 г.

A. Ginsberg und Chr. Nikogossian (Chr. Nikogossian). Veränderungen der allophanoiden Tone bei Erhitzung

Résumé

Diese Arbeit enthält die Resultate einer Untersuchung von Allophanoiden aus dem Bezirk-Chakass (Gebiet Jenissej, Sibirien). Es wurden blaue, weisse, grüne, orangefarbene und schwarze Varietäten dem Studium unterzogen. Nach den chemischen Analysen, welche auf ein Dreiecks-Diagramm nach Wherry projiziert wurden (Fig. 2), sind die blauen Varietäten dem Halloysit nahe, die weissen — dem Newtonit, die grünen und schwarzen — dem Allophan und die orangefarbene Varietäten enthalten eine Mischung von verschiedenen Hydroalumosilikaten. Um die Konstitution dieser

¹ G. Tammann u. Pape. Über die Wasserverlust des Kaolins etc. Z. Anorg. Ch., 1923, 127, 43.

Hydroalumosilikate und die Rolle des in ihnen enthaltenen Wassers zu erklären wurden thermische Analysen ausgeführt und Erhitzungskurven mit dem selbstregistrierenden Pyrometer von N. S. Kurnakov erhalten.

Die Analyse dieser Kurven zeigt uns zwei Haltepunkte für alle Allophanoide: 1) zwischen 100—200°, für den Allophanoid typisch und beim Kaolin nicht vorhanden und 2) zwischen 900—1000°. Dieser Haltepunkt weist auf eine exothermische Reaktion hin und ist dem Haltepunkt des Kaolins ähnlich.

Die Kurven des Halloysit-Newtonit-Typus und des gemischten Typus zeigen noch einen Haltepunkt bei ungefähr 600° (für verschiedene Handstücke variierend), welcher mit dem endothermischen Haltepunkte des Kaolins übereinstimmt. Auch nach der chemischen Zusammensetzung steht Kaolin dem Halloysit und dem Newtonit sehr nahe ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=2$).

Der hauptsächliche Unterschied zwischen diesen Mineralien besteht wohl im Gehalt an Wasser, welches sich bei niedriger Temperatur ausscheidet, dem unteren Haltepunkte der Erhitzungskurve der Allophanoide entsprechend. Die Kurve von Newtonit und von Allophanoiden der gemischten Reihe zeigt uns noch einen Haltepunkt bei 300°, dessen Charakter noch nicht aufgeklärt ist. Einige Haltepunkte auf den Kurven lassen sich durch Zersetzung der in unseren Allophanoiden enthaltenen mikroskopischen Sphärolithe erklären, welche Bilibin¹ als Alumohydrocalcit beschrieb.

Ausserdem wurde der Dehydratationsprozess untersucht. Die fließende Kurve der Dehydratation zeigt uns, besonders bei den Typen des Allophan (schwarze und grüne Varietäten), dass der Wasserverlust bis zum Schluss allmählich vor sich geht.

Die Dehydratationskurve der weissen Varietäten von Halloysit, obwohl derjenigen der allophanoiden Tone ähnlich, zeigt beim Temperaturintervall von 100 bis 200° keine Reaktion, an dann scheidet sich das übrige Wasser nach und nach bis 600° aus (diese Temperatur ist höher, als bei Kaolin).

Beim Vergleich der Erhitzungskurven und der Dehydratationskurven von Kaolin und allophanoiden Tone (mit $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=2$, wie Halloysit, Newtonit) sieht man thermische Effekte von endo- und exothermischem Charakter ca. zwischen 600° und 1000°, was indirekt unsere Vermutung² bestätigt, dass in solchen Bedingungen ein Metakaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ entsteht und weiterhin zerfällt.

Die Erhitzungskurve von echtem Allophan (schwarze Varietät) gibt nur die obere exothermische Reaktion, welche wahrscheinlich mit dem

¹ G. A. Bilibin. Alumohydrocalcit — ein neues Mineral. Mem. Russ. Ges. Min. 1926, 55, H. 2, 243 und Referat in N. Jb. Min., 1928, 101.

² A. S. Ginsberg, Chr. Nikogosian u. A. Čitajev. Die Veränderungen des Kaolinitis bei der Erhitzung. Verhandl. Inst. angew. Min. Moskau, 1926, H. 22.

Zerfall des Al_2SiO_5 , oder mit seiner Umwandlung in Mullit verbunden ist. Um die Veränderungen in Tonen bei Erhitzung zu erklären benutzten wir auch unsere Methode von Auslaugung der bis zu verschiedenen Temperaturen erwärmter und dann abgeschreckte Allophanoiden. Die Auslaugung bei niedriger Temperatur von Kaolin und allophanoiden Tonen ist verschieden. Je kleiner der Si-Gehalt ist, desto grösser ist die Auslaugung, die ihr Maximum bei Allophan erreicht.

Newtonit und Halloysit ergeben hierin die gleichen Resultate. Es ist wichtig zu bemerken, dass nach der Abschreckung bei 700° und bei 1000° die Löslichkeit dieser zwei Mineralien mit der von Kaolinit übereinstimmt, was der Analogie im Charakter der Haltepunkte auf den Erhitzungskurven entspricht.

Die Auslaugung von Allophan bleibt bei Erhitzung auf 100° und bis zu 700° fast unverändert, was auf schwache Veränderung des Kernes in diesem Temperaturintervall hinweist. Das stimmt gut mit der Abwesenheit von thermischem Effekt in diesem Intervall. Nach der Härtung bei 1000° verändert sich die Löslichkeit von Allophan sehr merklich und nähert sich derjenigen anderer Allophanoide. Der obere Haltepunkt der Erhitzungskurve von Allophan kann, nach Analogie mit dem des Kaolinit, dadurch erklärt werden, dass er einem Zerfall in freie Oxyde eines komplexen Anhydrits (aber von anderer Zusammensetzung als im Kaolinit) entspricht.

Aus den chemischen und thermischen Untersuchungen der Allophanoide schliessen wir, dass alle Hydroalumosilicat-Mineralien der Tone, nachdem sie bei Erwärmung das Wasser verloren, einen komplexen Anhydrit bei ungefähr 600° bilden. Er zerfällt bei 1000° in freie Oxyde und verbindet sich bei weiterer Härtung wahrscheinlich in Form von Mullit

Der Grundunterschied zwischen allophanoiden und kaolinischen Tonen erklärt sich durch den verschiedenen Charakter des Wassers, welches sich in ersteren meistens bei niedriger Temperatur ausscheidet, womit auch ihre höhere Löslichkeit in verschiedenen Reagenzien verbunden sein muss.
