

112,848<sup>2</sup>

О ХИМИЧЕСКОМЪ СТРОЕНІИ НѢКОТОРЫХЪ  
АЛЮМОСИЛИКАТОВЪ.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ

ДОКТОРА ХИМІИ

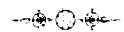
СЪДЕЛАНА

С. С. ТУГУТА,

УЧЕНИКА МИХАИЛА КАЛОШИНА

ОПРОСОВАНЫ :

Проф. Ф. Ю. Лопуховскій, Проф. Р. Г. Тамманъ,  
Проф. И. И. Дюбень.



КОРЕНЬ.

У НАСЛАВІИ ВЪ ПЕТЕРБУРГѢ.  
1891.

Печатано по определению Физико-Математического Факультета  
Императорского Юрьевского Университета.

Юрьевъ, 4 Мая 1894 г.

№ 71.

Депанъ Ф. Ловинсонъ-Лессингъ.

ДОРОГОМУ УЧИТЕЛЮ

ПРОФЕССОРУ

ИВАНУ ИВАНОВИЧУ ЛЕМБЕРГУ

ВЪ ЗНАКЪ

ГЛУБОКАГО УВАЖЕНІЯ И СЕРДЕЧНОЙ ПРИЗНАТЕЛЬНОСТИ.

2  
123377

Знакомство с молекулярным строением кремневых соединений имеет важное значение не только для химиков, но и для геологов. Силикаты образуют главную массу земной коры; изучение минеральных превращений ее отдельных частей и выяснение генетических соотношений между ними невозможно без тщательного знакомства с химией силикатов. Отсюда вполне естественно было ожидать химику помощи со стороны минералогов и геологов. И действительно последние не мало труда позволили на изучение силикатов, но из соображений, сделанных нами опыты ограничиваются по большей части лишь воспроизведением внешней формы природных минералов и не имеют почти никакого отношения к химии.

Не следует забывать и того, что химия силикатов составляет важную главу земледельческой химии. Вопрос о плодотворности почвы, учение об удобрениях, в особенности все то, что касается косвенно действующих удобрительных веществ, словом успехи почвоведения вообще стоят в тесной связи с химией кремневых соединений. Тем, что известно в настоящую минуту о плодотворности почвы, обязаны мы главным образом обстоятельным работам проф. Дембурга. Конечно, много еще времени пройдет до тех пор, пока практика сельского хозяйства подумит о сиза-

тельную для себя пользу от вещей химических изследований. Это обстоятельство несколько однако не умаляет важности теоретического изучения предмета. Будем способствовать развитію научнаго знанія вообще, а практическая польза не преминет явиться сама собою.

До сихъ поръ было общераспространеннымъ мнѣніе, что весь глиноземъ любого алюмосиликата никакихъ различій при химическихъ реакціяхъ не обнаруживаетъ, и всѣмъ атомамъ алюминія въ структурной формулѣ силиката придавалось вполнѣ одинаковое химическое значеніе. Это мнѣніе подверждалось большинствомъ превращеній, наблюдаемыхъ въ природѣ и тѣми реакціями, которыя проф. Лембергъ описалъ въ своихъ статьяхъ, въ „Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft“ въ періодъ времени 1872—1888 г. При дѣйствіи какого угодно реагента, безразлично, производились ли опыты при высокой или низкой температурѣ, при обыкновенномъ или измѣненномъ давленіи, всегда происходило обмѣнъ или отщепленіе сильныхъ оснований, присоединеніе или отдѣленіе кремнекислоты, глиноземъ же упорно сопротивлялся всякому дѣйствію реагентовъ. Связанный съ кремнекислотою въ опредѣленныхъ отношеніяхъ, онъ обнаруживалъ свойства весьма постояннаго радикала.

Въ дальнѣйшемъ однако будетъ показано, что одна часть глинозема въ такихъ силикатахъ, какъ нефелинъ, содалитъ, каолинъ, играетъ совсѣмъ другую химическую роль, чѣмъ остальная часть его; будетъ обнаружена легкая подвижность его при дѣйствіи различныхъ реагентовъ и, насколько окажется возможнымъ, будутъ сдѣланы выводы относительно строенія и минимума молекулярнаго вѣса <sup>1)</sup> вышеназванныхъ

1) Въ настоящее время не существуетъ точныхъ методовъ для опредѣленія молекулярнаго вѣса твердыхъ тѣлъ. Основываясь на ходѣ вѣ-

соединеній. Тщательно будетъ также прослѣдить тѣсную зависимость количественнаго теченія нѣкоторыхъ химическихъ превращеній въ зависимости отъ концентрации дѣйствующихъ растворовъ. Легкая разлагаемость нефелина, содалита и ихъ аналоговъ дистиллированной водою представляетъ также извѣстный интересъ. Въ заключеніе мы остановимся на примѣненіи нѣкоторыхъ изъ разсмотрѣнныхъ нами реакцій къ объясненію процессовъ, совершающихся въ природѣ.

Переходя къ описанію самыхъ опытовъ, я долженъ замѣтить, что реакціи не закаливались въ одинъ приемъ <sup>2)</sup>. Черезъ каждые 100 часовъ опытъ прерывался. Это дѣлалось съ тою цѣлью, чтобы снова измельчить плотно слитуюся массу неразложившагося еще минерала и тѣмъ самымъ облегчить доступъ къ нему реагента, а также и для того, чтобы при помощи количественнаго анализа опредѣлить ходъ и конецъ реакціи. Само собою разумѣется, что послѣ каждого прерыва возобновлялась и та жидкость, дѣйствію которой подвергался минераль.

При своихъ работахъ я пользовался прекраснымъ и разнообразнымъ матеріаломъ. Считаю своимъ долгомъ выразить глубокую благодарность профессорамъ Лембергу

въ которыхъ химическихъ превращеній возможно опредѣлить только минимум молекулярнаго вѣса такихъ соединеній.

2) Изслѣдуемые минералы слѣдуетъ растирать въ агатовой ступкѣ до возможной мелкости зерна, поперечникъ котораго не долженъ много превышать 0.001 мм.

Въ описанію употребляемаго аппарата, сдѣланному мною раньше (Z. f. Anorg. Chem. (1892). 2. 65), нужно прибавить, что число полочекъ, на которыхъ располагался изслѣдуемый объектъ, было увеличено противъ прежняго и притомъ такъ, что вся поверхность ихъ въ большомъ дигесторѣ составляла 180, а въ каждомъ изъ маленькихъ — 95 кв. с., включая сюда и поверхность дна.

и Левинсону-Лессигу за предоставление его в мое распоряжение, а также и проф. Тамману за его любезное разрешение пользоваться средствами химической лаборатории.

Исходным пунктом предлагаемой работы послужили минералы группы содалита. Изучением их строения я занимался и раньше<sup>1)</sup>. Результаты моих прежних работ вкратце были следующие: молекула содалитов составлена из двух частей, — силиката формулы  $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$  и натриевой соли. Количественное отношение первой части ко второй = 3 : 2 или 4 : 2. Все минералы, относящиеся к этой группе должны быть рассматриваемы, как производные гидрата натрового нефелина  $4 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8, 5 \text{H}_2\text{O}$ . Они произошли из последнего посредством замены в нем кристаллизационной воды натровыми солями. Если соль была водная, то и содалиты, ее заключающий, будут содержать в себя воду, но последней будет относительно меньше, чем в гидрате натрового нефелина.

## I.

### 1. Гидрат натрового нефелина.



Большое количество названного соединения, необходимое для всех моих опытов, было приготовлено по способу, описанному раньше, (I. c. pag. 67)<sup>2)</sup>.

1) I. c.

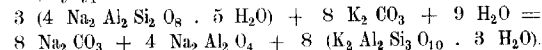
2) Именно посредством нагревания 82 гр. карлсбадского каолина съ 39 гр. бдкого натра и 245 куб. с. воды в течение 101 часа при тем-

№ 1. Химический состав прекрасных ромбических кристаллов полученного таким образом силиката.

	№ 1.	№ 1а (вычислено).
$\text{H}_2\text{O}$ . . . .	7.40 . . . .	7.34
$\text{SiO}_2$ . . . .	39.01 . . . .	39.15
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . .	33.38 . . . .	33.28
$\text{Na}_2\text{O}$ . . . .	20.21 . . . .	20.23
	100.	100.

№ 1а соответствует формул  $4 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8, 5 \text{H}_2\text{O}$ .

5 гр. полученного таким образом гидрата нефелина вместе съ 500 к. с. двухпроцентного водного раствора  $\text{K}_2 \text{CO}_3$  подвергались нагреванию в дигесторъ при температуръ 186—191°. Часть гидрата нефелина осталась неизменной, и потому нагревание продолжалось еще 96 часовъ при температуръ 196—202° съ новымъ количествомъ раствора углекислого калия. После этого оказалось, что третья часть глинозема перешла въ растворъ въ формѣ натриевого алюмипата, между тѣмъ какъ калиевый натролитъ остался нераствореннымъ. Реакція совершилась по слѣдующему уравненію :



Изъ 5 граммовъ гидрата натриевого нефелина перешло въ растворъ 0,528 гр. глинозема, между тѣмъ какъ треть получаемая вычислениемъ = 0,555 гр.<sup>1)</sup>

температуръ 196°—204°. Такъ какъ реакция оказалась еще неоконченной, то 50 гр. продукта, заключающаго переразложенный каолинъ, вместе съ 22 гр. бдкого натра и 140 к. сант. воды подвергались новому нагреванию въ теченіи 96 часовъ при температуръ 196°—202°.

1) После первого нагревания перешло въ растворъ: 0,213 гр.  $\text{Al}_2 \text{O}_3$  и 0,0085 гр.  $\text{SiO}_2$ , после второго: 0,315  $\text{Al}_2 \text{O}_3$  и 0,01 гр.  $\text{SiO}_2$ . Присутствіе кремнекислоты (всего 0,0185 гр.) въ растворѣ объясняется растворимостью калиевого натролита въ водѣ, содержащей щелочь. Причиной того, что количество перешедшаго въ растворъ глинозема (0,528 гр.) не совпадаетъ

№ 2. Калиевый патролит<sup>1)</sup>, состоящий преимущественно из глобулитов и крошечных иголок<sup>2)</sup>.

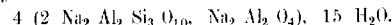
№ 2 а вычислен по формулѣ  $K_2 Al_2 Si_3 O_{10}$ ,  $3 H_2 O$ .

	№ 2.	№ 2 а (вычислено).
H <sub>2</sub> O . . . . .	13.75 . . . . .	12.56
SiO <sub>2</sub> . . . . .	42.77 . . . . .	41.86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	23.98 . . . . .	23.72
K <sub>2</sub> O . . . . .	19.33 <sup>3)</sup> . . . . .	21.86
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0.17 . . . . .	
	100.	100.

На основаніи только что приведенной реакціи гидрату нефелина необходимо принимать, по крайней мѣрѣ, въ три раза большій молекулярный вѣсъ, чѣмъ тотъ, который до сихъ поръ считается общепринятымъ. Относительно возможности такого вывода я дѣлать догадки и прежде (I. c. pag. 128). И исходятъ тогда изъ предположенія, что гидратъ нефелина долженъ обладать структурой аналогичной своему ангидриду. Въ послѣднемъ же треть натрія имѣеть иное значеніе, чѣмъ остальное его количество; она напр. легко выдѣляется при дѣйствіи газообразной соляной кислоты<sup>4)</sup>, а также способна замѣщаться серебромъ, между тѣмъ какъ другая часть остается неизмѣненной. Теперь же, оказалось, что не только натрій, но и гли-

ноземъ играетъ двойственную роль въ гидратѣ нефелина<sup>1)</sup>. Треть глинозема, выдѣляющаяся въ формѣ алюмосиликата натрия, носитъ, очевидно, характеръ кислоты. Относительно другой части, остающейся въ силикатѣ безъ замѣщенія, можно дѣлать только догадки. Паш на ряду со щелочами она играетъ роль основанія, въ противоположность кремнекислотѣ, или же вмѣстѣ съ послѣднею образуетъ кремнеглиноземистую кислоту<sup>2)</sup>. Если принять во вниманіе постоянство группы  $Al_2 Si_3 O_9$  при различныхъ реакціяхъ, то послѣднее предположеніе окажется болѣе вѣроятнымъ. Рѣшающаго отвѣта надо было бы ждать отъ изслѣдованій путемъ методовъ физической химіи. Но въ соображеніи, въ данномъ случаѣ ни одинъ изъ нихъ не примѣнимъ, такъ какъ алюмосиликаты, безъ разложенія, кажутся, нерастворимы въ водѣ.

На основаніи вышеописанныхъ реакцій гидрату натрѣва нефелина возможно принять такую структурную формулу:



Одною обстоятельствомъ не слѣдуетъ упускать изъ виду. Реакція, послѣдующая основаніемъ вышеприведенной конституціонной формулы, сопровождалась замѣщеніемъ натрія

соответствуетъ трети (0.555 гр.) получаемой вычисленіемъ, — неизбѣжная потеря, связанная съ минуцидальными спинами осадковъ съ фильтровъ, съ пластинковыхъ колонокъ и т. п.

1) Въ слѣдующемъ будемъ называть патролитомъ всякій алюмосиликатъ, въ которомъ отношеніе RO :  $Al_2 O_3$  :  $SiO_2$  = 1 : 1 : 3.

2) Длиною въ 0.009 мм и шириною въ 0.0006 мм, со слабо выраженной способностью двойного лучепреломленія.

3) Содержаніе щелочи въ полученномъ патролитѣ ниже того, которое дается вычисленіемъ. Причина такого факта лежитъ въ общемъ свойствѣ калиевыхъ силикатовъ терять въ водѣ часть своей щелочи (Lemberg Z. d. d. G. G. (1887), 565, 571 и. а. O.; Thugart Z. f. anorg. Chem. (1892), 2, 115).

4) Silber. Berl. Ber. (1884), 14, 941.

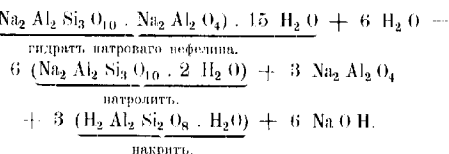
1) Реакція, позволяющая думать о различіи роли глинозема въ силикатахъ, не принадлежашихъ къ группѣ полевыхъ шпатовъ и цеолитовъ, очень немногочисленна и единична. Такъ проф. Лембергъ (Z. d. d. G. G. (1888), 653) удалось разложить мюкрякъ путемъ андрузитизма дисперса и новообразованій силикатъ.

2) Существованіе кремнеглиноземистой кислоты не однократно признавалось, вопіище возможнымъ. Въ послѣднее время появилась работа В. Вернадскаго (Bull. de la Soc. des Naturalistes de Moscou Nr. 1 (1891), 48), въ которой онъ принимаетъ 10 таквихъ сложныхъ кислотъ и пытается объяснить ими строеніе нѣкихъ алюмосиликатовъ. Можетъ быть такая попытка слишкомъ преждевременна, такъ какъ число извѣстныхъ реакцій, въ которыхъ способныступить силикаты, незначительно. Уже тѣ немногія превращенія, которыя разобраны въ этой работѣ, заставляютъ сомнѣваться въ существованіи группы  $Al_2 Si_3 O_9$ , по крайней мѣрѣ для нѣкоторыхъ силикатовъ.

калемь: полученный продукт не состоит из натрового, а из калиевого натролита. Замена одного сильного основания другим независимо от прочих условий может вызвать изменение в строении извлекаемого силиката, и следовательно заключения нельзя было бы считать точными, если бы мы не имели возможности превратить без посредства калиевых солей гидрат нефелина в натровый алюминат. С целью уяснить эту сторону дела было предпринято такой опыт.

3,3 гр. гидрата нефелина нагревался один раз с 500 к. с. другой раз — с 380 к. с. дистиллированной воды. Операция продолжалась в общем 296 часов.

Ход реакции был несколько другой. Хотя натриевый алюминат в раствор и переходил, но кремнь натролита образовался и накрыл<sup>1)</sup>, как видно из следующего уравнения:



В растворе найдено:

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
№ 3 по истечении 97 часов при 204—216°	0,0151	0,2465	0,2470
№ 4 " " 97 " " 196—215°	0,0371	0,0698	0,0784
" " 102 " " 223—231°	с л б д м		
296 часов	0,0522 <sup>2)</sup>	0,3163	0,3251

1) По своей растворимости в соляной кислоте полученный силикат стоит ближе к накрыт<sup>2)</sup> чем к каолину.

2) Присутствие кремниевой кислоты в растворе объясняется растворимостью накрыт<sup>2)</sup>, а также натролита в воде, содержащей свободную щелочь. Приняв найденные 0,0522 гр. SiO<sub>2</sub> и 0,0414 гр. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за накрыт<sup>2)</sup>, получим в остаток 0,2719 гр. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0,2291 гр. Na<sub>2</sub>O, между тем как из уравнений приведенного уравнения должны перейти в раствор: 0,2745 гр. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0,3338 гр. Na<sub>2</sub>O. Согласно, как видим, полное.

№ 5. Химический состав смеси натролита с накрытообразным силикатом.

№ 5 а. Состав натролита, соответствующий 12,61 % окиси натрия в № 5.

№ 5 б. Накрытообразный силикат, полученный из смеси № 5 и № 5 а.

	№ 5.	№ 5 а.	№ 5 б.	№ 6.	№ 6 а.
H <sub>2</sub> O . . .	10.38	7.32	3.06	10.38	
SiO <sub>2</sub> . . .	47.49	36.61	10.88	43.42	4.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	29.52	20.75	8.77	26.65	3.43
Na <sub>2</sub> O . . .	12.61	12.61		12.29	
R <sup>1)</sup> . . .				7.73	
	100.	77.29	22.71	100.47	7.73

Можно и простым путем убедиться, что № 5 представляет смесь натролита и накрыт<sup>2)</sup>. Для этого нужно разложить его, вместо плавиковой кислоты, соляною. Хотя часть накрыт<sup>2)</sup> вместе с натролитом переходит при этом в раствор, другая часть его остается однако же немываемой.

№ 6. Химический состав смеси натролита с накрытом, растворенных в соляной кислоте на водяной бане.

№ 6 а. Состав нерастворившейся в соляной кислоте части накрыт<sup>2)</sup>.

Сравнивая № 5 б и № 6 а, замечаем, что в соляной кислоте растворилось две трети накрыт<sup>2)</sup>.

1) Остаток нерастворимый в соляной кислоте.

2) Большая часть полученного продукта (ср. анализ № 5) резко пристрадала к платиновым ложечкам, дигестору, меньшая же часть плавала в жидкости в форм аморфных хлопьев около 0,5 гр. Исследован состав преимущественно из накрыт<sup>2)</sup>, между тем как в первой части преобладают натролит. 0,5 гр. названной смеси подверглись действию соляной кислоты, при чем 0,3257 гр накрыт<sup>2)</sup> остались нерастворенными.

Образование шкриты при описанных опытахъ было возможно только благодаря дѣйствию дистиллированной воды, или развѣженію раствора къ концу реакціи (въ № 3 на 1000 частей воды приходится 1 часть твердаго вещества, а № 4 — даже менше 0,5 части), между тѣмъ уже въ 0,9 процентномъ растворѣ шкриты алъмосиликатъ натрія восстанавливается обратно<sup>1)</sup>.

Если мы влияемъ на образование шкриты, на отдѣленіе глинозема и на раствореніе натролита въ слабомъ шкритомъ натрѣ, какъ на побочная реакціи, то сущность процесса окажется въ распаденіи гидрата нефелина на натролитъ и натровый алъминатъ. Тѣ же два послѣднія соединенія получались нами при дѣйстви слабаго раствора углекислаго калия на нефелинъ.

## 2. Натровый апортитъ. $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$ .

Если обезвоженный гидратъ натроваго нефелина сплавлять<sup>2)</sup> въ теченіи  $\frac{3}{4}$  часа при бѣлокалильномъ жарѣ въ печкѣ Liesegang-Forsquignon's и затѣмъ быстро охладить, то кристаллизуется въ гексагональный натровый нефелинъ.

№ 7 обнаруживаетъ его составъ.

	№ 7.
клячки бумаги + $\text{H}_2\text{O}$	27,17
$\text{SiO}_2$	39,12
$\text{Al}_2\text{O}_3$	31,89
$\text{Na}_2\text{O}$	1,82

100.

Чтобы по возможности меньше растворить шкриты, натролитъ удаляется развѣденной соляной кислотой и притомъ при комнатной температурѣ.

Въ выше приведенномъ уравненіи принято во вниманіе все количество получившагося въ дистесторѣ шкриты.

Анализъ хлоридобразной массы (№ 7) еще разъ доказываетъ, что въ опытѣ № 25 образовался шкритъ.

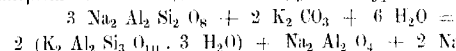
1) Thugutt. Z. f. Anorg. Chem. (1892). 2. 133.

2) Сплавленіе идетъ тѣмъ легче, чѣмъ больше уплотнитъ въ тиглѣ порошокъ.

длинъ, какъ можно было бы ожидать по опытамъ Fouché и Levy<sup>1)</sup>, а также и Dollé<sup>2)</sup>, по метамеръ его, по всей вѣроятности триклиническій натровый апортитъ<sup>3)</sup>. Изъ прилагаемаго рисунка можно видѣть, что сплавъ сильно напастенъ воздушными пузырями и исполнъ лишнею стекла. Отдѣльные кристаллики имѣютъ неправильное, шестигорное очертаніе и характеризуются двойниковымъ строеніемъ. Прямое погасаніе нѣтъ видѣть. На шкриторыхъ изъ поперечныхъ сѣченій, длиною около 0,076 мм., можно было опредѣлить отклоненіе погасанія почти до  $36^\circ$ . При шкритованіи въ сходящемся свѣтѣ, къ сожалѣнію, не удалось получить яснаго изображенія оптическихъ осей.

Было взято 1,8 гр. приготовленнаго такимъ образомъ натроваго апортиты и нагрѣвалось въ дистесторѣ съ 190 к. с. двухпроцентнаго раствора углекислаго калия въ теченіи 98 часовъ при температурѣ  $174 - 179^\circ$ . Реакція подвижлась очень незначительно. Только послѣ дальнѣйшей обработки въ теченіи 97 часовъ при  $205 - 211^\circ$  она протекала энергично и достигла конца.

Здѣсь, какъ и въ случаѣ гидрата натроваго нефелина, также одна треть натра и глинозема перешла въ растворъ въ видѣ алъмината. Въ остаткѣ получился калиевый натролитъ, какъ видно изъ слѣдующаго уравненія:



№ 8. Калиевый натролитъ, состоящій изъ иголь, длиною около 0,01 мм. и 0,0006 мм. шириню, со слабо выраженною способностью двойного лучепреломленія.

№ 9 и № 10. Глиноземъ и кремнищелота въ граммахъ, перешедшіе въ растворъ при первой и второй обработкѣ натроваго апортиты углекислымъ калиемъ.

1) C. R. (1878). 87. 961; Synth. Min. Roch. (1882). 156.

2) Z. f. Kryst. (1884). 9. 321.

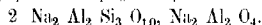
3) Возможность триклиническаго натроваго апортиты предполагается проф. Дембергемъ уже въ 1888 г. (Z. d. d. G. G. pag. 641).

	№ 8.	№ 9.	№ 10.
H <sub>2</sub> O . . .	13.21		
SiO <sub>2</sub> . . .	42.06	0.006	0.003
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	23.82	0.02	0.1605
K <sub>2</sub> O . . .	21.42		

100.51.

Процесс превращения гидрата нефелина совершался постепенно, а здесь же реакция вначале была незамедлительной, а спустя известное время она подвинулась весьма энергично. Такого рода явления проф. Дембергъ неоднократно наблюдал<sup>1)</sup> в расплавленных и быстро застывших в стекле минералах.

Молекулярный вес натрового апортита Na<sub>2</sub> Al<sub>2</sub> Si<sub>2</sub> O<sub>8</sub> на основании вышеприведенных данных следует по крайней мере утроить. Формула строения его получает вид:



### 3. Калиевый нефелин K<sub>2</sub> Al<sub>2</sub> Si<sub>2</sub> O<sub>8</sub> и группа слюды.

Природный калиевый нефелин известен под именами калиофилита или фацелита; наряду с литиевым нефелином (эвкринитомъ) онъ принадлежит къ числу минералогическихъ рѣдкостей. О приобретении этого минерала въ количествѣ, достаточномъ для опытовъ, нельзя было и думать. Поэтому былъ взятъ искусственный, уже раньше<sup>2)</sup> приготовленный мною калиевый нефелин.

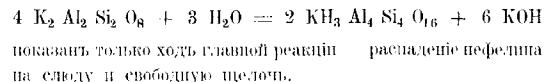
Когда 3 гр. калиевого нефелина были обработаны сначала 380, затѣмъ 500 в. с. дистиллированной воды въ теченіи 296 часовъ при 196—233°, то процесс протекалъ существеннымъ образомъ иначе<sup>3)</sup>, чѣмъ у натрового пефе-

1) Z. d. d. G. G. (1888). 646.

2) Г. с. 133.

3) Такимъ образомъ и въ этомъ случаѣ ясно обнаруживается неоднократно упомянутое проф. Дембергъ различіе въ отношеніи калиевыхъ и натровыхъ силикатовъ.

лима. Въ то время какъ послѣдній распадается на патролитъ, натровый алюминатъ и частицы акрититъ, калиевый нефелинъ переходитъ при тѣхъ же условіяхъ въ своеобразное, въ кислотахъ трудно растворимое вещество и бѣдную щелочь. Въ присутствіи же послѣдней довольно значительная часть калиевого нефелина переходитъ въ растворъ: такимъ образомъ и здѣсь главный процессъ совершается безъ участія побочныхъ реакцій. Въ слѣдующемъ уравненіи:



При обработкѣ трехъ граммовъ калиевого нефелина дистиллированной водой перешло въ растворъ:

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
№ 11 во теченіи 97 часовъ при 204—216°	0.0264	0.0325	0.1080
№ 12 " " 97 " " 196—215°	0.0561	0.0585	0.1399
№ 13 " " 102 " " 223—233°	0.0605	0.0733	0.1714
296 часовъ.	0.1430	0.1643	0.4193

Получившееся своеобразное вещество заключало въ себѣ значительную примѣсь неразложившагося калиевого нефелина.

№ 14 выражаетъ составъ смѣси.

№ 15 — составъ той части № 14, которая не растворилась при обработкѣ на холоду разведенной соляной кислотой.

	№ 14.	№ 15.
H <sub>2</sub> O . . . . .	7.27	23.39 <sup>1)</sup>
SiO <sub>2</sub> . . . . .	40.00	37.31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	34.22	31.80
K <sub>2</sub> O . . . . .	18.51	7.50

100.

100.

1) Въ № 15 были примѣшаны волокна бумаги; этиль и объясняется сличкомъ большаи потерей при высушиваніи.

Фактъ совпаденія эмпирической формулы калиеваго нефелина съ формулой  $(K, H)_2 Al_2 Si_2 O_8$  калиевой слюды, и то обстоятельство, что калиевый нефелинъ (самъ по себѣ легко растворимый въ соляной кислотѣ), можетъ быть переведенъ въ соединеніе сходное по составу со слюдой и

Примѣчаніе 1. Ниже слѣдуетъ рядъ опытовъ не доведенныхъ до конца, а произведенныхъ лишь для ориентировки.

Калиевый нефелинъ, въ количествѣ 4.2 гр., нагрѣвался на водяной банѣ съ 500 к. с. диэтиловяной воды въ платиновой бутылкѣ въ теченіи пяти недѣль по 12 часовъ ежедневно.

№ 16. Количество растворившихся веществъ.

№ 16.	
SiO <sub>2</sub> . . .	0.0105
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	0. 018
K <sub>2</sub> O . . .	0.0301

Опытъ не продолжался далее.

Въ водѣ, содержащей углекислоту, глиноземъ, отъ калиеваго нефелина не отщепился вовсе. Когда 3.3 гр. калиеваго нефелина и 22 к. с. воды, содержащей 3.6 гр. углекислоты, нагрѣвались 117 часовъ при 103 - 108°, растворилось только 0.0325 гр. K<sub>2</sub>O. Если бы при этомъ отщеплялся глиноземъ, то отдѣленіе его, какъ выяснится изъ послѣдующихъ опытовъ, произошло бы въ видѣ дѣлсвора. Между тѣмъ, не было и слѣда этого вещества. Продуктъ только отчасти растворился въ соляной кислотѣ и представлялъ по всей вѣроятности калийную слюду. Количество послѣдней оказалось недостаточнымъ для анализа, такъ какъ едва 0.1 часть взятаго нефелина превратилась въ это соединеніе.

Необходимъ опытъ быть продолжатъ при точно такихъ же условіяхъ, но безъ присутствія воды. Углекислота не обнаруживалась никакого дѣйствія.

Опытъ, въ которомъ прихвѣлся десятипроцентный растворъ кислаго углекислаго калия, также не далъ никакихъ результатовъ.

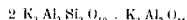
Наконецъ 3.5 гр. калиеваго нефелина нагрѣвались съ 880 к. с. двухпроцентнаго раствора углекислаго калия 142 часа при 209 - 219°.

Процессъ проиходилъ такъ медленно, что продолжать опыты не стоило.

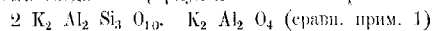
№ 17. Вещества перешедшія въ растворъ.

№ 17.	
SiO <sub>2</sub> . . .	0.0521
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	0.0742

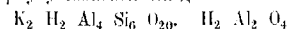
Калиевый нефелинъ отщепляетъ также часть глинозема, во вмѣстѣ съ этимъ переходитъ сравнительно много кремнекислоты въ растворъ. Основываясь на подѣлчивности фактъ отщепленія части глинозема и принимая во вниманіе аналогию калиеваго нефелина съ натріевымъ, пишнемъ формулу перваго такъ :



также, какъ она 1), въ соляной кислотѣ трудно растворимое, заставилъ насъ предполагать, что строеніе обоихъ этихъ минераловъ не существуетъ одинаково: слѣдовательно треть глинозема и щелочи, включая сюда и основную воду слюды, связана въ нихъ шнате, чѣмъ другія двѣ трети. Такимъ образомъ сходно съ формулой калиеваго нефелина :



напишемъ формулу калиевой слюды :



Это предположеніе дѣлаетъ возможнымъ вывести процентное содержаніе кремнекислоты въ калиевыхъ слюдахъ.

Hintze въ своей книгѣ „Handbuch der Mineralogie“ приводитъ 120 анализовъ различныхъ калиевыхъ слюдей (стр. 634 и слѣд.). Изъ этихъ 120 анализовъ необходимо отбросить 19<sup>2)</sup>.

Въ остальныхъ 101 анализѣхъ калиевыхъ слюдей на одну молекулу глинозема вмѣстѣ съ окисью желѣза приходится слѣдующія количества кремнекислоты :

въ 6 случаяхъ	1.9 молекулы
„ 25 „	2.0 „
„ 21 „	2.1 „
„ 19 „	2.2 „
„ 5 „	2.3 „
„ 4 „	2.4 „

1) Напр., въ своей модификаціи, называемой подъ названіемъ серицита.

2) Сдѣлать это надо по слѣдующимъ причинамъ: въ серицитахъ, подвергнутыхъ анализу, отъ № 1 до № 5, была вѣроятно и некоторая примѣсь кварца; въ № 27 и № 28 матеріала, употребленнаго для анализа, такая примѣсь была несомнѣнно; № 32 содержитъ 5,76% BaO и 3% MgO и потому не принадлежитъ къ этой группѣ; въ № 78 содержаніе калия не приведено вовсе; № № 79, 80 и 94 повидному не отличаются большой точностью, особенно въ опредѣленіи кремнекислоты и глинозема; такъ напр., въ № 80 выдѣленная сумма составныхъ частей = 97,39 и неизвѣстно, на что падаетъ такой значительный недочетъ; въ № № 84 и 85 содержаніе MgO и FeO важно для калиевой слюды; трудно также отнести къ калиевымъ слюдамъ, богатымъ глиноземомъ и натріемъ, № № 102 - 105.

3) Hintze выводитъ необходимыя литературныя указанія

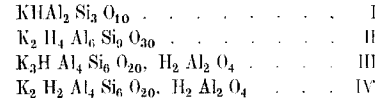
"	3	случаяхъ	2.5	молекулы
"	6	"	2.6	"
"	4	"	2.7	"
"	4	"	2.8	"
"	5	"	2.9	"
"	1	"	3.0	"
"	1	"	3.1	"

101

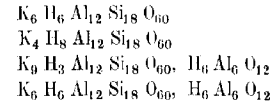
Такимъ образомъ въ большинствѣ случаевъ (71) отношение  $R_2 O_3 : SiO_2 = 1 : 2$  или около  $1 : 2$ . Въ остальныхъ анализахъ количество кремнекислоты все повышается, проходитъ все промежуточные ступени, и достигаетъ, наконецъ, крайней кислотности, выражаемой отношениемъ 1  $R_2 O_3$  къ 3  $SiO_2$ . Какая взаимозависимость существуетъ между этими кислыми и основными слюдами? Tschermak проводитъ первую изъ вторыхъ, допуская при соединеніи группы  $Si_2 H_2 O_5$  и называетъ кислую слюду 2 ( $R_2 Al_2 Si_2 O_8$ ) +  $Si_2 H_2 O_5$  - фенгитомъ, основную  $K_2 H_4 Al_6 Si_6 O_{24}$  - дамуритомъ. Такое объясненіе мнѣ кажется мало правдоподобнымъ. Установивъ тѣсную связь между нефелиномъ и калиевыми слюдами, весьма вѣроятно допустить въ послѣднихъ существованіе группы  $R_2 Al_2 Si_3 O_{10}$ . Положивъ  $R = K + H$ , мы получимъ формулу крайняго кислаго члена слюды. Основной крайній членъ ряда выразится, аналогично калиевому нефелину, формулою 2 ( $R_2 Al_2 Si_3 O_{10}$ ),  $R_2 Al_2 O_4$ , гдѣ подъ R также разумѣется  $K + H$ . Наконецъ промежуточные члены возможно вывести изъ крайняго основнаго черезъ частичное отщепленіе группы  $R_2 Al_2 O_4$ . Но это можно сдѣлать только въ томъ случаѣ, если будетъ показано, что промежуточные члены не представляютъ собою механической смѣси основнаго члена ряда слюды съ кислымъ въ различныхъ отношеніяхъ. О возможности существованія такихъ смѣсей свидѣтельствуетъ, напр., свойство биотита и мусковита

такъ привязано и тѣсно пророснато другъ друга, что раздѣленіе ихъ, повидимому, невозможно.

Отношеніе калия къ водороду въ калиевыхъ слюдахъ непостоянно. Какъ у основнаго, такъ и у кислаго представителя этого ряда наиболее часто K относится къ H какъ 1 : 1 или какъ 1 : 2. Формулы конечныхъ членовъ, слѣдовательно:



Что калий въ формулѣ IV не принадлежитъ къ группѣ алюмината, это вытекаетъ изъ генетическаго отношенія калиевыхъ слюды къ нефелину: въ послѣднемъ прежде всего отщепляется тотъ калий, который въ видѣ алюмината соединенъ съ глиноземомъ. Предпочитая кромѣ того существованіе генетическаго соотношенія между отдельными членами ряда слюды, т. е. считая возможнымъ вывести кислые члены ряда изъ основнаго при помощи отщепленія группы  $K_2 Al_2 O_4$ , доводя молекулярный вѣсъ I формулы ушестерить, II удвоить и III и IV утроить. Въ результатѣ получаются такія формулы:

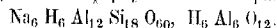


Кромѣ разсмотрѣнныхъ существуютъ еще болѣе бѣдные калиемъ и соответственно этому болѣе богатые водою разновидности слюды, которая, по всей вѣроятности, представляють переходную стадію отъ слюды къ каолину.

Наконецъ, что касается содержанія магнезій и закиси желѣза въ слюдахъ, то въ настоящую минуту объ этихъ веществахъ сказать ничего опредѣленнаго нельзя. Если они входятъ въ слюду въ видѣ группы  $2 RO, SiO_2$  (т. е.

оливины), какъ это и принимаетъ Tschermak для мерокена, то послѣ выдѣленія этой группы, кислотность остатка должна мѣняться. Такъ какъ степень кислотности обыкновенно опредѣляется отношеніемъ  $\text{SiO}_2$  къ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , то въ данномъ случаѣ она должна уменьшиться. Соответственно небольшому количеству Fe и Mg несомнѣтельно будетъ и содержаніе  $\text{SiO}_2$  въ группѣ  $2\text{RO} \cdot \text{SiO}_2$ . Отсюда паденіе кислотности съ выдѣленіемъ этой группы не должно быть велико.

Строеніе натровой слюды или такъ называемаго паргонита, согласуется съ формулой IV и выражается:



Относительно строения другихъ разновидностей слюды можно высказать только догадки. Сколько нибудь твердой опоры, казая дается только примѣненіемъ экспериментальнаго метода, въ сужденіи по этому вопросу до сихъ поръ не существовало вовсе.

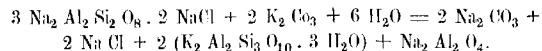
#### 4. Группа содалита.

Въ введеніи было замѣчено, что содалитъ можно разсматривать, какъ гидратъ нефелина, въ которомъ вода замѣщена хлористымъ натріемъ. Если бы удалось содалитъ разбѣднить на такія составныя части, которыя представляли бы сходство съ продуктами разбѣденія гидрата нефелина, то высказанное мнѣніе нашло бы себѣ въ этомъ существенную опору. Для этой цѣли были изслѣдованы какъ искусственныя, такъ и природныя содалиты.

Въ самомъ дѣлѣ аналогія оказалась полезнѣйшая: содалиты при дѣйствіи на нихъ раствора углекислаго калия, подобно гидрату натріеваго нефелина, отщепляютъ треть натра и глинозема въ видѣ алюмината и, теряя присоединенную соль, переходятъ въ калиевый патролитъ.

№ 18. Годубой хлористый содалитъ изъ эвболитоваго сѣнита съ  $\text{H}_2\text{O}$ , отдѣленный при помощи двойной соли йодистаго калия и ртути.

4 гр. его, при обработкѣ двухпроцентнымъ растворомъ углекислаго калия сначала при температурѣ  $192-195^\circ$  въ теченіи 77 часовъ, а затѣмъ при темп.  $211-214^\circ$  въ теченіи 78 ч., распался на калиевый патролитъ, натріевый алюминатъ и хлористый натрій, какъ это показываетъ слѣдующее уравненіе:



№ 19 полученнѣйшій калиевый патролитъ; онъ состоитъ главнымъ образомъ изъ глобулитовъ и отчасти изъ кристичныхъ иголокъ.

№ 20 и № 21. Вещества, перешедшія въ растворъ. Анализъ въ граммахъ:

	№ 18.	№ 19.	№ 20.	№ 21.	№ 20 + № 21. По вычисленію.
$\text{H}_2\text{O}$ . . . .	1.45	12.50			
$\text{SiO}_2$ . . . .	36.90	43.52	0.0106 <sup>1)</sup>	0.03	0.0406
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . .	31.60	22.73	0.3873	0.066	0.4533 <sup>1)</sup>
CaO . . . .	0.05				0.421
$\text{K}_2\text{O}$ . . . .		21.25			
$\text{Na}_2\text{O}$ . . . .	18.92				
NaCl . . . .	11.15				
	100.07	100.			

1) Присутствіе кремниекислоты, какъ и въ предыдущихъ случаяхъ, сълѣдуетъ приписать растворимости калиеваго патролита въ водѣ, содержащей щелочь.

2) Отнявъ отъ этого количества 0.023 гр.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , принадлежащее патролиту, получаемъ остатокъ = 0.4303 гр. вмѣсто вычисленныхъ 0.421 гр.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Согласіе, значитъ, удовлетворительное.

Примѣчаніе II. Когда 3 гр. содалита съ Везувія, анализъ котораго сообщается ниже, были обработаны 1 литромъ однопроцентнаго раствора углекислаго калия при нагрѣваніи на водной банѣ въ теченіи семи дней, то процессъ протекалъ значительно медленнѣе, чѣмъ въ предыдущихъ случаяхъ, но въ томъ же направлеиіи, какъ и при 200°.

№ 22-ой представляетъ анализъ веществъ, перешедшихъ при этомъ въ растворъ, за исключеніемъ натра, который не былъ опредѣленъ.

Теперь следуют еще опыты, произведенные съ искусственными содалитами.

Начинаем съ хлористаго содалита  $3 \text{ Na}_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_2 \text{ O}_8$ ,  $2 \text{ NaCl}$ , полученнаго рафини<sup>1)</sup> мокрять путемъ. 4 гр. его нагреваемъ съ 500 к. с. двухпроцентнаго раствора углекислаго калия при температурѣ 200–210° въ теченіи 122 часовъ. Такъ какъ при этомъ реакціи не дошла до конца, то нагреваніе было повторено съ новымъ количествомъ раствора. Оно продолжалось 126 часовъ при температурѣ 184–187°.

№ 23. Анализъ полученнаго такимъ образомъ калиеваго патролита. Онъ состоялъ изъ частицъ изъ шариковъ величиною 0.03 мм. и продолжень длинною 0.014 и толщиною 0.001 мм., изъ частицъ же изъ глобулитовъ величиною 0.0004 мм. и зернышекъ со слабо выраженою способностью двойнаго лучепреломленія.

	№ 23.	№ 24.
H <sub>2</sub> O . . . . .	12.76	13.50
SiO <sub>2</sub> . . . . .	42.55	41.81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	23.45	23.44
K <sub>2</sub> O . . . . .	21.06	21.25
	99.82	100

№ 24 — калиевый патролитъ, полученный посредствомъ обработки 4 гр. евриокислаго содалита<sup>2)</sup>  $3 \text{ Na}_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_2 \text{ O}_8$ ,  $\text{Na}_2 \text{ SO}_4$ ,  $3 \text{ H}_2\text{O}$  сейчасъ описаннымъ способомъ. Продолжительность опыта и температура были: въ первый разъ

	№ 23.
SiO <sub>2</sub> . . . . .	0.0786
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0.0844
NaCl . . . . .	0.092

Находимому, въ растворъ перешло относительно большое количество патролита. Опытъ законченъ не былъ и продолжается въ настоящее время.

1) Thøgers Z. f. Anorg. Chem. (1892), 2, 70 № 3.

2) l. c. 83, № 17.

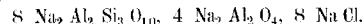
100 час. и 176–181°, второй — 101 часъ и 196–204°. При микроскопическомъ изслѣдованіи продуктъ оказался состоящимъ изъ глобулитовъ, величиною 0.0003 мм., и долинулитовъ, длиною 0.0057 мм. и толщиною 0.0003 мм.

Въ обоихъ случаяхъ въ растворъ перешло замѣтное количество глинозема въ видѣ алюмината; количество послѣдняго не было однако опредѣлено.

Въ виду всего сказаннаго конституція содалита выражается формулой:



На основаніи изображеній, развитыхъ мною въ другомъ мѣстѣ<sup>1)</sup>, за мѣншимъ молекулярнаго вѣса содалита надо принять:



Если мы въ послѣдней формулѣ вмѣсто 8 NaCl напишемъ 4 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, то получимъ конституціонную формулу евриокислаго содалита или такъ называемаго позанса. При замѣнѣ всего NaCl четырьмя же частицами Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> получимъ двухъкислотный содалитъ или ультрамаринъ, какъ его обыкновенно называютъ, и т. д.

Въ то время какъ щелочные растворы углекислаго калия способны разсѣдять содалитъ на калиевый патролитъ, хлористый натрій и алюминатъ натрія, нейтрально реагирующіе калиевыя соли дѣйствуютъ на содалитъ такъ же, какъ вода на калиевый педеритъ (стр. 12). Однако сходство обоихъ реакцій не совсемъ полное. Продуктами разложенія содалита являются хлористый натрій, трудно растворимое въ соляной кислотѣ слѣдующаго вещества, калиевый патролитъ, алюминатъ щелочи, наконецъ свободная щелочь.

На 3 гр. содалита съ HCl было взято 500 к. с. раствора хлористаго калия. Пришлось три раза перемѣнить растворъ, прежде чѣмъ въ содалитѣ большая часть натрія была замѣщена калиемъ. Даже послѣ троекратной обработки часть натрія осталась незамѣщенной.

1) Z. f. anorg. Chem. (1892), 2, 128.

№ № 25 - 28. Перешедшие в раствор вещества.

№ 29. Получившийся продукт, состоящий из неправильной формы зернышек и слобулитов. Къ нему было примѣшано около 6,04 % неразложившагося содалита. Количество послѣдняго было вычислено по содержанию въ немъ хлора.

№ 29 а = № 29, послѣ вычета пентагидрата содалита. Представляет собою смесь, состоящую изъ калиевого патролита  $K_2 Al_2 Si_3 O_{10} \cdot 3 H_2 O$  и изъ силиката, близкаго стоящаго къ группѣ слюды (сравни опыты № № 14 - 15).

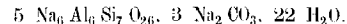
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
№ 25 по истеченіи 96 часовъ при 186°	195°	0.0016	0.0670
№ 26 " " 96 " " 196	201°	0.0015	0.0465
№ 27 " " 93 " " 190	194°	Слѣды	0.01
№ 28 " " 100 " " 204	205°	Слѣды	0.011
		0.0031	0.1345

	№ 29.	№ 29 а.
H <sub>2</sub> O . . . . .	11.60	12.40
SiO <sub>2</sub> . . . . .	41.17	41.59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	29.58	29.56
K <sub>2</sub> O . . . . .	15.22	16.27
Na <sub>2</sub> O . . . . .	1.66	0.18
Cl . . . . .	0.37	
	99.60	100.
Cl <sub>2</sub> = 0 . . . . .	0.08	
	99.52	

Когда 2.2 гр. того же самого содалита изъ Ditré были нагрѣты съ двухпроцентнымъ растворомъ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, то черезъ 102 часа послѣ начала опыта выдѣлился почти весь NaCl, отдѣленіе патрового алюмината было незначительно и только

нѣсколько увеличилось при повторной обработкѣ 1); хлористый натрій былъ отчасти замѣненъ углекислымъ. Продукты реакціи явились углекислый содалитъ, составъ котораго обнаруживается анализъ № 33 2).

№ 33 а соответствуетъ формулѣ:



	№ 33	№ 33 а (вычислено)
H <sub>2</sub> O . . . . .	7.28 3)	7.51
SiO <sub>2</sub> . . . . .	40.03	39.82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	28.97	29.01
Na <sub>2</sub> O . . . . .	21.20	21.16
CO <sub>2</sub> . . . . .	2.52	2.50
	100.	100.

1) № № 30 - 32. Вещества, перешедшія въ растворъ при трехкратной обработкѣ углекислымъ натріемъ въ количествѣ

		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
200 к. с. въ продолженіи 102 часовъ при 215°	219°	0.0015	0.064	№ 30
500 " " " " 96 " " 183°	191°	0.034	0.046	№ 31
200 " " " " 98 " " 174°	179°	0.0075	0.0035	№ 32
	296 часовъ	0.0430	0.1135	

Примѣчаніе III. Канкринитъ, встречающійся въ природѣ, также выдѣляется, при дѣйствіи на него вода, часть входящаго въ его составъ алюмината. При обработкѣ 3.2 гр. канкринита изъ Breveja дистиллированной водой въ теченіи 204 часовъ при 220 - 231° перешли въ растворъ слѣдующія вещества:

	№ 34.	№ 35.
SiO <sub>2</sub> . . . . .	0.0061	0.0072
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0.03	0.029
CaO . . . . .	0.0011	
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0.0941	0.0967.

Превосходнымъ и уже проанализированнымъ матеріаломъ канкринита обладали въ любезности г. профессоръ П. П. Делъбергъ. Сравни анализъ его Z. d. d. G. G. (1887), 598.

2) Продукты односторонней реакціи были окрашены въ розовый цвѣтъ, вследствие выдѣлившейся окиси железа. При изслѣдованіи воды микроскопомъ она оказалась состоящей изъ глинчатыхъ образцовъ изъ двояко-преломляющихся зеренъ, отчасти же изъ шестигонныхъ листочковъ съ закругленными углами, величиною въ 0.01 мм и изъ мелкихъ вѣроятно гексагональныхъ призмочекъ, съ сильно выраженной способностью двойного лучепреломленія, характеризующихся прямымъ поперѣкомъ.

3) Изъ разницы.

Последний опыт позволяет сделать следующее заключение относительно строения кислых углекислых содалитов (канкринитов). Искусственно полученные проф. Лембергом<sup>1)</sup> и мною<sup>2)</sup> основные продукты вполне примыкают к ряду хлористых содалитов<sup>3)</sup>. Природные же содалиты отличаются от них содержанием калия и большою кислотностью. Отношение глинозема к кремнекислоте приближается в них к тем же отношениям в нефелине<sup>4)</sup>. Еще более кремнекислоты содержат углекислые содалиты проф. Лемберга<sup>5)</sup> ( $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 3$ ), полученные из сванодита, прецита и сколецита. Это самые кислые члены этого ряда.

Спрашивается теперь, какая зависимость существует между кислыми и основными содалитами? На основании предыдущего всего естественно понимается зависимость между этими двумя группами, если мы станем все содалиты рассматривать как производная натролита. Связанный с углекислым натрием, этот силикат образует кислородный член ряда содалитов  $2 Na_2 Al_2 Si_3 O_{10} \cdot Na_2 CO_3 \cdot xH_2O$ . Если же сюда присоединить еще алюминат натрия, то получится основной член ряда. Крайний предель достигнуть, если отношение глинозема к кремнекислоте  $= 1 : 2 = 2 Na_2 Al_2 Si_3 O_{10} \cdot Na_2 Al_2 O_4 \cdot Na_2 CO_3 \cdot xH_2O$ .

Наиболее кислые углекислые содалиты были получены проф. Лембергом в концентрированном растворе  $Na_2 CO_3$ . Вероятно они и не могут существовать в слабых растворах; но крайней мере в природе их никогда не

находили. Иначе относятся члены сь средним содержанием кремнекислоты. Даже в слабых растворах они отличаются постоянством. Содержание углекислых солей<sup>1)</sup> в них находится в тьбной зависимости от содержания карбонатов, падает сь содержанием воды и наоборот<sup>2)</sup>. У содалитов, наиболее богатых углекислою солью, на одну часть сухой приходится 6 частей кремнекислоты. Такие отношения наблюдаются, как у основных, так и у кислых членов этого ряда.

Дистиллированная вода действует на содалит совершенно так, как на гидрат натриевого нефелина (стр. 8). Продуктами разложения является главным образом: натролит, натриевый алюминат и хлористый натрий; кроме того образуются: накритообразный силикат и гидрат натрия<sup>3)</sup>.

№ 36. Вещества, перешедши в раствор при нагревании 3.4 гр. содалита сь  $H_2O$  в течение 177 часов сь 500 к. с. дистиллированной воды при 193—198°.

№ 37. Вещества, перешедши в раствор при повторном нагревании сь дистиллированной водой в продолжении 115 часов при 203—206°.

	№ 36	№ 37.
$SiO_2$	0.01	0.03
$Al_2O_3$	0.204	0.047
$Na_2O$	0.222	0.057
$NaCl$	0.29	0.06

Количество выдвигавшегося натра составляет  $\frac{4}{9}$ <sup>4)</sup> всего количества этого вещества в содалите, количество же отщепившагося глинозема только  $\frac{2}{9}$ <sup>5)</sup>

1) Z. d. d. G. G. (1876), 580; 1883, 583 ff, 593, 607; (1885), 962; (1887), 563, 572, 583, 599; (1888), 651, 655.

2) Z. f. Anorg. Ch. (1892), 2, 101, 103—107.

3) l. c. 128.

4) Ср. вещества, искусственно полученные проф. Лембергом, Z. d. d. G. G. (1883), 584, № 5 а, 607, № 34 а; (1885), 963, № 4 а, 965, № 5 д (хлористый содалит).

5) ib. (1887), 572, 580, 581.

1) Ср. анализы канкринита у Hütze. Handb. d. Min. (1892), 881.

2) Thuggatt, Z. f. Anorg. Chem. (1892), 2, 79 и 127.

3) Ср. уравнение выражающее сходную реакцию гидрата натриевого нефелина.

4) Вычислено 0.285 гр.  $Na_2O$ , найдено 0.279 гр.

5) Вычислено 0.239 гр.  $Al_2O_3$ , найдено 0.251 гр.

№ 38. Отвѣчаетъ составу главнаго продукта — смѣси натролита съ накритомъ.

	№ 38.	№ 38 а.	№ 38 б.
H <sub>2</sub> O . . . . .	9.78	8.42	1.36
SiO <sub>2</sub> . . . . .	46.26	42.40	4.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	27.00	23.85	3.15
Na <sub>2</sub> O . . . . .	14.50	14.50	
R <sup>1)</sup> . . . . .	2.92		2.92
	100.46	88.87	11.59

По содержанию (14.50 %) натра въ смѣси № 38 можно вычислить заключающееся въ послѣдней количество натролита = 88.87 % (№ 38 а). Опять послѣднее отъ № 38, получимъ въ остатокъ количество накрита, растворяющагося въ соляной кислотѣ = 8.57 % (№ 38 б).

Какъ видно изъ этихъ опытовъ, содалитъ относится къ дистиллированной водѣ совершенно такъ же, какъ гидратъ натроваго нефелина. Если исключить реакцію отдѣленія хлористаго натрія, то въ обоихъ случаяхъ не только происходятъ одинъ и тѣ же главные продукты раз-

1) Нерастворившейся въ соляной кислотѣ накритъ.

Примѣчаніе IV. Если увеличить количество дѣйствующей воды, то разпаденіе содалита на его составныя части происходитъ быстрее.

3 гр. содалита изъ Дитб<sup>6</sup> были вытравы съ 880 к. с. дистиллированной воды въ теченіи 120 час. при 222—228°.

№ 39. Переведенія въ растворъ вещества.

	№ 39.	№ 40.
H <sub>2</sub> O . . . . .		13.87
SiO <sub>2</sub> . . . . .	0.049	38.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0.234	39.71
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0.2848	8.92
NaCl . . . . .	0.31	

100

Въ твердомъ видѣ получился: крошечнаго количества нерастворившагося содалита, натролитъ, накритъ и огмасы гидратъ глинозема. Послѣдній выдѣлился изъ натроваго алюмината при промываніи смѣси водой.

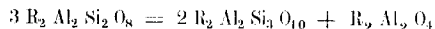
№ 40 обнаруживаетъ составъ этой смѣси.

паденія, но даже побочныя реакціи имѣютъ то же теченіе. Что касается послѣднихъ, то при употребленіи слабыхъ растворовъ фудраго натра, онѣ, вѣроятно, могутъ быть совсѣмъ устранены. Подтверженіе такому предположенію можно найти въ опытѣ № 19, гдѣ содалитъ былъ обработанъ слабымъ растворомъ углекислаго калия. Какъ извѣстно, углекислый калий разлагается водой, причемъ въ растворѣ образуется свободная щелочь<sup>1)</sup>. Въ присутствіи же избытка послѣдней отдѣлившіеся алюминаты калия могутъ остаться въ растворѣ. И дѣйствительно, какъ показывалъ опытъ, отдѣленія глинозема не было вовсе. Далѣе, избытокъ находившагося въ растворѣ калия, по закону дѣйствія массъ, прешитовалъ тому, чтобы изъ R<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> выдѣлялось болѣе калия, чѣмъ глинозема. Напротивъ того, при дѣйствіи воды всѣ эти побочныя реакціи были неизбежны, и потому при распаденіи калиевыхъ силикатовъ происходили слѣдующія вещества, при распаденіи же силикатовъ, содержащихъ натръ — каолинъ. Подобно водѣ дѣйствуютъ слабыя растворы тѣхъ солей калия и натрія, которыя не разлагаются водой. И сослѣсь здѣсь на опытъ № 29, гдѣ содалитъ изъ Дитб<sup>6</sup> былъ подвергнутъ дѣйствію двухпроцентнаго раствора хлористаго калия. Въ этомъ опытѣ образовалась слѣва.

Натровыя соли усложняютъ реакцію тѣмъ, что онѣ сами соединяются съ продуктами разпаденія содалита и опять даютъ содалитоподобныя вещества. Такъ при дѣйствіи слабого раствора углекислаго натрія на обыкновенный хлористый содалитъ получился извѣстный углекислый содалитъ (№ 33).

1) Указъ въ L<sup>100</sup> — нормальномъ (приблизительно 1%-номъ) растворѣ по Scheid'sy (Phil Mag. 35, 363; также Berl. Ber. [1896], 26, 357) разлагается 3.17% углекислаго натрія. Для углекислаго калия вообще слѣдуетъ ожидать такихъ же чиселъ, а въ дѣлѣмъ случаѣ еще большихъ, такъ какъ при повышеніи температуры гидролизъ усиливается.

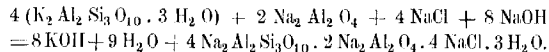
Изъ всего вышесказаннаго слѣдуетъ, что реакція :



вызывается единственно дѣйствіемъ дистиллированной воды. Присутствіе щелочныхъ солей иногда способствуетъ такому теченію ея, иногда же усложняетъ его, смотря по природѣ электроположительнаго и электроотрицательнаго „іона“ реагирующей соли. Когда концентрація раствора, возрастая, переходитъ извѣстную границу, то реакція не совершается вовсе<sup>1)</sup>.

Познакомившись ближе съ продуктами разложенія содалита, остается намъ еще обратно изъ полученныхъ продуктовъ путемъ синтеза восстановить первоначальное соединеніе.

Для этого нагревался 1,7 гр. калиеваго натролита № 2 съ 8,74 гр. хлористаго алюминія, 15,50 гр. бѣлаго натра<sup>2)</sup> и 150 к. с. воды въ теч. 77 час. при 192—195°. Въ продуктѣ получились содалитъ<sup>3)</sup> № 41. Реакція совершилась по слѣдующему уравненію :



Въ растворѣ можно было констатировать только 0,004 гр. кремнекислоты.

№ 41 а. Составъ содалита, вычисленный по формулѣ  $8 Na_2 Al_2 Si_2 O_8$ , 4 NaCl, 3 H<sub>2</sub>O.

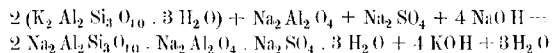
Кромѣ того нагревался 2 гр. калиеваго натролита № 24 съ 30 гр. натровыхъ квасцовъ, 15,50 гр. бѣлаго натра и 150 к. с. воды при 184—190° въ теченіи 79 ча-

1) Ср. ниже часть II.

2) Бѣкій натръ былъ взятъ въ избыткѣ, чтобы перевести въ растворъ весь глиноземъ.

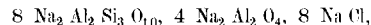
3) Составляющій изъ глобулитовъ и зеренъ величиною въ 0,006 мм.

совъ. Въ продуктѣ получились сферокристаллы содалитъ № 42 9) по слѣдующему уравненію :



	№ 41.	№ 41 а (вычислено).	№ 42	№ 43.
H <sub>2</sub> O	2,39	2,11	6,09	2,27
SiO <sub>2</sub>	36,21	37,50	34,52	37,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,63	31,87	29,35	32,16
Na <sub>2</sub> O	25,09	24,18	18,12	24,09
Cl	5,43	5,55		5,61
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			11,89	
	100,75	101,21	99,97	101,26
Cl <sub>2</sub> O	1,22	1,21		1,26
	99,53	100.		100.

Наконецъ опытъ былъ произведенъ съ природнымъ натролитомъ изъ Hohenwiel<sup>3)</sup>. Опытъ былъ подвергнуть той же обработкѣ, что и № 41. Продолжительность реакціи 77 часовъ, температура 193—194°. Результатомъ явился содалитъ № 43<sup>3)</sup>. Изъ шп. магнезита сомнѣяніи, что натролитъ, присоединивъ натриевый алюминатъ и хлористый натрій, перешелъ въ содалитъ. Конституціонная формула содалита :



вызведенная мною на основаніи реакціи разложенія содалита, вполне оправдывается только что описанными синтезами.

1) Окрашенный въ сѣдлорозовый цвѣтъ отъ выдѣливагося жѣзла.

2) Прекраснымъ и уже проанализированнымъ минераломъ я обязанъ любезности с. проф. Демьерга. Срав. его анализъ Z. d. G. G. (1876), 550, № 4.

3) Составляющій главнымъ образомъ изъ глобулитовъ, среди которыхъ попадаются кое-гдѣ и ромбоидескіе додекаэдры. Вѣсъ полученнаго содалита нѣсколько превышаетъ 2,5 гр., между тѣмъ какъ натролита для опыта было взято всего только 2 гр. Въ растворѣ оказалось 0,0036 гр. кремнекислоты.

## 5. Явления метамерии в ряду содалита.

Формулов 8 Na<sub>2</sub> Al<sub>2</sub> Si<sub>2</sub> O<sub>10</sub>, 4 Na<sub>2</sub> Al<sub>2</sub> O<sub>4</sub>, 8 NaCl выражается строение какъ природнаго содалита изъ Dittré, такъ и того искусственнаго продукта, который былъ полученъ изъ каолина. Тѣмъ же менѣе эти вещества не тождественны. При обработкѣ растворомъ хлористаго кальция, содалитъ изъ Dittré теряетъ весь свой хлористый натрій и переходитъ въ гидратъ кальціеваго нефелина, искусственный же, воднымъ путемъ полученный содалитъ при тѣхъ же условияхъ даетъ хлористо-кальціевый содалитъ 9 Ca Al<sub>2</sub> Si<sub>2</sub> O<sub>8</sub>, 2 (CaCl<sub>2</sub>, 20 H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>). Такъ какъ дистилаторъ при опытѣ не былъ плотно закрытъ, то содержание воды въ кальціевомъ нефелинѣ Ca Al<sub>2</sub> Si<sub>2</sub> O<sub>8</sub> осталось неизвѣстнымъ. Описанный опытъ былъ еще разъ повторенъ, а вмѣстѣ съ тѣмъ были подернцуты сравнительному изслѣдованію содалиты и другихъ мѣстоорожденій. Во всѣхъ опытахъ употребился 15-процентный растворъ хлористаго кальция<sup>2)</sup>, и на каждые 3 гр. содалита бралось 190 к. с. этого раствора. Черезъ каждые 100 часовъ растворъ возобновлялся. Опытъ продолжался до тѣхъ поръ, пока весь натрій содалита не былъ замѣненъ кальціемъ.

№ 44. Двойно преломляющія зерна и глобулиты, полученные изъ содалита съ Dittré<sup>3)</sup>, при обработкѣ его въ теченіи 387 час. при 186—211°.

№ 44 а соответствуетъ формулѣ 8 Ca Al<sub>2</sub> Si<sub>2</sub> O<sub>8</sub>, 11 H<sub>2</sub>O.

№ 45. Содалитъ изъ эвезитоваго сіенита изъ Миссиссиппи<sup>4)</sup>, не совсѣмъ свѣжій, голубого цвѣта, онъ образуетъ отложение въ щеляхъ и трещинахъ въ эвезитѣ<sup>5)</sup>.

1) Z. f. anorg. Ch. (1892), 2, 119 ff.

2) Растворъ хлористаго кальция долженъ обладать нейтральною реакціей.

3) Срав. анализъ его на стр. 19.

4) №№ 45 и 47 я обязанъ любезности горнаго инженера г. Дѣна, хранителя горнаго музея въ С. П. В.; считаю долгомъ выразить благодарность также и г. проф. Дембюру, который не отказался быть посредникомъ въ нашихъ сношеніяхъ.

5) Отделенный гидротермическимъ путемъ.

№ 46. Глобулиты и маргариты, полученные изъ № 45 послѣ 387 часоваго нагреванія при температурѣ 182—205°).

	№ 44.	№ 44 а (вычислено).	№ 45.	№ 46.
H <sub>2</sub> O . . . . .	8.29	8.17	3.01	10.94 <sup>1)</sup>
SiO <sub>2</sub> . . . . .	39.47	39.64	37.75	39.17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	33.72	33.69	31.04	32.98
CaO . . . . .	18.25	18.50	0.27	17.10
K <sub>2</sub> O . . . . .			0.54	
Na <sub>2</sub> O . . . . .			22.92	0.66
Cl . . . . .			6.16	
	99.73	100	101.69	100.85
Cl <sub>2</sub> = 0 . . . . .			1.39	
			100.30	

№ 47. Содалитъ изъ Туркестана съ интенсивною синею окраской, взятъ отъ пугри, хранившагося въ Riksmusem въ Стокгольмѣ, гдѣ онъ считался за глауколитъ изъ окрестностей Байкала (№ 5192)<sup>2)</sup>. Отдѣленъ выюль отъ всѣхъ сопровождающихъ его минераловъ посредствомъ двойной соли іодистаго калия и рутія.

№ 47 а соответствуетъ формулѣ 3 Na<sub>2</sub> Al<sub>2</sub> Si<sub>2</sub> O<sub>8</sub>, 2 NaCl.

№ 48. Продуктъ, полученный послѣ 379-часовой обработки при темпер. 186—206°, послѣ отдѣленія отъ него 42.33% неразложившагося содалита.

№ 48 а соответствуетъ формулѣ 4 CaAl<sub>2</sub> Si<sub>2</sub> O<sub>8</sub>, 9 H<sub>2</sub>O.

	№ 47.	№ 47 а (вычислено).	№ 48.	№ 48 а (вычислено).
H <sub>2</sub> O . . . . .	0.10		12.36	12.72
SiO <sub>2</sub> . . . . .	37.24	37.15	37.63	37.68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	31.75	31.58	32.29	32.02
CaO . . . . .	3)		17.72	17.58
Na <sub>2</sub> O . . . . .	25.28	25.59		
Cl . . . . .	7.23	7.33		
	101.60	101.65	100	100
Cl <sub>2</sub> = 0 . . . . .	1.63	1.65		
	99.97	100		

1) Отсюда въ эвекаторѣ по истеченіи 4 дней терится 2,25 %.

2) Срав. Brögger и Wäckström. Z. f. Kryst. (1891), 18, 222.

3) Кальцій опредѣлить не удалось; слѣды сѣры не были опредѣлены особо.

№ 49. Содалитъ изъ Arenal'а, голубой, концентрически-слоистчатый, халцедоноподобный; онъ сильно напоминаетъ содалитъ изъ Klein-Агб, описание котораго сдѣлано В г о г - g e r'омъ<sup>1)</sup> и который, по его мнѣнію, произошелъ гидрохимическимъ путемъ. Онъ былъ уже несколько разложенъ: часть хлористаго натрія замѣщена въ немъ водою.

№ 49а соответствуетъ формулѣ  $4 \text{ Na}_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_2 \text{ O}_8 \cdot 2 \text{ NaCl}, 2 \text{ H}_2\text{O}$ .

№ 50. Глобулиты, полученные изъ № 49 послѣ 383-часоваго дѣйствія раствора хлористаго кальція при 196° 211°.

№ 51. Бѣлый содалитъ съ Везувія, отдѣленный отъ примѣшаннаго къ нему санидина и ангита посредствомъ двойной соли йодистаго калия и ртути. При обработкѣ кислотой, а также и при растираніи въ агатовой ступкѣ онъ развиваетъ сѣроводородъ и такимъ образомъ обнаруживаетъ свойства сѣрнистаго воднаго содалита (бѣлаго ультрамарина<sup>2)</sup>).

№ 52. Глобулиты и мелкія двоякопреломляющія шлолчки, полученные при обработкѣ № 51 растворомъ хлористаго кальція въ теченіи 481 часа при температурѣ 182° 211°.

	№ 49.	№ 49а (вычислено).	№ 50.	№ 51.	№ 52.
H <sub>2</sub> O . . .	2.76	2.79	8.15 <sup>3)</sup>	1.46	10.05 <sup>4)</sup>
SiO <sub>2</sub> . . .	37.82	37.24	40.32	36.19	38.43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	31.15	31.65	33.10	31.36	32.62
CaO . . .	0.33		17.05	0.13	17.36
K <sub>2</sub> O . . .	0.13			1.56	
Na <sub>2</sub> O . . .	23.03	24.05	1.42	23.74	0.68
Cl . . .	5.64	5.51	Слѣды	6.92	
	100.86	101.24	100.04	101.36	99.14
Cl <sub>2</sub> = 0 . . .	1.27	1.24		1.56	
	99.59	100		99.80	

1) Z. f. Kryst. (1890), 16, 180.

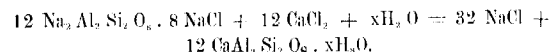
2) Cp. L e m b e r g Z. d. G. G. (1883), 585, 595; T h u g n t t, Z. f. Anorg. Ch. (1892), 2, 94. Недавно W e i s s e n e k (Tschern. M. P. M. (1893), 13, 170) открылъ посредствомъ рекомендованной проф. Лембергемъ микрохимической реакціи также бѣлѣватый ультрамаринъ въ поземѣ и галюитѣ фюонитовъ изъ Недаи.

3) Отсюда по истеченіи 48 часъ, было потеряно въ эвекаторѣ 1.60% H<sub>2</sub>O.

4) Въ эвекаторѣ по истеченіи 4 мѣсяцевъ, потеряно 4% H<sub>2</sub>O.

Содержаніе воды во всѣхъ этихъ продуктахъ непостоянно: оно достигаетъ максимума въ № 48, въ остальныхъ оно колеблется однако въ тѣсныхъ предѣлахъ. Часть этой воды гигроскопическая, что вполне возможно въ виду тонкости порошка. Сюда относится, повидимому, та вода, которая въ относительно короткое время тухаетъ въ эвекаторѣ. Кромѣ того замѣтна разница въ скорости разложенія. Искусственный пирогешии содалитъ разлагается скорѣе всѣхъ другихъ и присоединяетъ самое малое количество кристаллизационной воды; между тѣмъ какъ туркестанскій содалитъ, разлагающійся медленнѣе остальныхъ, присоединяетъ самое большое количество воды.

Въ общемъ только что описанные содалиты представляютъ много сходства и между собой, и съ тѣмъ искусственнымъ, полученнымъ огненнымъ путемъ содалитомъ, который былъ мною описанъ раньше (I. с. 121); все они приблизительно въ одинаковое время мѣняютъ свой натрій на кальцій и, присоединяя воду, выделяютъ хлористый натрій, какъ это показываетъ слѣдующее уравненіе:



На основаніи вышеописанныхъ реакцій мы должны различать три метамерныхъ содалита состава  $8 \text{ Na}_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_2 \text{ O}_8, 4 \text{ Na}_2 \text{ Al}_2 \text{ O}_4, 8 \text{ NaCl}$ :

1. Искусственный, воднымъ путемъ полученный содалитъ, который при обработкѣ хлористымъ кальціемъ даетъ хлористокальціевый содалитъ:  $3 (3 \text{ Na}_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_2 \text{ O}_8 + 2 \text{ NaCl}) + 11 \text{ CaCl}_2 + 20 \text{ H}_2\text{O} = 24 \text{ NaCl} + 9 \text{ CaAl}_2 \text{ Si}_2 \text{ O}_8 + 2 \text{ CaCl}_2 + 20 \text{ H}_2\text{O}$ .

2. Содалитъ изъ эволютоваго сѣнита (изъ Arenal'а, Dittó и изъ Мисска<sup>1)</sup>) и содалитъ съ Везувія,

1) Сравнительно малое содержаніе NaCl въ содалитахъ изъ Мисска и Arenal'а обуславливается уже названными въ нихъ процессомъ разложенія. Въ остальныхъ они вполне сходны съ содалитомъ изъ Dittó.

переходит в более бедный водою кальциевый нефелин.  
 $8 (3 \text{ Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{ NaCl}) + 24 \text{ CaCl}_2 + 33 \text{ H}_2\text{O} = 64 \text{ NaCl} + 8 (8 \text{ CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 11 \text{ H}_2\text{O})$ .

3. Содалит из Туркестана дающий более богатый водою кальциевый нефелин<sup>1)</sup>.  
 $4 (3 \text{ Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{NaCl}) + 12 \text{ CaCl}_2 + 27 \text{ H}_2\text{O} = 3 (4 \text{ CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}) + 32 \text{ NaCl}$ .

Искусственный пирогенный содалит формулы

$8 \text{ Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $4 \text{ Na}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $6 \text{ NaCl}$ , как бедный хлористым натрием не может быть предметом наших исследований в этом мѣстѣ.

О причинах такой метамерии в настоящую минуту положительного нельзя сказать ничего.

Хлористые и сѣрнокислые содалиты, повидному, такъ близко стояще другъ къ другу, при обработкѣ растворомъ хлористаго кальция, даютъ различные продукты. Такъ, на основаніи работъ проф. Лембергера<sup>2)</sup>, гавингъ изъ Niedermendig'a переходитъ въ хлористокальциевый содалитъ, между тѣмъ какъ содалитъ изъ Dittó при тѣхъ же условіяхъ даетъ гидратъ кальциеваго нефелина<sup>3)</sup>.

Въ свою очередь гавинги различныхъ мѣсторожденій тоже разнятся между собою, какъ это видно изъ сѣдующаго опыта.

№ 53. Гавингъ изъ Rieden'a<sup>4)</sup>.

№ 54. Гавингъ № 53, обработанный 15-процентнымъ растворомъ хлористаго кальция въ теченіи 405 часовъ.

1) И разлагающийся вообще медленно преддущихъ.

2) Z. d. d. G. G. (1888), 625.

3) Съ искусственнымъ содалитомъ реакція протекаетъ, повидному, еще иначе. Ср. Thugutt, l. c. 122.

4) Отдѣленный посредствомъ двойной соли йодистой ртути и калия. Что содержаніе хлора въ немъ не можетъ быть приписано случайной примѣси содалита, я обнаружилъ при помощи микрохимической реакціи проф. Лембергера (Z. d. d. G. G. (1890), 738). При обработкѣ провѣрjena азотнокислымъ серебромъ произошла реакція не въ некоторыхъ только мѣстахъ, какъ это должно было быть въ случаѣ примѣси, а на всей поверхности сѣтчатой кристалла.

при температурѣ 198—205°. Приблѣженный къ нему сѣрнокислый кальцій былъ удаленъ посредствомъ повторнаго кипяченія продукта съ дистиллированной водою.

	№ 53.	№ 54.
H <sub>2</sub> O . . . . .	1.26	8.00 <sup>2)</sup>
SiO <sub>2</sub> . . . . .	33.40	38.42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	27.15	31.89
CaO . . . . .	6.05	16.80
MgO . . . . .	0.04	
K <sub>2</sub> O . . . . .	1.42	
Na <sub>2</sub> O . . . . .	17.67	0.68
So <sub>2</sub> . . . . .	10.61	
Cl . . . . .	1.21	
R <sup>1)</sup> . . . . .	1.65	4.61
	100.46	100.40
Cl <sub>2</sub> O . . . . .	0.27	
	100.19	

Отсюда видно, что гавинги изъ Niedermendig'a и изъ Rieden'a, имѣющіе сходные по своему составу, относятся къ хлористому кальцію различно. Въ то время какъ одинъ, по проф. Лембергу, даетъ хлористокальциевый содалитъ  $8 \text{ CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{ CaCl}_2 \cdot 13 \text{ H}_2\text{O}$ , другой переходитъ въ гидратъ кальциеваго нефелина  $8 \text{ CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ . Разница въ концентраціи раствора (25% въ первомъ и 15% во второмъ случаѣ) врядъ ли имѣетъ значеніе въ этой реакціи. Но крайней мѣрѣ, при обработкѣ содалита изъ Dittó 15-процентнымъ и 25-процентнымъ растворами хлористаго кальция получались одни и тѣ же продукты.

## 6. Нефелинъ и Элеолитъ.

Составъ нефелина выражается такой эмпирической формулой:  $\text{R}_{10}\text{Al}_{10}\text{Si}_{11}\text{O}_{42}^3$ ). Подъ R на ряду съ незначитель-

1) Остатокъ нерастворимый съ соляной кислотой.

2) По теплотѣи невеликъ въ экваторѣ было потеряно 3% воды.

3) Въ послѣднее время Latorjo (C. R. de la séance de la Sect. de phys. et de Chim. de la Soc. des nat. de Varsovie (1890) № 8, pag. 7) принимаетъ упрощенную формулу:  $\text{R}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_8$ . Имѣющиеся анализы говорятъ противъ такого упрощенія.

нимъ количествомъ кальция, слѣдуетъ подразумѣвать главнымъ образомъ калий и натрій, которые находятся въ этомъ минералѣ въ отношеніи приблизительно 1 : 4. Безцвѣтная или бѣлая, хорошо окристаллизованная разновиди этого минерала, встречающаяся въ новейшихъ горныхъ породахъ, называется нефелиномъ. Напротивъ того, зеленая и красная разновидности его, обыкновенно характеризующіяся жирнымъ блескомъ, непрозрачная и по большей части плохо окристаллизованная, встречается преимущественно въ древнѣйшихъ горныхъ породахъ и носятъ названіе эвезолита. Исходы изъ того факта, что въ природѣ нефелинъ выступаетъ какъ продуктъ распада сѣдующаго натріево-кальціево-кремнекислороднаго соединения  $\text{Rammelsberg's Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  съ нормальнымъ кальціемъ силикатомъ  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Последний кристаллизуется въ нефелинъ въ гексагональной, въ лейцитѣ же въ тригональной системѣ. Дѣлелеръ<sup>1)</sup> пытался подтвердить предположеніе Раммелсберга путемъ дѣлаго ряда синтезовъ. Посредствомъ сплавленія  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  съ  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  въ разныхъ отношеніяхъ, дѣлелеръ, имѣя бытъ подуметь гексагональные кристаллы; но какъ разъ та смѣсь, которая соответствовала составу природнаго нефелина, не дала химически однородныхъ кристалловъ.

(Clarke<sup>2)</sup> смотритъ на конституцію нефелина существоващо иначе. Онъ опираетъ на довольно близкія отношенія этого минерала къ канкриниту, онъ допускаетъ въ нефелинѣ существованіе одноатомной группы  $\text{NaSiO}_3$ , которая, аналогично радикалу канкринита  $\text{NaCO}_3$ , влечетъ за собою свободное средство алюминія. Въ остальномъ, Clarke понимаетъ нефелинъ, какъ ортосиликатъ  $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_4$  и, пренебрегая ничтожными содержаниемъ калия, пишетъ его формулу такъ:



Дѣлелеръ не признаетъ сходства между эвезолитомъ и канкринитомъ. Оба эти минерала кристаллизуются въ одной и той же системѣ, отношеніе количества глинозема къ кремнекислотѣ въ нихъ приблизительно одинаково. Канкринитъ отличается отъ эвезолита только содержаниемъ углекислаго калия и воды и можетъ быть разсматриваемъ, какъ производное его. Это сходство между обоими минералами дѣлелеръ возможнымъ допущеніемъ, что принята мною въ канкринитѣ натролитовая группа повторится и въ эвезолитѣ. И въ самомъ дѣлѣ, подвергая эвезолитъ дѣлелеромъ раствору углекислаго калия, продуктами разложенія получаемъ кальціевый натролитъ и алюминатъ, по сѣдующему уравненію:  $3\text{K}_2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12} + 8\text{K}_2\text{CO}_3 + 33\text{H}_2\text{O} = 11(\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + 4\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_7 + 8\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Подтвержденіемъ служатъ сѣдующіе опыты.

№ 55. Безцвѣтный нефелинъ съ Везувія, отдѣленный отъ авгита и волластонита посредствомъ двойной соли йодистаго калия и ртути. Однако волластонита вполнѣ удалить не удалось. Этимъ и объясняется относительно меньшее содержаніе кремнекислоты и сравнительно большое кальція.

№ 56 получить при нагреваніи 3 гр. нефелина № 55 съ 500 к. с. двухпроцентнаго раствора углекислаго калия. При изслѣдованіи подъ микроскопомъ это вещество оказалось состоящимъ отчасти изъ иголокъ, длиною 0.0249 мм. и толщиной 0.002 мм., заостренныхъ на концѣ, со слабо выраженною способностью двойного преломленія (аргонитъ?), и главнымъ образомъ изъ аморфныхъ зернышекъ и глобулитовъ, окрашенныхъ выдѣлывающею окисью железа въ розовый цвѣтъ. Чтобы удалить примѣсъ углекислаго калия, вещество было подвергнуто обработкѣ хлористымъ аммоніемъ въ теченіи 24 час. при нагреваніи на водяной банѣ<sup>3)</sup>. Сначала употреблялся слабый, а затѣмъ кон-

1) Mineralchem. (1875), 448; Sitzungsber. Ak. d. Wiss. Berlin (1892), 543.

2) Z. f. Kryst. (1884), 9-321.

3) Amer. Journ. (1886), 31-271.

4) Такой способъ отдѣленія былъ впервые предложенъ проф. Демъбергомъ, Z. d. d. G. G. (1883) 571.

центрированный раствор. В общем раствор 5 раз был замѣнен новымъ. Перешедшій въ силикатъ аммоній былъ удаленъ при обработкѣ вещества хлористымъ кальемъ 1).

№№ 57—59. Вещества, перешедшія въ растворъ при обработкѣ № 55 углекислымъ кальемъ.

	№ 55.	№ 56.
H <sub>2</sub> O . . . . .	1.30	13.60 2)
SiO <sub>2</sub> . . . . .	42.28	43.47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	33.15	23.49
CaO . . . . .	2.54	
K <sub>2</sub> O . . . . .	6.19	19.53
Na <sub>2</sub> O . . . . .	14.68	
R <sup>2)</sup> . . . . .	1.01	0.90
	101.15	100.99

		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
№ 57 по петец. 100 ч. при 198	204 <sup>0</sup>	0.003	0.0735
№ 58 „ „ 94 „ „ 202	208 <sup>0</sup>	0.021	0.151
№ 59 „ „ 96 „ „ 200	206 <sup>0</sup>	0.0319	0.095
	290 ч.	0.0829	0.31954)

Флюэлитъ изъ Миссиссипи, исследованный мною раньше (I, с. 113) и подвергнутый теперь, въ количествѣ 4 гр., такой же обработкѣ. Образовавшійся продуктъ № 60 состоитъ преимущественно изъ аморфной массы, окрашенной

1) По истеченіи 24 часовъ, послѣдняя рещивомъ Несселера, желѣза было замѣненъ въ силикатъ и слѣдуетъ аммоніа.

2) Остатокъ, нерастворимый въ соляной кислотѣ.

3) Отношеніе SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : K<sub>2</sub>O въ № 56 равно 3.1 : 1 : 0.9. Такимъ образомъ и здѣсь отношеніе пемного щелочи. Съ другой стороны избытокъ педуторокислого объясняется, быть можетъ, механическимъ подбѣею окиси желѣза.

4) Отъ этого количества слѣдуетъ отнять 0.047 гр. глинозема, принадлежачаго перешедшему въ растворъ натронату. Получившееся въ остаткѣ количество 0.2725 гр. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> близко подходитъ къ количеству 0.2652 гр. вычисленному по вышеприведенному уравненію.

въ розовый цвѣтъ выдѣлившееся окисью желѣза. Къ нему были примѣшаны мелкія иголочки длиной 0.0076 мм. и толщиной 0.0009 мм. Примѣшивъ даже чувствительную гипсовую пластинку въ шухъ пельзы было открытъ двойной лучепреломленія.

№№ 61—63. Вещества, перешедшія въ растворъ.

		№ 60.		
	H <sub>2</sub> O . . . . .	11.90		
	SiO <sub>2</sub> . . . . .	42.04		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	23.98		
	K <sub>2</sub> O . . . . .	22.08		
		100		
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
№ 61 по петец. 77 ч. при 193	194 <sup>0</sup>	0.0216	0.123	
№ 62 „ „ 102 „ „ 215	219 <sup>0</sup>	0.0116	0.1805	
№ 63 „ „ 96 „ „ 189	193 <sup>0</sup>	0.014	0.071	
	275 ч.	0.0472	0.3745 1)	

№ 64. Свѣтлорозовый нефелинъ изъ Юлита изъ Пивага въ Финляндіи 2), отдѣленный посредствомъ двойной соли калия и рутія.

№ 65. 3.15 гр. нефелина, № 64, послѣ обработкѣ ихъ вышеописаннымъ способомъ 3).

№№ 66—69. Перешедшіе въ растворъ кремнезелага и глинозема.

1) Отнять отъ этого количества 0.0265 гр. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> принадлежачаго нерастворимому натронату, получимъ въ остаткѣ 0.348 гр. между тѣмъ какъ приведенное уравненіе требуетъ 0.357 гр. Незначительный недостатокъ объясняется тѣмъ, что окись желѣза выдѣлилась въ твердомъ состояніи.

2) Ср. W. Ramsay и H. Berghell. Aftryck nr Geol. Fören i Stockholm Förhandl. 1891 I, 3, 300.

3) Вязкий продуктъ былъ окрашенъ въ кирпично-красный цвѣтъ, повѣзавшій при высыханіи, и состоялъ главнымъ образомъ изъ глобулитовъ и остаткѣ изъ конкулитовъ. Отъ примѣшаннаго къ нему углекислаго калия онъ былъ очищенъ посредствомъ раствора хлористаго аммоніа.

	№ 64.	№ 65.
H <sub>2</sub> O	1.40	13.08
SiO <sub>2</sub>	44.31	43.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.85	23.91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
CaO	0.21	
K <sub>2</sub> O	5.65	19.71
Na <sub>2</sub> O	16.49	
	100.91	99.97

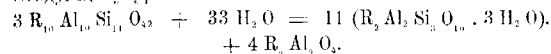
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
№ 66 по истечении 98 часов при 182°	187°	0.029	0.0595
№ 67 „ „ 95 „ „ 204	208°	0.026	0.129
№ 68 „ „ 94 „ „ 196	205°	0.021	0.079
№ 69 „ „ 96 „ „ 204	211°	0.0365	0.0245
383		0.1125	0.292 <sup>1)</sup>

Чрезвычайно малое содержание глинозема в № 66 объясняется тем, что наряду с алюминатом образовалось соединение окиси железа с калием. Алюминат остался в растворе, последнее же соединение разложилось, выделив окись железа, тем самым обуславливаясь окраска продукта в мажорасный цвет<sup>2)</sup>.

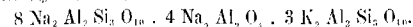
1) Отняв от этого количества 0.0637 гр. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> принадлежащих растворившемуся патролиту, получим в остатке 0.2281 гр. вычета 0.2550 гр. требуемых приведенным уравнением. Недочет объясняется выдлившейся в твердом состоянии окисью железа.

2) Следующим образом удалось доказать, что в данном случае имеем дело со смесью калиевого патролита с окисью железа, а не с окрашенным калиевым патролитом: в течение короткого времени смесь прокаливалась на булавочной горелке (калийный патролит горит при этом в воде, но растворимость его в кислотах не повышается, между тем как окись железа становится почти этого трудно растворимой, после чего прокаленная масса обрабатывалась слабой соляной кислотой на водяной бане в течение 5 минут. В остатке получалась нерастворимая масса, содержащая 5.21 % кремнекислота, 1.77 % окиси железа и 0.28 % глинозема. В солянокислый раствор перешло только 0.36 % окиси железа.

Продукты, полученные при вышеописанных опытах, позволяют заключить, что существенной разницы между нефелином и эдеолитом нет. Оба они отщепляют часть щелочного алюмината и переходят в патролит<sup>1)</sup>, по следующему уравнению:



Алюминат и патролит и представляют собою ближайший составная части нефелина. Этот в свою очередь заключает в себя калий и натрий (K<sub>2</sub> Na<sub>8</sub> Al<sub>10</sub> Si<sub>11</sub> O<sub>43</sub>) и пока остается первичным, принадлежит ли калий патролиту, или же алюминату. Первое кажется нам более вероятным. Конституционная формула нефелина принимает вследствие этого следующий вид:



Доказательством до известной степени может служить следующий, не вполне законченный опыт, в котором эдеолит обрабатывался при 220° дистиллированной водой. Продуктами распада явились: патролит, натриевый алюминат и калийное слабообразное, трудно растворимое в кислотах вещество.

По предыдущему же следу следует рассматривать как соединение калиевого патролита с гидратом алюминия (R<sub>2</sub> Al<sub>2</sub> Si<sub>3</sub> O<sub>10</sub> · n H<sub>2</sub>O) <sup>2)</sup>. Таким образом ближайшими составными частями нефелина и является: калиевый патролит, натриевый алюминат и натриевый патролит.

Для опыта было взято эдеолит из Милеска, именно 3.2 гр. его на 500 к. с. дистиллированной воды.

№ 70. Вещества, перешедшие в раствор при 103-часовом нагревании при 222° - 231°.

1) Только с нефелином с Везувия реакция, по видимому, протекает медленнее; выделение окиси железа было заметно только при этой реакции обработкой раствором уксуснокислого калия.

2) Под R подразумевается калий и водород.

№ 71. Вещества, перешедшие в раствор при дальнейшем нагревании в течение 102 час. при 181° 210°.

	№ 70.	№ 71.	№ 72.	№ 73.
H <sub>2</sub> O			10.68 <sup>3)</sup>	6.46
SiO <sub>2</sub>	0.0901 <sup>1)</sup>	0.051	43.00	46.46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1480	0.035	36.36	31.28
K <sub>2</sub> O	0.0359 <sup>2)</sup>	0.0073	9.35	3.99
Na <sub>2</sub> O	0.1691	0.0675	2.60	12.68
			101.99	100.87

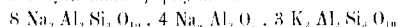
Полученные продукты удалось до известной степени отделить друг от друга посредством отмучивания. Отмученная часть, кроме небольшой примеси натролита, состояла главным образом из следообразного силиката. Для удаления натролита смесь обрабатывалась на холоду разведенной соляной кислотой.

№ 72 дать нам химический состав нерастворившейся при этих условиях слюды.

Оставшаяся после отмучивания масса состояла отчасти из натролита, отчасти из слюды и из неразложившагося при обработке дистиллированной водой элеолита.

№ 73 состав этой смеси.

Слюда по полученным продуктам расщепления элеолита, конституционная формула ея



становится довольно правдоподобною.

Молекулярный вес нефелина по крайней мере в три раза больше общепринятого  $\text{K}_2 \text{ Na}_2 \text{ Al}_6 \text{ Si}_6 \text{ O}_{12}$ .

1) Присутствие кремнекислоты объясняется небольшою растворимостью полученных силикатов в жидкости, содержащей свободную щелочь.

2) Присутствие калия в растворе, на первый взгляд противоречащее приведенному уравнению, объясняется с одной стороны растворимостью калиевого силиката, с другой — взаимодвижением натриевого гидрата и калиевой слюды. По закончатся масса, находящаяся в избытке натрий раствора вытеснит часть калия из слюды.

3) Потери при выжигании. Кв. силикату были приложены кусочки бумаги.

В ниже следующей таблице приведем целый ряд анализов нефелинов различных месторождений, с целью убедиться, до какой степени оправдывается этими данными только что выведенная нами формула.

I. Состав нефелина вычисленный по формуле  $3 \text{ K}_2 \text{ Na}_2 \text{ Al}_6 \text{ Si}_6 \text{ O}_{12}$ .

II. Процентный состав некоторых природных нефелинов и элеолитов по Hintze (l. c. 868).

II. Kangerdluarsk, Lorenzen 1882.

III. Salem, Kimball 1860.

IV. Миасск, Thugutt 1892 (l. c. 114).

V. Fredriksvärn, Scheerer und Francis 1839.

VI. Magnet Cove, Smith und Brush 1853.

VII. Бежубий, Rammelsberg 1877.

VIII. Бежубий, Rauff 1878.

IX. Katzenbuckel, Scheerer 1840.

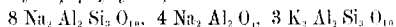
X. Iwaara, Thugutt 1894 (сравни выше).

	H, O.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe, O <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Сумма.
I.		43,65	33,73				6,22	16,40	100
II.		43,39	33,29	0,70			5,62	16,52	99,43
III.	1,47	44,31	32,80	0,10			5,50	16,43	100,91
IV.	1,31	43,82	33,47	0,27			5,55	16,13	100,55
V.	0,61	45,23	33,22	0,33			5,66	15,71	100,76
VI.	0,95	44,16	33,06	0,66			5,91	15,61	100,65
VII.		44,63	34,39	0,67			5,93	15,31	99,93
VIII.	0,14	43,91	33,56	1,58	0,24		4,93	15,58	99,93
IX.	1,39	43,70	33,38	0,84			5,60	15,83	100,74
X.	1,40	44,31	32,85	0,21			5,65	16,49	100,91

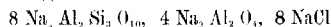
В общем цифры, полученные на основании теоретических соображений близко подходят к действительному составу природных минералов<sup>2)</sup>.

1) Больше значительная отклонения наблюдается только в содержании калия. Для объяснения этого факта необходимо иметь в виду, что материалы, взятый для анализа, были не вполне свежие: в минералах,

Если мы сравним только что выведенную нами конституционную формулу нефелина



с формулой содалита



то заметим между ними полную аналогичность. Можно поэтому сказать, что нефелин есть содалит, в котором хлористый натрий замещен калиевым патролитом. Отношение  $(8 \text{ Na}_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_2 \text{ O}_{10}, 4 \text{ Na}_2 \text{ Al}_2 \text{ O}_4)$ , или проце 12 молекул  $\text{Na}_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_2 \text{ O}_8$  к трем молекулам присоединенной соли (в данном случае калиевого патролита) повторяется у содалитов довольно часто<sup>1)</sup>.

подвергавшихся исследованию, вероятно уже начались процессы разложения. Продукты превращения нефелина, как известно, частью каля содержат калий. Достаточно припомнить здесь превращение этого минерала в патролит, скюдцелит и санкринит. Если весь калий пересчитать на калий и вычислить цифра прибавить к количеству каля, данному анализом, то получится цифра, довольно близко подходящая к количеству каля вычисленному в № 1.

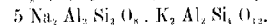
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
6,22	6,79	6,17	6,01	6,21	7,02	6,05	7,58	7,01	6,90

В нефелинах VI, VIII и IX, вероятно, часть натрия замещена калием. Такое допущение подтверждается соответственно меньшим содержанием натрия в перечисленных нефелинах. Относительно анализа VII следует заметить, что Rammeisberg не исключает возможности некоторой потери щелочи при ее определении (Z. d. d. G. G. (1877), 29, 78).

Обилие калия в некоторых нефелинах, не говорит еще о полной вторичной проихождению его, особенно в тех случаях, где нефелин находится в сообществе с минералами, богатыми этим основанием, такими напр. подставитит, анцит, иезуитит, иезуитовый триант. Все эти минералы сопровождают нефелин с Monte Somma. Уже проф. Демберж (Z. d. d. G. G. (1883), 562) обратил внимание на то что весьма существовать известная соотношения между составом минералов, встречающихся вместе. Так напр. ортоклаза, богатые натром, всегда встречается в сообществе с другими минералами, богатыми тем же основанием.

<sup>1)</sup> Thugutt l. c. 128.

За ближайшую составную часть нефелина Rammeisberg принимает, как показано выше, не калиевый патролит  $\text{K}_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_2 \text{ O}_8$ , а лейцит  $\text{K}_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_2 \text{ O}_8$ , и пишет его конституционную формулу следующим образом:



Однако предположение это имвводимые анализами нефелина вовсе не оправдывается.

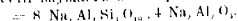
Которая формула впрямь, допускаемая ли Rammeisberg'ом или же выведенная мною выше, легко убедиться из таблицы приведенной на стр. 46, где разобрать весь аналитический материал для нефелина, собранный Hündz<sup>1)</sup>.

Одною из составных частей нефелина является силикат  $12 \text{ Na}_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_2 \text{ O}_8$ , в котором отношение  $\text{Na}_2 \text{ O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ . Если вычислить для количества натрия (включая сюда калий и магний) данного анализом количество кремнекислоты, соответствующее упомянутому отношению, то получим столбец 4-ой таблицы. Отняв вычисленную таким образом кремнекислоту от всей кремнекислоты, полученной анализом (столбец 5), следует на основании моей формулы ожидать, что остатка кремнекислоты каля хватит на то, чтобы с калием, заключенном в нефелине, образовать калиевый патролит  $(\text{K}_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_2 \text{ O}_8)$ .

Из столбца 6-ом вычислено количество кремнекислоты соответствующее содержанию каля в анализах нефелина, если принять  $\text{K}_2 \text{ O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3$ .

Из столбца 7-ом приведена разница чисел столбцов 5-ого и 6-ого.

<sup>1)</sup> Число известных анализом нефелина простирается до 40. Но для проверки приведенных изображений третья часть их нестрога. Так, в нефелин № I, № XX и № XIII (Hütze Handb. d. Min. 868) отношение  $\text{R}_2 \text{ O} : \text{R}_2 \text{ O}_3$  на 10 % больше нормального. В №№ III, V и VIII отношение  $\text{R}_2 \text{ O} : \text{R}_2 \text{ O}_3$  на 9 % ниже нормального. Анализ № IV пропущен с нечетным нефелином, содержащим примесь анатита. В № VI содержание каля совсем не определено, в № XXI и XXXII оно очень низко. Сплавом отсуживая от 100 сумм в анализах № XXII и XXVIII вычитать, в которые к ним.



Оказывается, что разница эта в большинстве случаев лишь незначительна<sup>1)</sup>.

Если же принять вмесѣть съ Rammelsberg'омъ, что вторая составная часть нефелина не калиевый натролитъ ( $K_2Al_2Si_2O_{10}$ ), а лейцитъ ( $K_2Al_3Si_3O_{12}$ ), т. е. что отношение  $K_2O : SiO_2 = 1 : 4$ , то оказывается, что остатка кремнекислоты въ столбцѣ 5-омъ въ большинствѣ случаевъ слишкомъ мало для того, чтобы съ имѣющимся калиемъ образовать лейцитъ.

Въ столбцѣ 8-омъ вычислено количество кремнекислоты соответствующее содержанию калия въ анализахъ нефелина, если принять  $K_2O : SiO_2 = 1 : 4$ .

Въ столбцѣ 9-омъ дана разница между столбцами 8-ого и 5-ого.

Такимъ образомъ взгляды Rammelsberg'a, что лейцитъ образуетъ одну изъ составныхъ частей нефелина, не находятъ себѣ опоры и въ имѣющихся анализахъ нефелина. Несомнымъ силикатомъ является калиевый натролитъ.

## 7. Каолинъ $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot nH_2O$ .

Близкія соотношенія между каолиномъ, съ одной стороны, и нефелиномъ, съ другой, позволяютъ перевести послѣдній въ первый<sup>2)</sup> и наоборотъ<sup>3)</sup>, паводить на мысль, что въ каолинѣ одна треть глинозема шпатѣ связана, тѣмъ

1) Исключеніе представляютъ анализы эваситовъ № № XXXII - XXXVII, XXX и XXXV. Если мы примемъ ихъ рассчитать, что минералы, взятые для этихъ анализовъ, находились уже въ процессѣ разложения, то такое исключеніе не можетъ показывать намъ удивительнымъ. Продуктомъ замѣненія эвасита является чаще всего натролитъ. Его образование сопровождается паденіемъ содержания алюмината и присоединеніемъ воды. Количество кремнекислоты, очевидно, должно возрасти въ эваситахъ, подвергшихся натролитизированію. Соответственнымъ образомъ уменьшается содержание воды нефелина съ Monte Somma посылкахъ. Связки, почти не содержащія воды нефелина съ Monte Somma показываютъ, какъ этого и слѣдовало ожидать, нормальное содержаніе кремнекислоты.

2) Thuggutt Z. f. anorg. Ch. (1892), 2, 130; сравни также выше, опатъ № 5 б и 6 а.

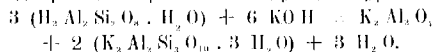
3) Сравни выше, опатъ № 1.

№ по Hinzte	Месторожденіе	R <sub>2</sub> O + RO	SiO <sub>2</sub> калѣ	Dва SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> калѣ	Разница	SiO <sub>2</sub> калѣ	Разница	10.
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
II.	Katzenbuckel.	1 : 102	32,44	11,36	16,72	+ 0,54	14,3	— 3,04	Scheerer и Francis.
VII.	Monte-Somma.	1 : 0,90	36,11	6,03	8,66	+ 0,97	11,54	— 2,61	Scheerer и Francis.
XV.	-	1 : 0,47	34,24	6,67	9,44	+ 0,23	12,59	— 2,92	Francis.
XV.	-	1 : 0,45	35,33	8,88	8,69	+ 0,19	11,36	— 2,70	Francis.
XVI.	-	1 : 0,44	34,84	8,67	8,23	+ 0,28	12,31	— 3,36	Francis.
XVII.	-	1 : 0,45	33,92	8,54	8,71	+ 0,27	12,15	— 3,31	Francis.
XVIII.	-	1 : 0,47	34,07	9,60	8,01	+ 0,33	12,15	— 2,40	Francis.
XXIII.	Freibergschth.	1 : 101	31,12	14,11	10,83	+ 3,28	14,45	— 0,94	Scheerer и Francis.
XXIV.	-	1 : 102	31,77	13,76	9,12	+ 4,64	12,15	+ 1,61	Scheerer и Francis.
XXV.	-	1 : 0,90	33,02	11,65	6,39	+ 2,06	12,80	— 1,15	Scheerer и Francis.
XXVI.	-	1 : 1,03	31,66	13,44	9,67	+ 3,77	12,90	+ 0,54	Lemburg.
XXVII.	Breuck.	1 : 1,02	31,01	13,44	9,40	+ 3,54	13,30	+ 0,24	Scheerer.
XXVIII.	Miesch.	1 : 0,98	30,19	12,23	12,31	+ 0,08	16,41	— 4,18	Breuck.
XXIX.	-	1 : 1,04	30,75	13,92	10,90	+ 2,42	14,53	— 1,21	Scheerer и Francis.
XXX.	-	1 : 1,01	31,90	12,40	11,5	+ 1,25	14,86	— 2,46	Francis.
Z. d. d. G. G.	(1876, 549)	1 : 1,04	31,82	11,60	10,40	+ 1,30	13,86	— 2,29	Lemburg.
Z. f. anorg. Ch.	(1892, 2, 113)	1 : 1,01	31,80	12,02	10,63	+ 1,30	14,17	— 2,15	Thuggutt.
XXXIII.	Kangerlussuk.	1 : 0,95	33,47	9,92	10,76	— 0,84	14,55	— 4,43	Lorenzen.
XXXIV.	-	1 : 1,05	30,17	11,77	12,90	+ 1,03	17,05	— 5,28	Clauke.
XXXV.	Lidfeld.	1 : 1,07	32,10	11,65	8,71	+ 1,12	11,62	— 0,66	Clauke.
XXXVI.	Salom.	1 : 0,97	32,06	11,65	10,53	+ 1,12	14,04	— 2,30	Kampff.
XXXVII.	-	1 : 0,94	34,29	10,72	7,73	+ 0,57	13,00	— 2,88	Kampff.
XXXVIII.	Magnet Cove.	1 : 0,97	31,92	12,84	11,92	+ 1,52	13,60	— 2,29	Smith и Brash.
(Francis, Opf. 37.)	Италия.	1 : 0,98	32,98	11,61	10,82	+ 1,11	14,43	— 2,50	Thuggutt.

остальные два. Опыты, подтверждающие такое предположение были описаны раньше (л. с. 133—134), но тогда они были неубедительно поставлены. Повторение их представляется тем более необходимым, что тогда вещества, перешедшие в раствор при обработке каолина слабым раствором щелочи, не были проанализированы.

2 гр. карлсбадского каолина были нагреваемы в дигесторь сь 190 в. с. двухпроцентного фьдкого калия в течении 173 час. при 192—202°. Растворь былъ возобновленъ только однажды, именно по истеченіи 96 час. отъ начала опыта.

Нодь реакціи выражается слѣдующимъ уравненіемъ:



Въ продуктѣ получается калиевый натролитъ, между тѣмъ какъ часть глинозема въ видѣ алюмината переходитъ въ растворь.

№ 74. Калиевый натролитъ<sup>1)</sup> сь примѣсью неразложившагося каолина.

№ 74 а. Примѣсь каолина.

№ 74 б. Калиевый натролитъ, оставшіеся послѣ выщелачиванія каолина. (74—74 а), переиселенный на 100.

№ 75 и № 76. Вещества, перешедшія въ растворь при двукратной обработкѣ фьдкимъ калиемъ.

	№ 74.	№ 74 а.	№ 74 б.	№ 75.	№ 76.
H <sub>2</sub> O . . . . .	13.04	1.57	12.93		
Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	43.07	5.25	42.63	0.0329	0.056 <sup>2)</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	24.98	4.46	23.13	0.2283	0.0236
K <sub>2</sub> O . . . . .	18.91		21.31		
	100.	11.28	100.		

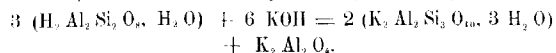
1) Состояній огнети изъ кристаллическихъ иголокъ длиною 0.019 мм и толщиною 0.004 мм, соединенныхъ въ пучки, огнети изъ шариковъ диаметровъ въ 0.011 мм, со слабо выраженною способностью двойного лучепреломленія.

2) Присутствіе кремнекислота въ № 75 и № 76 объясняется присутствіемъ калиеваго натролита въ водѣ, содержащей свободную щелочь.

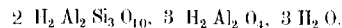
Въ случаѣ полного разложенія каолина въ растворь слѣдовало ожидать 0.25 гр. глинозема, между тѣмъ какъ найдено 0.2519 гр. изъ которыхъ 0.0563 гр. принадлежатъ растворившемуся натролиту.

Кремнекислота въ №№ 84 и 85 принадлежатъ калиевому натролиту, который нѣсколько растворимъ въ щелокахъ. Если бы разложение каолина было полнымъ, то въ растворь перешло бы 0.25 гр. глинозема; между тѣмъ было найдено 0.2519 гр., изъ которыхъ 0.0503 гр. принадлежатъ растворившемуся натролиту. Такимъ образомъ около 1/3 каолина осталось неизмѣненнымъ.

Переходъ каолина въ натролитъ выражается уравненіемъ:

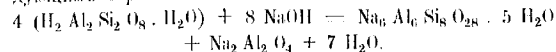


Отсюда видно, что треть глинозема въ каолинѣ играетъ такую роль, тѣмъ остальныя два. Молекулярный вѣсъ его по крайней мѣрѣ въ три раза больше общепринятаго. Конституціонная формула выражается такъ:



Если вмѣсто фьдкого кали дѣйствовать на каолинъ слабымъ растворомъ фьдкого натра, то образуется не натролитъ, какъ это можно было бы ожидать, а болѣе основное соединеніе, и соответственно этому отщепляется менѣе глинозема въ формѣ алюмината. Такимъ образомъ, неоднократно подмѣренное различіе калиевыхъ и натровыхъ соединеній обнаруживается и здѣсь.

3 гр. каолина обработывались однопроцентнымъ растворомъ фьдкого натра<sup>1)</sup>, причемъ реакція совершилась слѣдующимъ образомъ:



№№ 77—80. Перешедшія въ растворь вещества<sup>2)</sup>.

1) Растворь былъ возобновленъ три раза.

2) При дѣйствіи концентрированнаго раствора фьдкого натра на каолинъ, переходитъ въ растворь гораздо меньше глинозема и кремнекислота, чѣмъ въ случаѣ дѣйствія разведенной свободной щелочи. Различно также отношеніе растворившихся веществъ. Въ концентрированномъ растворѣ глинозема вовсе не отщепляется. И такъ, при нагреваніи

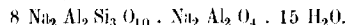
				SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
№ 77	по истечении	115 часов	при 203	206 <sup>o</sup>	0.015 0.115
№ 78	" "	100 "	" 198	204 <sup>o</sup>	0.0365 0.1062
№ 79	" "	94 "	" 202	208 <sup>o</sup>	0.0578 0.0603
№ 80	" "	96 "	" 200	206 <sup>o</sup>	0.057 0.05
		405			0.1663 0.3315

№ 81. Продукты, состоящий из кристаллических агрегатов и столбиков, длиной 0,04 мм.; в соляной кислоте они растворимы полностью, желтая не содержит 1).

№ 81 а соответствует формуле  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_8\text{O}_{28} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ .

	№ 81.	№ 81 а (вычислено).
H <sub>2</sub> O	8.65	8.49
SiO <sub>2</sub>	45.17	45.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.06	28.81
Na <sub>2</sub> O	17.62	17.51
	100.50	100.

№ 81 отличается от натролита  $8 \text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$  присутствием натриевого алюмината и немного меньшим количеством воды:



Пока эта формула может служить выражением конституции силиката № 81.

Центом опыта показано, что натролит обладает свойством присоединять к себе алюминаты, если раствор

51 гр. ембен, состоящий из гидрата натриевого нефелина и каолина (сер. опыт № 1), с 162 гр. 13,6 процентного раствора флюа натрия в течение 96 часов при температуре 196-202°, растворился: 0,152 гр. SiO<sub>2</sub> и 0,1005 гр. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, или на одну молекулу глинозема 2,5 молекулы кремнекислоты. Незначительный избыток последней вызвал присутствием примесей кварца или ортоклаза из каолина.

1) Окись железа выделялась в основном в виде реакции и образовала плотные отложения на стержнях дигестора, а также на нижней поверхности платиновых полочек. Отделение ее не представляло затруднений.

последних не очень слабо (стр. 28). В данном случае концентрация натриевого алюмината была слишком высокой для того, чтобы мог образоваться чистый натролит ( $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), для образования же гидрата натриевого нефелина ( $8 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 4 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ ) оказалась слишком слабой. Продуктом явился силикат, содержащий среднее количество кремнекислоты. Получение чистого натролита осуществимо, вероятно, только при действии очень разведенного раствора флюа натрия или же в том случае, когда отщепляющейся алюминат немедленно удаляется на подобие того, как это происходит в природе 1).

Наконец произведены были опыты с целью убедиться, в какой степени зависимости находится ход реакции от температуры, если действовать слабым раствором флюа щелочи на каолин. Оказалось, что при 100° реакция протекает совершенно другим образом. В раствор перешло значительное количество кремнекислоты и глинозема (почти в том же отношении, в котором эти вещества находятся в каолине 2), получившийся же в твердом виде силикат, отличающийся по своему составу от полученных выше. На нижеследующие опыты следует смотреть, как на материал для будущих более обстоятельных исследований, собранный с целью облегчения ориентировки на темном доске поприщам.

3 гр. карлсбадского каолина нагревались в платиновой бутылке на водяной бане с 500 к. с. однопроцентного раствора флюа кали.

№ 82-85. Вещества, перешедшие в раствор.

			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
№ 82	по истечении	20 дней	0.1566	0.1304
№ 83	" "	22 дней	0.15	0.18
№ 84	" "	26 дней	0.1545	0.1665
№ 85	" "	27 дней	0.1285	0.1395
		95 дней	0.5896	0.6164

1) Опыты намерены продолжать.

2) Глинозем перешел в небольшом количестве.

№ 86. Составъ получившагося силиката 1).

	№ 86	№ 87.
H <sub>2</sub> O . . . . .	12.56	13.75
SiO <sub>2</sub> + B <sup>2)</sup> . . . . .	54.65	57.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	28.29	21.96
K <sub>2</sub> O . . . . .	4.25	
Na <sub>2</sub> O . . . . .		6.26
	99.75	99.07

№ 87. Продуктъ, полученный при обработкѣ 3 гр. каолина 500 к. с. однопроцентнаго раствора фъдкаго патра на водяной банѣ<sup>3)</sup>.

№№ 88- 90. Перешедшія въ растворъ вещества.

		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
№ 88 по истеченіи 20 дней		0.139	0.13
№ 89 " " 26 "		0.211	0.2
№ 90 " " 26 "		0.1755	0.173
	72	0.5255	0.503

Оба апализа (86 и 87) показываютъ малое содержаніе щелочи сравнительно съ большимъ количествомъ глинозема и кремнекислоты, перешедшихъ въ солянокислый растворъ. Нельзя было рѣшить, имѣеть ли мы дѣло со смѣсью растворимаго въ соляной кислотѣ накрита и щелочного алюмосиликата или же съ однимъ изъ видовъ слюды, бѣдной щелочью.

1) Онъ состоятъ изъ иголокъ, длиною 0.0076 мм. и шириною 0.0004 мм., съ сильно выраженной способностью двойного лучепреломленія, и изъ двояко преломляющихся зеренъ. Въ соляной кислотѣ растворился лишь отчасти.

2) Остатокъ нерастворимый въ соляной кислотѣ. Количество его въ № 86 около 20% и въ № 87 около 30%. Вѣдѣніе случившагося несчастья дальнѣйшее изслѣдованіе оказалось невозможнымъ.

3) Онъ состоятъ изъ иголокъ, длиною 0.0014 мм. съ сильно выраженной способностью двойного преломленія, отчасти изъ ширинокъ съ многостороннимъ очертаніемъ и зернышекъ неправильной формы.

## 8. Санидинъ K<sub>2</sub> Al<sub>2</sub> Si<sub>2</sub> O<sub>8</sub>.

Близкія соотношенія, существующія между калиевымъ полевымъ шпатомъ, слюдой и каолиномъ и нахожденіе псевдоморфозъ вторыхъ по первому заставляютъ думать, что и въ полевыхъ шпатахъ одна часть глинозема играетъ такую роль, чѣмъ остальные двѣ.

Чтобы показать это, было обработано 2.8 гр. санидина № 91 изъ Wehr 190 к. с. 1.15-процентнымъ растворомъ фъдкаго кали. Опытъ былъ повторенъ еще 4 раза съ такимъ же количествомъ двухпроцентнаго раствора.

№№ 92- 96. Вещества, перешедшія въ растворъ.

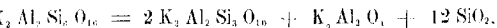
	№ 91.
H <sub>2</sub> O . . . . .	0.84
Si O <sub>2</sub> . . . . .	64.79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	18.82
BaO . . . . .	0.95
K <sub>2</sub> O . . . . .	11.62
Na <sub>2</sub> O . . . . .	2.98

100

		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :SiO <sub>2</sub>
№ 92 по истеч. 78 ч. при 211	214 <sup>0</sup>	0.093	0.011	1 : 14.3
№ 93 " " 77 " " 193	194 <sup>0</sup>	0.1025	0.0125	1 : 13.9
№ 94 " " 102 " " 215	219 <sup>0</sup>	0.124	0.014	1 : 15
№ 95 " " 96 " " 189	193 <sup>0</sup>	0.101	0.0235	1 : 7.3
№ 96 " " 96 " " 183	191 <sup>0</sup>	0.073	0.0345	1 : 3.6
449 ч.		0.4935	0.0955	

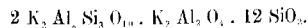
Полнаго анализа полученнаго продукта, вѣдѣніе случившагося несчастья, сдѣлать не удалось. Судя по содержанію воды, 0.66%, это былъ, вѣроятно неизмѣнившійся санидинъ. Такимъ образомъ продуктъ въ твердомъ видѣ не получился вовсе. Произшедшія новообразованія были рѣзкимъ растворомъ въ фъдкоф щелочи. Отношеніе растворившейся кремнекислоты къ

глинозему позволяет, хотя бы приблизительно, судить о ходе реакции. Процесс начинается с отделения значительного количества кремнекислоты; глинозем переходит в раствор сначала в очень ничтожных количествах. Только к концу реакции увеличивается как абсолютное, так и относительное содержание его. Если сандшйн переходит в калиевый натролит, отделив  $4 \text{ SiO}_2$  и  $\frac{1}{2} \text{ Al}_2 \text{ O}_3$ , и если реакция совершается при этом по уравнению



то отношение глинозема к кремнекислоте в растворе должно равняться 1:12. В №№ 92-94 количество кремнекислоты несколько больше требуемого таким отношением. Это объясняется тем, что после отделения  $4 \text{ SiO}_2$  остающийся калиевый нефелин  $\text{K}_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_2 \text{ O}_8$  не легко отдает свой глинозем и обнаруживает наклонность к образованию своеобразных соединений<sup>1)</sup>. № 96 представляет раствор почти одного натролита с небольшою подмесью кремнекислоты.

Не смотря на то, что опять пришлось не совсем удовлетворительно (так как продуктов в твердом виде непосредственно анализировать не удалось), тем не менее ему не противоречит допущение, что ближайшими составными частями калиевого полевого шпата является калиевый натролит, калиевый алюминат и кремнекислота, как это указывает следующая формула:



Если бы такое допущение удалось подтвердить больше удачными опытами, то современная теория полевых шпатов представлялась бы в совершенно ином свете. Тогда во всяком полевоых шпатах, содержащих натрий и калий, следовало бы принять существование натриевого и кали-

1) Ср. выше опыт № 15.

евого натролитов и соответствующих им алюминатов. Различие между отдельными представителями этой группы заключалось бы только в количестве кремнекислоты, которое извлекается параллельно извѣстной содержании натрия. Подобная же конституционная соотношения пришлось бы допустить и для скандонитов.

## 9. Натролит $\text{Na}_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_3 \text{ O}_{16} \cdot 2 \text{ H}_2 \text{ O}$ .

Силикат, который мы столько раз получали после обработки представителей ряда содалита и нефелина слабым раствором углекислого калия, был калиевый натролит  $\text{K}_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_3 \text{ O}_{16} \cdot 3 \text{ H}_2 \text{ O}$ .

Подвергнутый на водяной бане действию 100 к. с. пятипроцентного раствора углекислого натрия в течение 51 дней, он переходит в силикат № 97<sup>1)</sup>, по своему составу отвечающий формуле  $\text{Na}_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_3 \text{ O}_{16} \cdot 4 \text{ H}_2 \text{ O}$  (№ 97 а).

	№ 97.	№ 97 а вычислено.
$\text{H}_2 \text{ O}$ . . . . .	17.48	17.31
$\text{Si O}_2$ . . . . .	43.16	43.27
$\text{Al}_2 \text{ O}_3$ . . . . .	24.23	24.52
$\text{Na}_2 \text{ O}$ . . . . .	15.20	14.90
	100.07	100.

Продукт этот различается от натролита, встречающегося в природе только тем, что содержит двумя молекулами воды больше. Впрочем, по своему строению, конституция обоих минералов одна и та же. Надѣясь впоследствии последовать вопросу обстоятельнее, приведу пока здесь один опыт оправдывающий мое предположение. Природный натролит, подобно искусственному, при действии на него воды содержащей свободную щелочь, отдает часть

1) В реакировавший раствор не перешел ни глинозем, ни кремнекислота.

своего глинозема и кремнекислоты в неизменном отношении 1 : 3.

Опыты в концентрированном растворе уже раньше были произведены проф. Лембергом<sup>1)</sup>. В моем опыте я пользовался однопроцентным раствором фидеаго кали, и взяла 500 к. с. послѣднего на 2.3 гр. натролита сь Hohentwiel (ср. выше опыт № 43).

№ 98 получивший продукт<sup>2)</sup>.

№ 99 и № 100. Вещества, перешедши в раствор.

	№ 98.
H <sub>2</sub> O . . . . .	10.77
SiO <sub>2</sub> . . . . .	41.06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	23.89
K <sub>2</sub> O . . . . .	22.62
	98.34
	SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$ : SiO <sub>2</sub> .

№ 99 потерял 98 час. при 174° 179° 0.214 0.1085 1 : 3.27

№ 100 „ „ 97 „ „ 205 211° 0.2135 0.1235 1 : 2.92

Въ этой реакціи должно обратить на себя внимание то обстоятельство, что содержание воды въ калиевомъ продуктѣ замѣщенія № 98 выше<sup>3)</sup>, чѣмъ содержание ея въ первоначальномъ натриевомъ соединеніи. Въ прежнихъ же опытахъ имѣло мѣсто какъ разъ обратное явленіе: натриевое соединеніе всегда было богаче водою.

Итакъ, на основаніи приведенныхъ до сихъ поръ реакцій, такъ ясно доказывающихъ неизмѣнность отношенія

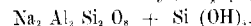
1) Z. d. d. G. (1876), 550.

2) Составъ отчасти изъ опыта, данной 0.052 мм и шириной 0.012 мм, характеризующихся прямыми погасненіемъ, отчасти изъ глобулитовъ и псевдоморфированныхъ кусочковъ натролита сь слабѣею степенью двойного лучепреломленія.

3) По аналогіи съ опытомъ проф. Лемберга (Z. d. d. G. (1887), 573, № 20e) можно было ожидать, что при продолжительномъ нагреваніи сь водой или со слабымъ растворомъ калиевой соли въ продуктѣ окажется maximum воды, т. е., 12.56 %. Это число точно соответствуетъ формуль K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub> · 3 H<sub>2</sub>O.

K<sub>2</sub>O : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub>, возможно разсматривать все натролиты, какъ соли прочной кремнеглиноземистой кислоты H<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub>(xH<sub>2</sub>O)<sup>1)</sup>. Представителемъ послѣдней, быть можетъ, и является существующій въ природѣ пирофиллитъ H<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub>, или разумно считать H<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub> · 2 H<sub>2</sub>O.

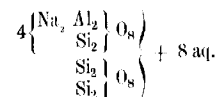
D ö l t e r<sup>2)</sup> наблюдалъ распаденіе расплавленного натролита на нефелинъ и аморфную кремнекислоту и, основываясь на этомъ, выразилъ его конституцію формулою



Формула эта, по моему мнѣнію, мало правдоподобна. Вообще примѣненіе слишкомъ высокой температуры при рѣшеніи вопросовъ о строеніи химическихъ соединеній должно быть исключено. Крайнюю осмотрительность въ этомъ отношеніи рекомендовать намъ многочисленныя параллельныя опыты проф. Лемберга сь подвергнутыми плавленію, сь нагрѣтыми до температуры темнокраснаго каленія минералами и сь минералами, неподвергавшимися такой операціи. Оказалось, что необходимымъ послѣдствіемъ нагреванія минерала выше извѣстнаго предѣла была перемѣна его строенія.

Еще болѣе преждевременно мнѣніе D ö l t e r'a (l. c. 138), что все целозиты состоятъ изъ нефелина, пироксена или подобнаго полевоому шпату силиката, сь которымъ вступаютъ въ соединеніе мета- или ортокремнекислота.

Подобно D ö l t e r'у, V. G o l d s c h m i d t<sup>3)</sup> пишетъ формулу натролита такъ :



1) Срав. Вернадскій Bull. Soc. Nat. Moscou (1891), 48 и слѣд.

2) N. J. f. M. (1890), I, 134; Chem. Min. (1890), 183.

3) Z. f. Kryst. (1889), 17, 56.

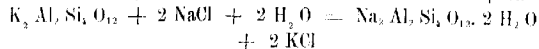
Но его мифию это — соединение, составленное по типу  $\text{Si}_2\text{O}_2$  сь прибавочной молекулой.

Сь другой стороны, проф. Лемберг<sup>1)</sup> высказывает мифию, что состав цеолитов и их продукты замѣцены можно объяснить смѣсью двухъ конечныхъ членовъ. Уже самъ проф. Лембергъ дѣлать себѣ возраженія. Такъ онъ указывать на то, что крайніе члены въ природѣ совѣсьмъ не встрѣчаются и искусственно получены не были, за исключеніемъ немногихъ: что цеолиты являются вполнѣ определенными смѣсями, и что въ некоторыхъ изъ нихъ, какъ напр. въ натролитѣ, наблюдается только одно определенное отношеніе глинозема къ кремнекислотѣ. Если присоединить сюда поразительною способностью натролита не поддаваться дѣйствию слабыхъ и умѣренно концентрированныхъ растворовъ фдлага кали<sup>2)</sup>, то едва-ли можно будетъ признать за нимъ сложное строеніе. Но особенно важнымъ въ данномъ вопросѣ является тотъ фактъ, что силикаты формулы  $\text{R}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , близко стоящіе къ конечнымъ членамъ, а можетъ быть, и совѣсьмъ сходные съ ними, сами обнаруживаютъ сложное строеніе и именно заключаютъ въ себѣ натролитъ  $\text{R}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , какъ одну изъ ближайшихъ ихъ составныхъ частей. Тѣмъ-же свойствами обладаетъ, повидимому, и крайній кислый членъ  $\text{R}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}$ . Поеть этого, трудно считать конечные члены составными частями натролита.

### 10. Лейцитъ и анальцимъ.



Реакція превращенія лейцита въ анальцимъ и обратно:



1) Z. d. d. G. G. (1885), 309.

2) Крѣпкіе растворы, содержащие щелочь, растворяютъ и разрушаютъ весь натролитъ (Lombert, Z. d. d. G. G. (1883), 582, № 48 и 580, № 31.), слабѣе же — независимую его часть. Сравни выше № 99 и № 100.

произведенная проф. Лембергом<sup>3)</sup> протекаетъ всегда очень гладко независимо отъ разнообразія условій, при которыхъ совершается опытъ. Будемъ ли мы дѣйствовать нейтральнымъ или щелочнымъ растворомъ, слабымъ<sup>4)</sup> или умѣренно-концентрированнымъ<sup>5)</sup>, поведемъ ли опытъ при обыкновенной или при повышенной температурѣ (200°), комплексъ  $\text{R}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{16}$  остается неизмѣненнымъ<sup>6)</sup>. Только при дѣйстви очень крѣпкого, 30-процентнаго раствора фдлага натра этотъ комплексъ совѣсьмъ разрушается, причемъ образуется силикатъ  $2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{16} + 5\text{H}_2\text{O}$ <sup>7)</sup>. Постоянство названнаго комплекса является также изъ такого опыта.

3 гр. лейцита съ Везувія (анализъ его данъ мною раньше, I, с. 137) нагревался съ 500 к. е. однопроцентнаго раствора фдлага кали въ теченіи 94 ч. при 205—206°.

№ 101. Продуктъ этой реакціи.

№ 101 а. Вычисленный лейцитъ.

№ 102. Вещества, перешедшія въ растворъ.

	№ 101.	№ 101 а. (вычислено).	№ 102.
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	0.24		
$\text{SiO}_2$ . . . . .	54.98	55.02	0.2455
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	23.47	23.40	0.1045
$\text{K}_2\text{O}$ . . . . .	21.31	21.58	
	100	100	

1) Z. d. d. G. G. (1876), 336 и слѣд.

2) Thugnot, I, с. 137.

3) Lombert, Z. d. d. G. G. (1883), 983.

4) Döfler раздѣляетъ лейцитъ отъ анальцима (Chem. Min. (1890), 256).

разсматривая первый, какъ метасиликатъ, производимый отъ  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , послѣдній же какъ соединеніе конституцій  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} + 2\text{H}_2\text{SiO}_3$ . Чтобы избежать повтореній, вмѣстѣ здѣсь, что въ возрѣженіи, сдѣлала мною Döfler'у противъ его формулы натролита, сохранить свою сиду въ настоящемъ мѣстѣ.

5) Lombert, (Z. d. d. G. G. (1883), 579).

Таким образом в слабых растворах, содержащем свободную щелочь, лейциты несколько растворимы, но они во всяком случае растворяются медленно. Здесь не имеем места отщепление оснований или кремнекислоты от другой части, остающейся нерастворенной.

Напротив того, при действии крепкого 30-процентного раствора едкой щелочи лейциты уже разрушаются. Новообразующийся продукт по своему составу напоминает богатый водою нефелинит<sup>1)</sup>.

Все это делает вероятным предположение, что лейциты есть нечто иное, как соль сложной кремнеглиноземистой кислоты  $H_2 Al_2 Si_4 O_{14} xH_2 O$ , представителями которой вероятно являются встречающиеся в природе анаукситы  $H_2 Al_2 Si_4 O_{12}$ ,  $2 H_2 O$  и смегматиты  $H_2 Al_2 Si_4 O_{12}$ ,  $11 H_2 O$ .

Совсем новую конституцию приписывает проф. Лемберг<sup>2)</sup> лейциту и анальциму. По его мнению эти соединения подобно полевым шпатам составлены из двух крайних членов. Отношение щелочного члена  $R_2 Al_2 Si_2 O_6$  к кислороду  $R_2 Al_2 Si_4 O_{14}$   $\approx 1 : 1$ . Искусственно проф. Лембергу удалось получить лейциты с разным содержанием кремнекислоты и с разным отношением крайних членов друг к другу<sup>3)</sup>. Кристаллизующиеся в формах правильной системы и содержащие больше 8% воды натриевые алюмосиликаты ( $Na_2 Al_2 Si_4 O_{12}$ ) они принимают за анальцимы только в том случае, если их продукты замещения, содержащие калий, совсем или почти безводны.

Основа для гипотезы, рассматривавшей силикаты как смеси, служила тот факт, что в древнейших изверженных породах Везувия встречается сандинит

1) Lemberg, Z. d. d. G. G. (1883), 579.

2) Z. d. d. G. G. (1883), 599; (1885), 995 и след.; (1887), 567.

3) Lemberg, Z. d. d. G. G. (1885), 991, 994.

в соединении с нефелином в формах, свойственных лейциту. Рамамельсберг<sup>1)</sup> и проф. Лемберг<sup>2)</sup> считают это образование не псевдоморфозой, а продуктами распада лейцита. Кроме того Латорио<sup>3)</sup> удалось получить из расплавленной массы лейцита кристаллы ортоклаза и калиевого нефелина. Наконец проф. Лемберг ссылается и на тот факт, что андезиты  $CaAl_2 Si_2 O_8$ ,  $Na_2 Al_2 Si_2 O_6$  при действии на него восьмипроцентного раствора углекислого натрия при  $210^{\circ}$  переходить прямо в анальцимы<sup>4)</sup>.

Существование ряда лейцитов и соответствующего им ряда анальцимов ничего еще не говорит о конституции этих минералов, так как такие ряды могут быть выведены самыми разнообразными способами. Также и распад лейцита на ортоклаз и нефелинит, происходящее при высокой температуре, мало склоняет нас в пользу гипотезы, именно потому что это распадение совершилось при высокой температуре<sup>5)</sup>. Другое дело — опыт с андезитом. На первый взгляд он кажется вполне убедительным. Правда, в андезитах, как и в остальных плагиоклазах не было до сих пор химическим путем обнаружено присутствия крайне-кислого и крайне-щелочного членов, но известная совокупность физических свойств этого минерала говорит в пользу гипотезы. И в анальциме мы бы могли допустить присутствие подобных двух членов, если бы реакция проф. Лемберга с андезитом была так же обратима, как напр. реакция превращения лейцита в анальцим. Лейциты можно перевести в анальцимы, а из анальцима обратно получить лейциты. Существуют ли такие соотношения между андезитом и

1) Sitzungsber. d. Berl. Acad. (1892), 551.

2) Z. d. d. G. G. (1883), 599; (1885), 996.

3) C. R. Soc. Nat. Varsovie (1890), № 3, № 5.

4) Lemberg, Z. d. d. G. G. (1887), 567.

5) Сравни сказанное о высокой температуре при натролите.

анальцимомъ? Никонимъ образомъ. Если въ андезитѣ замѣнить кальцій натріемъ, то происходитъ анальцимъ; но если мы попытаемся вызвать обратный процессъ, т. е. замѣнить натрій анальцима кальціемъ, то получимъ уже не андезитъ, а кальціевый анальцимъ<sup>1)</sup>. Такимъ образомъ, реакція превращенія андезита въ анальцимъ необратима и послѣдній нельзя поэтому разсматривать просто, какъ продуктъ замѣщенія въ андезитѣ кальція натріемъ. На это въ одной изъ послѣдующихъ работъ указываетъ уже самъ проф. Дембергъ<sup>2)</sup>. Повидимому, на ряду съ такимъ процессомъ здѣсь еще происходятъ сложныя атомныя перестройки.

На основаніи всего изложеннаго мы приходимъ къ заключенію, что лейцитъ занимаетъ особенное положеніе въ ряду другихъ минераловъ. Связь его со сложными по своей конституціи минералами, группы полевыхъ шпатовъ и нефелина не подтверждается до сихъ поръ ни одной химической реакціей. Въ ближайшемъ родствѣ съ лейцитомъ стоитъ одинъ анальцимъ.

## II.

### Вліяніе концентрации реагирующихъ растворовъ на химическія превращенія силикатовъ.

Изслѣдованіе зависимости, существующей между степенью концентрации реагирующихъ растворовъ и ходомъ вызванныхъ ими превращеній, представлялось интереснымъ не только съ химической, но и съ геологической точки

1) Lemberg Z. d. d. G. G. (1876), 546; (1888), 639.

2) Z. d. d. G. G. (1887), 570.

зрѣнія. Переходъ изъ опытовъ, произведенныхъ въ химической лабораторіи, желательнѣе сдѣлать заключеніе о ходѣ тѣхъ процессовъ, которые совершаются въ природѣ. Послѣдніе происходятъ подъ дѣйствіемъ чрезвычайно слабыхъ растворовъ и въ теченіи огромнаго промежутка времени. Чтобы замѣнить тѣмъ ибудь эту огромность времени, геологи въ своихъ опытахъ пользовались концентрированными растворами. Отсюда самъ собой является вопросъ, возможно ли примѣнять къ объясненію явленій природы выводы, полученные при опытахъ, условия которыхъ такъ рѣдко отличаются отъ условий, существующихъ въ природѣ. Опытъ, произведенный проф. Дембергъ<sup>1)</sup> далъ отрицательный отвѣтъ. Хотя крайняя граница размѣженія растворовъ и не была достигнута имъ, тѣмъ не менѣе вліяніе концентрации на ходъ химическихъ превращеній оказалось несомнѣннымъ. Эта несомнѣнность выступила еще яснѣе, когда я предпринялъ опыты надъ дѣйствіемъ сильно разжиженныхъ растворовъ<sup>2)</sup>. Въ вышнейшей работѣ число опытовъ еще немного увеличено, кромѣ того были приняты въ расчетъ обстоятельства, которыя раньше совсемъ упускались изъ виду: я подвергалъ количественному анализу не только тѣ продукты реакціи, которые получались въ твердомъ состояніи, но также и тѣ, которые переходили въ растворъ. Благодаря этому, впервые сдѣлалось возможнымъ вполнѣ ясно понимать совершающихся при опытахъ превращеній.

Чтобы облегчить ориентировку въ данныхъ, полученныхъ до сихъ поръ путемъ параллельныхъ опытовъ, я дозволяю себѣ представить ихъ въ формѣ таблица (стр. 64, 65).

Въ столбцѣ I сопоставлены тѣ минералы, которые подвергались дѣйствію воднаго раствора веществъ, приведенныхъ въ столбцѣ II.

1) Z. d. d. G. G. (1883), 579 и (1887), 562; (1885), 961 и (1887), 559.

2) I. e. 133—140.

№	I. Минераль.	II. Реагенть.	III. Концентрация.	IV. Прордуть.	V. Исследования.
1	Карбонатная квасиль.	NaOH	30°	2 Na, Al, Si, O, 5 H <sub>2</sub> O 4 Na, Al, Si, O, 5 H <sub>2</sub> O 6 Na, Al, Si, O, 13 H <sub>2</sub> O	L.) (1888), 577. T.) 87.
2			16°		
3			1°		
4	* * *	KOH	47°	K, Al, Si, O,	T. 133. L. (1885), 690. L. (1888), 590. T., выд. № 83.
5			37°		
6			25°		
7	* * *	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	2°	2 K, Al, Si, O, 3 H <sub>2</sub> O и K, Al, O,	L. (1885), 661. L. (1887), 589.
8			46°		
9			15°		
10	* * *	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	6°	K, Al, Si, O, 15 H <sub>2</sub> O K, Al, Si, O, 2 H <sub>2</sub> O	T. 134.
11			0,6°		
12			15°		
13	* * *	2,6 гр. K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + 5 гр. KOH	15°	K, Al, Si, O, 9 H <sub>2</sub> O K, Al, Si, O, 11 H <sub>2</sub> O	T. 135.
14			1,5°		
15			33°		
16	* * *	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + NaOH 2 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + NaOH Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + NaOH	28,5°	4 Na, Al, Si, O, Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , 4 H <sub>2</sub> O 3 Na, Al, Si, O, Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , 3 H <sub>2</sub> O	T. 83.
17			16°		
18			9,8°		
19	* * *	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + NaOH 5 Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + 6 NaOH	1,8°	6 Na, Al, Si, O, 5 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , 11 H <sub>2</sub> O и 4 Na, Al, Si, O, 5 H <sub>2</sub> O	T. 85.
20			37,5°		
21			18°		
22	* * *	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + NaOH	40°	4 Na, Al, Si, O, Na, CrO <sub>3</sub> , 5 H <sub>2</sub> O	T. 91.
23			25,4°		
24			31°		
25	* * *	Na <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> + NaOH	40°	6 Na, Al, Si, O, Na <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> , 10 H <sub>2</sub> O 6 Na, Al, Si, O, Na <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> , 7 H <sub>2</sub> O	T. 92.
26			31°		
27			31°		

1) Lemberg, Z. d. G. G. 2) Thugutt, Z. f. Anorg. Chem. (1892), 2.

№	I. Минераль.	II. Реагенть.	III. Концентрация.	IV. Прордуть.	V. Исследования.
25	Карбонатный квасиль.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COONa + NaOH	20°	4 Na, Al, Si, O, 5 H <sub>2</sub> O (большее количество в 20 раз меньше)	T. 103. T. 104.
26			7°		
27	K, Al, Si, O,	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	52°	K, Al, Si, O, 9 H <sub>2</sub> O	L. (1885), 960. T. 136.
28			1°		
29	* * *	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	4°	K, Al, Si, O, 4 H <sub>2</sub> O разложить лишь незначительное	T. 136.
30			0,6°		
31	4 Na, Al, Si, O, 5 H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20°	K, Al, Si, O, 2 (K, Al, Si, O, 3 H <sub>2</sub> O) и Na, Al, O,	L. (1887), 562. T., выд. № 3.
32			2°		
33	3 Na, Al, Si, O, Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , 3 H <sub>2</sub> O	* * *	30°	K, Al, Si, O, и Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 2 (K, Al, Si, O, 3 H <sub>2</sub> O) и Na, Al, O, и Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	L. (1885), 967. T., выд. № 24.
34			2°		
35	* * *	* * *	20°	K, Al, Si, O, и NaCl 2 (K, Al, Si, O, 3 H <sub>2</sub> O) и Na, Al, O, и NaCl	L. (1885), 967. T., выд. № 26.
36			2°		
37	* * *	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Компент.	углекислый газ, и NaCl 4 Na, Al, Si, O, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 5 H <sub>2</sub> O и NaCl 5 Na, Al, Si, O, 3 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 22 H <sub>2</sub> O и Na, Al, O, и NaCl	L. (1883), 967. L. (1887), 598. T., выд. № 35.
38			16°		
39			2°		
40	* * *	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Компент.	Na, K, Al, Si, O, 9 H <sub>2</sub> O K, Al, Si, O, 3 H <sub>2</sub> O и Na, Al, O,	L. (1883), 967. T., выд. № 65, 66, 74.
41			2°		
42	* * *	NaCl " + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	выше 10°	Амальгам.	L. (1876), 537. T. 137.
43			1°		
44	* * *	KCl " + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	выше 10°	Лейцит.	L. (1876), 538. T. 138.
45			1°		
46	* * *	NaCl + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20°	Амальгам. (аморфный кристаллизированный)	L. (1885), 974. T. 138.
47			1°		

Въ столбцѣ III показана концентрація дѣйствующаго раствора.

Столбецъ IV продукты превращеній минераловъ столбца I.

Столбецъ V авторы.

За исключеніемъ № 33 все опыты велись при 200° въ герметически закрытыхъ платиновыхъ дистилляторахъ. Продолжительность опытовъ была различна.

Подозвѣшіе изслѣдованію минералы распадается на три группы. Къ первой относятся вещества сложной конституціи: каолинъ, содалитъ и нефелинъ (№ 1 — № 41), во второй группѣ, простой по своему составу лейцитъ и продуктъ замѣщенія въ немъ калия натріемъ анальцитъ (№ 42 — № 45), къ третьей группѣ кальциевый шабазитъ. Вліяніе концентраціи раствора выстуило съ особенною ясностью на представителяхъ первой группы. Въ общемъ, концентрированныя растворы вызывали въ нихъ процессы замѣщенія, слабыя — кромѣ того и процессы разложенія (напр. № 31 и № 32). Въ содалитахъ даже при дѣйствіи концентрированныхъ растворовъ наряду съ реакціями замѣщенія происходитъ отчасти и разложение (№ 35 — № 39). Опыты № 8 — № 13 и № 27 — № 30 не могутъ быть приняты въ соображеніе, такъ какъ количественному изслѣдованію были подвергнуты только твердые продукты совершившихся въ нихъ реакцій.

Въ некоторыхъ случаяхъ кристаллизація совершается легче въ концентрированныхъ растворахъ (№ 25), въ другихъ же — слабость раствора болѣе благоприятствуетъ этому процессу, но сдѣлать какое нибудь обобщеніе по этому вопросу невозможно.

Что касается быстроты реакцій, то она уменьшается съ разжиженіемъ раствора.

На превращенія веществъ простѣйшаго строенія (группа вторая) концентрація растворовъ остается безъ вліянія.

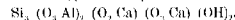
Въ слѣдующей таблицѣ сооставлены конституціонныя формулы минераловъ, изслѣдованныхъ мною выше :

- |   |                             |
|---|-----------------------------|
| 1. $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$  | } натролиты.                |
| 2. $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 4 \text{H}_2 \text{O}$  |                             |
| 3. $\text{K}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$   |                             |
| 4. $\text{K}_6 \text{H}_6 \text{Al}_2 \text{Si}_{18} \text{O}_{60}$   | } калиевая слюда.           |
| 5. $\text{K}_4 \text{H}_8 \text{Al}_2 \text{Si}_{18} \text{O}_{60}$   |                             |
| 6. $\text{K}_9 \text{H}_3 \text{Al}_2 \text{Si}_{18} \text{O}_{60} \cdot \text{H}_6 \text{Al}_6 \text{O}_{12}$  |                             |
| 7. $\text{K}_6 \text{H}_6 \text{Al}_2 \text{Si}_{18} \text{O}_{60} \cdot \text{H}_6 \text{Al}_6 \text{O}_{12}$  |                             |
| 8. $\text{Na}_6 \text{H}_6 \text{Al}_2 \text{Si}_{18} \text{O}_{60} \cdot \text{H}_6 \text{Al}_6 \text{O}_{12}$   |                             |
| 9. $2 \text{K}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot \text{K}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4$   | кальцевый нефелинъ.         |
| 10. $2 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4$  | натровый апортитъ.          |
| 11. $2 \text{H}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot \text{H}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$                                  | каолинъ.                    |
| 12. $8 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 15 \text{H}_2 \text{O}$                               | искусственный силликатъ.    |
| 13. $8 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 4 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 15 \text{H}_2 \text{O}$                             | гидратъ натроваго нефелина. |
| 14. $8 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 4 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 4 \text{Na}_2 \text{Cl}_2$                          | содалитъ.                   |
| 15. $8 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 4 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 4 \text{Na}_2 \text{SO}_4$                          | поземитъ =                  |
|   | сѣрникоислый содалитъ.      |
| 16. $8 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 4 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 4 \text{Na}_2 \text{S}_2$                           | ультрамарины =              |
|   | двусѣрнистый содалитъ.      |
| 17. $8 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 4 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 3 \text{K}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10}$ | нефелинъ.                   |
| 18. $8 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 3 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 6 \text{CaCO}_3 \cdot 9 \text{H}_2 \text{O}$        | канкринитъ.                 |
| 19. $2 \text{K}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot \text{K}_2 \text{Al}_2 \text{O}_4 \cdot 12 \text{SiO}_2$  | кальцевый полевои шпатъ.    |

1) Натролитъ можно считать ортосиликатомъ:  $\text{Si}_2 (\text{O}_2 \text{Al})_2 (\text{ONa})_2 (\text{OH})$ , производя его отъ ортокремнекислота:  $3 \text{Si} (\text{O}_2 \text{H})$ .

Въ воду натролита слѣдовало бы тогда принять за основную. Съ этой точки зрѣнія становится понятнымъ поразительно высокое содержаніе воды въ продуктѣ, получаемомъ послѣ замѣщенія натрія калиемъ въ натролитѣ (стр. 56).

Принять можно разсматривать какъ натролитъ (содалитъ), въ которомъ половина основной воды замѣщена окисью кальция :



Въ случаѣ замѣщенія половины гидроксильной натролита алюминатомъ  $(\text{O}_2 \text{Al})_2 (\text{ONa})_2$  получается нефелинъ № 13.

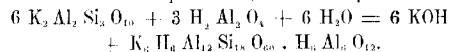
Замѣшая кромѣ того вторую половину гидроксильную хлористымъ натріемъ, получаемъ содалитъ. Наконецъ, гранитъ можно разсматривать, какъ кальцевый натролитъ, въ которомъ вся основная вода замѣщена окисью кальция:  $\text{Si}_2 (\text{O}_2 \text{Al})_2 (\text{O}_2 \text{Ca}) (\text{O}_2 \text{Ca})_2$ .

## Ш.

## Примѣненіе полученныхъ выводовъ къ геологіи.

Въ слѣдующемъ я воспользуюсь результатами экспериментальной части моей работы для выясненія нѣкоторыхъ процессовъ, совершающихся въ природѣ.

Начиная съ превращеній нефелина. Исходя изъ конституціонной формулы послѣднѣго, могли бы мы ожидать слѣдующихъ продуктовъ разложенія:  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ ,  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  и  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ . Альмосилликатъ  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ , соединившись съ водою, даетъ натролитъ<sup>1)</sup>. Изъ перешедшаго въ растворъ алюмината можетъ тутъ же на мѣстѣ выдѣлиться диаспоръ или гидраргиллитъ<sup>2)</sup>, или же глиноземъ алюмината, соединившись съ калиевымъ натролитомъ, можетъ образовать слоду:



Если дѣйствующими силами являются соли натрія, то и силикатъ  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$  превратится въ натролитъ. Последній былъ бы тогда единственнымъ продуктомъ превращенія нефелина. Съ другой стороны, въ случаѣ дѣйствія калиевыхъ солей, силикатъ  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ , въ соединеніи съ глиноземомъ и съ окисью желѣза даетъ слоду. Единственнымъ полученнымъ продуктомъ была бы тогда калиевая слода. Наконецъ циркулирующія воды могутъ ииолизъ удалитъ<sup>3)</sup> силикатъ  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ , а также и щелочный алюминатъ. Если въ нефелинѣ часть глинозема замѣщена окисью желѣза, то

послѣдній выдѣляется въ томъ же самомъ видѣ, или же входитъ въ составъ калиевой слоды.

Всѣ эти минералы въ самомъ дѣлѣ наблюдались въ числѣ продуктовъ превращенія нефелина<sup>1)</sup>, а именно: диаспоръ и гидраргиллитъ въ каместѣхъ подмѣси въ натролитѣ, получающемъ въ этомъ случаѣ названіе макиннаго камня, гидронфелинѣ, ранитѣ<sup>2)</sup>, калиевая слода, какъ единственный продуктъ превращенія въ южнонорвежскихъ сіенитѣхъ (срав. соч. Brögger'a) либениритовыхъ и гласитовыхъ порфирѣхъ, а также въ видѣ включеній въ натролитъ и окисъ желѣза.

Только что вычисленные продукты разложенія нефелина будутъ въ слѣдующемъ разсмотрѣны подробно. Такъ какъ элевзитовые сіениты, встречающіеся въ южной Норвегіи, изучены лучше другихъ, то они прежде всего послужатъ предметомъ нашихъ разсужденій.

По сообщенію Brögger'a, первоначально бѣлый блестящій нефелинъ становится мало по малу мутнымъ и пріобрѣтаетъ красную окраску, благодаря выдѣлывшейся окиси желѣза. Точно такое же теченіе имѣли мои лабораторные опыты, при которыхъ употреблялись слабые растворы углекислыхъ щелочей. И тамъ также выдѣлялась окисъ желѣза и притомъ въ началѣ реакціи. Соответственно этому отдѣленіе глинозема было сначала незначительно и увеличилось только при дальнѣйшемъ веденіи опыта.

Другая разновидность элевзитовъ, окрашенная въ зелено-сѣрый цвѣтъ, обязана своей окраской многочисленнымъ включеніямъ, которыя, какъ и въ предыдущемъ случаѣ, указываютъ на начавшееся разложеніе нефелина. Природы ихъ путемъ микроскопическаго изслѣдованія окончательно опредѣлить не удалось. Zirkel считалъ ихъ роговой обманкой.

1) Распаденіе нефелина въ природѣ на натролитъ и на алюминатъ принималъ уже Вилли (Pogg. Ann. (1852), 87, 315).

2) Виссхофъ предвидѣлъ возможность образованія названныхъ минераловъ путемъ разложенія щелочнаго алюмината углекислотою (Chem. Geol. (1855), 2, 2157). Присутствіе диаспора въ макинновѣ камнѣ первый обнаружилъ Шеегеръ (Pogg. Ann. (1859), 108, 431).

3) Подробности иже при калкрититѣ.

1) Очень полную литературу предмета находитъ у Brögger'a (Z. f. Kryst. (1890), 16).

2) Последними минералами займемся иже подробно.

Brögger (l. с. 220) характеризует их, как шестигольные, сильно плеохроничные (желтоватые и зелено-голубые), одноосные или почти одноосные пластинки, с резко выраженной спайностью параллельно плоскости листа. Но он оставляет нерешенным вопрос, имеем ли мы здесь дело с хлоритом или со слюдой. Последнее я считаю больше вероятным, основываясь на том опыте с азлоритом (стр. 41), в котором этот минерал после обработки дистиллированной водой распадался на натролит и калиевую слюду без выделенія окиси железа.

Если мы пожелаем обобщить сказанное, то придется къ заключенію, что въ природѣ дѣйствовала вода, содержащая карбонаты, тамъ, гдѣ при разрушеніи нефелина произошла красная окраска, т. е., выдѣлилась окись железа. Наоборотъ, образование слюды, т. е., появленіе зеленой окраски обуславливается дѣйствіемъ чистой воды. Тотъ фактъ, что при дѣйствіи воды, содержащей карбонаты, нефелинъ переходитъ въ канкринитъ, характеризующійся часто красной окраской, не стоитъ въ противорѣчій со сказаннымъ выше.

Если отщепляющейся отъ нефелина алюминатъ не будетъ унесенъ водою и разрушится на шестъ, давъ начало диаспору и гидраргиллиту, то послѣдніе минералы будутъ приняты къ натролиту и въ результатъ получится мышиный камень Wegner'a, который долгое время считался особымъ минераломъ.

Наблюдаемый въ качествѣ продукта разложенія нефелина и содалита и выражающейся формулою  $\text{Na}_2\text{HAl}_2(\text{SiO}_3)_2$  гидронепелитъ (ранитъ), по моему, ничто иное, какъ тотъ же мышиный камень; изъ числа минераловъ его можно по этому вычеркнуть. Имѣющіяся изслѣдованія оптическихъ свойствъ гидронепелита (ранита) вовсе не говорятъ въ пользу его однородности.

Наслѣдуя подъ микроскопомъ различныя виды мышиныхъ камней, Brögger (l. с. 235) замѣтилъ въ нѣкото-

рыхъ изъ нихъ мѣста, повидимому, одноосныя. Чаще всего встрѣчались такіе мѣста въ мышиныхъ камняхъ, произшедшихъ изъ нефелина. Такъ какъ и ранитъ Paikula отъличающій по своему составу гидронепелиту Clark'a въ свою очередь заключалъ ихъ большое количество, то Brögger пришелъ къ заключенію, что одноосный минералъ, входящій въ составъ мышиныхъ камней, образованнхся изъ нефелина, и есть гидронепелитъ. Въ противоположность нефелину, содалитъ превращается въ настоящій натролитовый мышиный камень. По мнѣнію же Clark'a) гидронепелитъ изъ Litchfield'a, въ Maine слѣдуетъ считать продуктомъ превращенія содалита. Объ обоихъ видахъ мышиныхъ камней Brögger пишетъ (l. с. 232): „diese beiden Arten von Spreusteinen sind makroskopisch kaum zu unterscheiden, und auch unter dem Mikroskope nicht leicht, ja oft unmöglich, auseinander zu halten. Die Lichtbrechung des Natrolith und des Hydronephelit muss ungefähr gleich stark sein und unterscheidet sich nur wenig von derjenigen des Canadabalsams, so dass beide in unpolarisirtem Lichte nicht deutlich hervortreten, zwischen gekreuzten Nicols zeigen beide in Längsschnitten parallele Auslöschung, ungefähr dieselben Interferenzfarben (grau bis gelblich) und dieselben Interpositionen. Nur in Querschnitten können sie unterschieden werden, indem hier der Hydronephelit, als einaxig, zwischen gekreuzten Nicols in parallelem polarisirtem Lichte bei ganzer Umdrehung dunkel bleibt, und in convergentem Lichte selbst im Dünnschliffe ein ganz deutliches Axenkrenz mit positivem Charakter zeigt, während beim Natrolith eine Bisectrix heraustritt. Da nun selbstverständlich die meisten Durchschnitte mehr oder weniger schief, und vorherrschend Längsschnitte sind, da ferner selbst die echten, hauptsächlich aus Natrolith bestehenden Spreusteine eine grössere oder kleinere Beimischung von Hydronephelit erweisen,

1) Amer. Journ. of Science (1886), 31, 262.

so ist es ohne eine quantitative chemische Analyse unmöglich die relativen Mengen der beiden Minerale zu schätzen, und selbst die Bestimmung des herrschenden Minerals kann, wenn zufällig im Dünnschliffe nur unzureichende Querschnitte sich vorfinden, unsicher werden<sup>1)</sup>. Химического анализа гидронефелита Brögger не привел. Характеристика же оптических свойств этого минерала, как видно из приведенной таблицы, не удовлетворительна. Отсюда считать присутствие гидронефелита в мышином камне доказанным далеко нельзя, темъ болѣе, что не исключена возможность ошибки, и за гидронефелитъ могъ быть принятъ сходный съ нимъ гидраргиллитъ. Последний встрѣчается также въ видѣ волокнистыхъ агрегатовъ. Вирочемъ самъ Brögger на основании своихъ наблюдений считаетъ его спутником нефелина (I. с. 49). Оптическій характеръ этого минерала и гидронефелита сходны. Такъ Brögger не могъ найти въ гидраргиллитѣ и намека на расхождение оптическихъ осей, (I. с. 44) и интерференціонныя фигуры его трудно было отличить отъ интерференціонныхъ фигуръ однооснаго минерала. Оптическій характеръ его положительнъ, какъ и у гидронефелита. Какъ думается мнѣ, мы не удалимся отъ истины, если допустимъ, что гидронефелитовый мышиный камень есть нечто иное, какъ простая смѣсь натролита и гидраргиллита. Въ пользу такого предположенія говорятъ съ одной стороны мои собственные опыты, показавшіе что натролитъ и диасторъ (или гидраргиллитъ) могутъ образоваться какъ изъ содалита, такъ и изъ эвлопита, съ другой стороны микроскопическія изслѣдованія Diller<sup>2)</sup>. На основаніи послѣднихъ гидронефелитъ состоитъ изъ двухъ минераловъ: одинъ присутствуетъ въ немъ въ количествѣ около 90%, другой примѣнанъ въ видѣ мелкихъ зернышекъ. При скрещенныхъ шпайлахъ замѣтны одноосныя и оптически положительныя мѣста. Зернышки второго минерала

1) Amer Journ. of Sc. (1886), 31, 263.

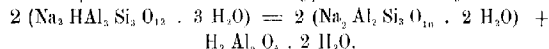
тѣсно перемѣшаны съ главною массою целита. Происхождение обоихъ минераловъ отъ содалита не подлежитъ ни малѣйшему сомнѣнію. Мелкихъ кристаллическихъ очертаній не видно. Двойное преломленіе и спайность рѣко выражены. Отдѣленіе по удѣльному вѣсу не привело къ цѣли. Химическій составъ отдѣленныхъ такимъ образомъ минераловъ ничѣмъ не отличался отъ состава первоначальнаго вещества<sup>1)</sup>. Clarke однако думаетъ, что произвести отдѣленіе ему вполнѣ удалось, но что оба минерала по составу сходны.

Въ пользу того взгляда, по которому гидронефелитъ долженъ быть разсматриваемъ, какъ смѣсь натролита и гидраргиллита, говорятъ слѣдующія вычисленія:

- I. Составъ гидронефелита по Clarke'y (I. с.).
- II. Соответствующій количеству целочи въ I натролитъ.
- III. Остатокъ послѣ вычитанія II изъ I.
- IV. Вычисленный составъ гидраргиллита.

	I.	II.	III.	IV.
H <sub>2</sub> O . . . .	13.30	7.93	5.37	5.66
SiO <sub>2</sub> . . . .	39.24	39.63		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	33.16	22.46	10.70	10.70
K <sub>2</sub> O . . . .	0.88	0.88		
Na <sub>2</sub> O . . . .	13.07	13.07		
	99.65	83.97	16.07	16.36

Выразивъ сказанное выше уравненіемъ, получимъ:



Совпаденіе чиселъ въ III и IV вполнѣ удовлетворительно<sup>2)</sup>.

1) Въ виду ничтожной величины зеренъ натролита и гидраргиллита, параллельной существующее различіе въ ихъ удѣльномъ вѣсѣ, это нѣсколько даже не удивительно.

2) Достоинствомъ является то обстоятельство, что Diller, опредѣляя подъ микроскопомъ количество примѣнаннаго минерала,



Главная масса глинозема выдѣлилась послѣ этого въ видѣ аморфнаго гидрата<sup>1)</sup>, а кромѣ того получились кристаллы дѣспора и даксонита. Первые образовались въ видѣ заостренныхъ и сгруппированныхъ въ кристаллическіе агрегаты иголецъ<sup>2)</sup>, характеризующихся прямымъ погасеніемъ. Въ соляной кислотѣ онѣ нерастворялись даже при кипяченіи, но послѣ прокаливанія, подобно природному дѣспору, разлагались кипящей крубыю серною кислотой совершенно.

Смѣсь дѣспора съ даксонитомъ обрабатывалась соляной кислотой.

№ 103. Составъ нерастворившагося въ послѣдней дѣспора.

№ 103 а -- вычисленный составъ.

№ 104 обнаруживаетъ отношеніе глинозема къ patru въ перешедшемъ въ растворъ даксонитѣ; содержанія воды и углекислота котораго къ сожальствію по недостатку материала опредѣлить не было возможно.

	№ 103.	№ 103 а (вычислено)	№ 104.
H <sub>2</sub> O . . . . .	16.54 <sup>3)</sup>	15	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	83.21	85	0.0291
Na <sub>2</sub> O . . . . .			0.0177
	99.75	100	

1) Аморфный гидратъ алюминія удалосъ посредствомъ отмучиванія вѣзлѣй, отдѣлить отъ обохъ кристаллизованныхъ соединеній.

2) Длинною въ 0.09 мм. и толщиной въ 0.008 мм.

3) Несколько большія потери при накалываніи въ № 103 можетъ быть объяснена тѣмъ, что къ анализируемому веществу примѣшались волокна бумаги при смываніи съ фильтра.

Примѣчаніе VI. Кромѣ здѣсь упомянуты еще о другихъ сортахъ дѣспора, каковы, наприм., синтозъ Sénamont'a (С. R. (1850), 31, 762), Веецгерейн (С. R. (1868), 67, 1081) и Weinschenk'a (Z. f. Kryst. (1890), 17, 503). Данныя всѣхъ этихъ сортовъ нельзя однако при-мѣнять къ явленіямъ природы. Для некоторыхъ случаевъ можетъ имѣть значеніе произведенная мною гидратация корунда (Z. f. anorg. Ch. (1892), 2, 140).

Если на калиевый алюминатъ, содержащій небольшой избытокъ калия, дѣйствуетъ углекислота при обыкновенной температурѣ, то по Dittay происходитъ гидратизація (H<sub>2</sub> Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, 2 H<sub>2</sub> O<sup>3)</sup>).

Среди различныхъ продуктовъ превращенія нефелина натролитъ занимаетъ первое мѣсто. Кромѣ элозитовыхъ сіенитовъ, мы находимъ его въ фюлитгахъ<sup>2)</sup>, нефелинитахъ и порфирахъ. Особенный интересъ представляютъ либениритовые порфиры изъ Predazzo въ южномъ Тироли и гренадскіе гизекитовые порфиры, такъ какъ въ нихъ встрѣчаются двѣ генерачіи нефелина, и каждая изъ этихъ генерачій испытываетъ особыя, только ей свойственныя превращенія. Тотъ нефелитъ, который является въ породѣ въ формѣ порфировидныхъ выдѣленій, превращается въ калиевую слюду, называемую либениритомъ или также гизекитомъ, нефелитъ же, образующій основную массу въ натролитѣ. Принимать такое различіе въ разлагаемости нефелина въ одной и той же горной породѣ, показалось проф. Лембергу<sup>3)</sup> вовсе не такъ необходимымъ и онъ обратилъ вниманіе на возможность происхожденія либенирита изъ кордьерита, представляющаго дѣйствительно по своей вѣншей формѣ большое сходство съ нефелиномъ. Который изъ этихъ взглядовъ вѣрнѣе, рѣшить не легко, такъ какъ до сихъ поръ въ рукахъ изслѣдователей не было еще первоначальнаго неизмѣнивагося минерала. Въ фактахъ гипотеза проф. Лемберга не находитъ противорѣчій: слюда иногда образуется, какъ продуктъ разрушенія кордьерита; но не надо забывать, что этотъ видъ

1) С. R. (1893), 116, 386.

2) Eckenbrecher, Tscherm. M. P. M. (1881), N. F. 3, 1; Lemberg, Z. d. d. G. G. (1883), 559.

3) Z. d. d. G. G. (1877), 494.

псевдоморфозъ весьма рѣдокъ. Чаще всего изъ кордьерита образуются силкаты, содержащіе магнезію и воду: аспидоцитъ, эсмаркитъ, бондорфитъ, празеолитъ и др. Въ случаѣ перехода этого минерала въ слюду, скорѣе слѣдовало бы ожидать образования магнезіальной, тѣмъ калийной слюды. А потомъ, куда же дѣвался самой то магнезіи? Наврядъ ли она была въ состояніи унести ее далеко. Ее задержали бы на пути освобожденіе при патронитизированіи основной нефелиновой массы алюмшаты и, вступая съ нею въ реакцію, должны были бы дать начало шпинельямъ; послѣднія остались бы на самомъ мѣстѣ разрушенія породы; количество магнезіи въ порфирахъ поэтому не должно было бы уменьшиться при ихъ разложеніи. Между тѣмъ анализы проф. Лембергъ показали обратное. Содержание магнезіи, если только не принимать въ расчетъ того количества ея, которое приходится на долю серпентинизированныхъ слоевъ порфира, менѣе 1% — цифра слишкомъ ничтожная для породы, относительно богатой кордьеритомъ, тѣмъ болѣе, что часть этого количества магнезіи принадлежитъ еще авгиту.

Вернемся теперь къ тѣмъ взглядамъ, на основаніи которыхъ либнеритъ считается измѣнившимся нефелиномъ. Вообще говоря, подобное превращеніе вполне возможно. Въ пользу него говоритъ псевдоморфозы, которые наблюдались Вгёггеромъ (l. c. 236), и мои опыты, показавшіе, что нефелинъ превращается въ слюду. Последней образуется при этомъ столько, сколько допускаетъ измѣняющееся въ нефелинѣ количество калия. Чтобы превратить весь нефелинъ въ слюду, надо удалить натрій и прибавить калия. Въ природѣ необходимое для образованія слюды количество калия доставляется въ началѣ реакціи изъ основной массы нефелина, превращающейся въ патронитъ. Такъ какъ количество послѣдней болѣе количества порфиroidныхъ кристалловъ, то недостатка въ калиѣ быть не можетъ, тѣмъ болѣе что и послѣе

шлаты, разрушаясь, освобождаютъ это основаніе. Если образованіе слюды началось въ известномъ мѣстѣ, то уже тѣмъ самымъ созданы благопріятныя условія для дальнѣйшаго хода процесса. Быстрота, съ которою происходитъ онъ, незначительна, ибо кристаллы нефелина въ сравненіи съ крушинами его въ основной массѣ весьма велики, и въ то время какъ патронитизированіе послѣдней подходитъ уже къ концу, превращеніе порфиroidныхъ кристалловъ въ слюду все еще продолжается. Такъ какъ кромѣ того циркулирующія воды постоянно подносятъ отщепляющіеся отъ полевыхъ шлатовъ калий, то послѣдняго вполне достаточно, чтобы замѣнить оставшіеся натрій.

Вѣскимъ доводомъ въ пользу того мнѣнія, что либнеритъ (гизекитъ) долженъ быть разематрируемъ, какъ продуктъ превращенія нефелина, служить существованіе эвеклитовыхъ порфировъ (на южномъ берегу Норвегіи)<sup>1)</sup>, по своему петрографическому характеру сходныхъ съ гизекитовыми и содержащихъ неразложившіеся еще порфиroidныя выдѣленія нефелина. Аналогичныхъ изъ кордьеритовыхъ породъ до сихъ поръ не находили.

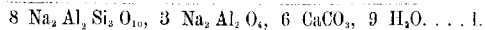
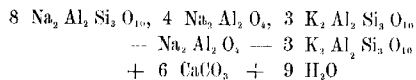
Между продуктами превращенія нефелина не рѣдко встрѣчается канкринитъ. Возникаетъ вопросъ, какъ происходитъ такое превращеніе? Принимъ въ расчетъ химическій составъ обоихъ минераловъ, можно придти къ заключенію, что канкринитъ произошелъ изъ нефелина, не содержащаго калия, путемъ присоединенія къ нему углекислаго калия и воды. Въ этомъ смыслѣ высказался и проф. Лембергъ<sup>2)</sup> послѣ того, какъ ему удалось при соединеніи съ нефелину углекислаго натрія. Реакція была

1) Brögger, l. c. 238.

2) Z. d. d. G. G. (1883), 607.

произведена в крѣпкомъ водномъ растворѣ этой соли. Если бы въ природѣ процессъ превращенія нефелина совершался такимъ точно образомъ, и притомъ безъ измѣненія объема, то удѣльный вѣсъ канкринита, въ сравненіи съ удѣльнымъ вѣсомъ нефелина, долженъ былъ бы увеличиться. Дѣйствительность показываетъ однако обратное. Послѣ этого не можетъ уже быть никакого сомнѣнія, что превращеніе нефелина въ канкринитъ сопровождается присоединеніемъ одного вещества и выдѣленіемъ другого. Является вопросъ, какія же вещества участвуютъ въ реакціи?

Если мы припомнимъ конституционную формулу нефелина:  $8 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_{10}$ ,  $4 \text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{O}_3$ ,  $3 \text{K}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_{10}$  и примемъ въ расчетъ, что канкринитъ не содержитъ калия, то съ большой вѣроятностью можемъ допустить, что превращеніе перваго минерала во второй сопровождается выдѣленіемъ группы  $3 \text{K}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_{10}$  и присоединеніемъ воды и углекислаго кальция. О возможности такого замѣщенія говорить опытъ № 33<sup>1)</sup> Последній указываетъ также и на то, что при разрушеніи нефелина долженъ выдѣлиться въ свою очередь и натровый алюмнатъ, ибо реакція происходитъ въ слабомъ растворѣ. Принявъ въ соображеніе все сказанное, мы придемъ къ уравненію:



I составъ канкринита, отвѣчающій сейчасъ приведенной формулѣ.

II и III канкринитъ изъ Миссеса по анализу Рауфга (Hintze 881).

<sup>1)</sup> Сравн. тоже опыты проф. Демберга, произведенные въ концентрированномъ растворѣ. Z. d. G. G. (1887), 598.

IV. Канкринитъ изъ Litchfield'a по анализу Clark'e'a (Hintze 882).

	I.	II.	III.	IV.
H <sub>2</sub> O . . . .	4.04	4.07	3.99	3.79
SiO <sub>2</sub> . . . .	35.95	37.16	37.40	35.83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	28.01	28.32	28.08	29.45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	-	0.51	0.37	слѣды
CaO . . . .	8.39	6.82	7.09	5.12
K <sub>2</sub> O . . . .	-	0.23	0.16	0.09
Na <sub>2</sub> O . . . .	17.02	17.54	17.96	19.33
CO <sub>2</sub> . . . .	6.59	6.12	6.20	6.50
	100.	100.77	101.25	100.11

Цифры I и II—IV обнаруживаютъ большое сходство. Разница въ количествѣ извести объясняется тѣмъ, что въ канкринитахъ II и III и IV часть углекислага кальция замѣщена углекислымъ натріемъ; поэтому содержаніе натрія въ нихъ вѣсколько выше, чѣмъ требуетъ формула. Наибольшій избытокъ SiO<sub>2</sub> получился, вѣроятно, вследствие подмѣны натролита, часто сопровождающаго канкринитъ. Отсюда происходитъ та разница въ цифрахъ, которую даютъ анализы различныхъ канкринитовъ. Избытокъ SiO<sub>2</sub> обыкновенно сопровождается избыткомъ воды.

Такъ какъ при превращеніи нефелина въ канкринитъ объемъ остается неизмѣненнымъ, то соотвѣственно приведенному нами уравненію 4536 частей по вѣсу нефелина должны дать 4006 частей канкринита; отсюда — отношеніе удѣльныхъ вѣсовъ этихъ минераловъ должно быть равно  $4536 : 4006 = 2.64 : 2.35$ . Числа наблюдавшіяся : 2.64 и 2.42.

Присоединеніе углекислага кальция можетъ совершаться и посредственно. Такъ напр. происходящій сперва натровый углекислый содалитъ, при дѣйствіи воды, содержащей хлористый кальцій, можетъ перейти въ кальцевый углекислый содалитъ<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Срав. для этого опыты проф. Демберга (1883), 594.

Вещества, освобождающиеся при превращении нефелина в канкринит ( $K_2 Al_2 Si_2 O_{10}$  и  $Na_2 Al_2 O_4$ ), смотря по различным обстоятельствам, могут дать начало отчасти слюде, отчасти же патролиту и диаспору. Все эти минералы действительно сопровождают канкринит.

Из нефелинов, содержащих железо и кали, пропеллиты, вероятно, т.б. красная разновид канкринитов, которая на ряду с подбесью железа заключают в себя также и калий. Наоборот желтые канкриниты, не содержащие калия и железа, повидному, должны быть рассматриваемы, как продукты превращения содалита, сущностями которого они так часто являются. Хоть такого превращения в общем должно совершаться так же, как и в случае нефелина.

Некоторые исследователи считали и содалит продуктом превращения нефелина<sup>1)</sup>. Но что такой процесс происходит в природе, доказать не легко. Вторичное водное происхождение содалита, кажется мне вообще очень сомнительным. Неовианно, как может образоваться содалит при действии слабых растворов, если последние, как показали опыты, разрушают его. Допуская однако возможность образования содалита в природе мокрым путем, нам следовало бы уже тогда ожидать крестной разности его. А этого не наблюдается. Кроме того, — реакция хлористого кальция с содалитами разных месторождений (ср. стр. 30) говорит против водного происхождения этого минерала. То обстоятельство, что содалит встречается в щелях и трещинах еиситов из Миссисипи, Дитро и др. может, не исключая возможности первичного происхождения его, так как щели и трещины могли образоваться вследствие легкой разлагаемости содалита.

1) Brögger, l. c. 223.

Говоря о конституции полевых шпатов, я высказывать предположение, что ближайшими составными частями их являются, повидному, натролит и алюмоит. Периодически наблюдавшиеся превращения ортоклаза<sup>1)</sup> и олигоклаза<sup>2)</sup> в натролит и лабрадора<sup>3)</sup> в сколоцит не противоречат такому допущению. Последнее объясняет вместе с тем вполне понятным присутствием диаспора и гидрагилита в числе продуктов распада полевых шпатов. Оба эти минерала встречаются в такой роли нередко, но обыкновенно их смешивали с каолином<sup>4)</sup>. Laugier<sup>5)</sup> наблюдал диаспор в выветрившихся гранитных и гнейсовых глыбах, включенных в базальтовом туфе из Haute-Loire. Cross<sup>6)</sup> нашел его в разрушившихся трахитах Rosita Hills. Здесь однако диаспор находится в сопровождении алюнита, что говорит, повидному, в пользу уже иного происхождения его. Liebig<sup>7)</sup> обнаружил присутствие гидрагилита в весьма распространенных бокситах Vogelsberg'a. Этому же исследователю удалось подметить в бокситах структуру дозеритовых базальтов и обнаружить таким образом генетическую связь обоих пород. Часть глинозема в бокситах происходит из разрушившегося авгита, главная же его масса образовалась из полевых шпатов<sup>8)</sup>.

Легкая отщепляемость глинозема из еиситов довольно вероятным присутствием его и в минеральных источ-

1) Roth, Chem. Geol. (1879), 1, 311, 312; v. Eckenbrecher, Tscherm. M. P. M. (1881), 3, 33; Brögger, l. c. 637; Morozewicz, Pamiętnik Byzjograficzny II, 157.

2) Roth, l. c. 323.

3) Klaus, N. J. E. M. (1885), ВВ. 3, 34.

4) Rosenbusch, Mikr. Physiogr. (1892), 1, 698.

5) Rosenbusch, l. c. 432.

6) Ber. Oberhess. Gesell. Nat. u. Heilk. (1891), 57—58.

7) Сюда, повидному, следует отнести встречаемый Wichmann'ом корунд в полевых шпатовых горных породах Felling'a в южной Австрии (Verh. d. k. Geol. Reichsanstalt. (1884), 150).

никахъ. Въ послѣднее время Carnot<sup>1)</sup> и Parmentier<sup>2)</sup> дѣйствительно нашли глиноземъ въ нѣкоторыхъ изъ нихъ: такъ напр. источникъ Dubois въ Vichy (Allier) содержитъ по Parmentier 15 гр., въ Grande Source въ Pongues-les-Baux (Nièvre) — 14 гр. глинозема на 1 кубическій метръ воды.

Въ заключеніе коснемся мы глинъ<sup>3)</sup>, этихъ конечныхъ продуктовъ разрушенія минераловъ ряда содалита и нефелина. Руководствуясь высшими привычками, ихъ считали за каолинъ, но не lacked опоры этому мнѣнію въ химическихъ анализахъ. Возможность такого превращенія однако не исключена и доказывается опытами № 5 и № 38. Послѣдніе интересны еще и въ томъ отношеніи, что они рѣшительнымъ образомъ опровергаютъ ложное мнѣніе, будто бы процессъ образованія каолина, т. е. отщепленія сильныхъ оснований обуславливается дѣйствіемъ углекислоты; опыты показали, что сильныя основания могутъ быть отщепляемы отъ кремнеглиноземистыхъ щелочныхъ металловъ уже при дѣйствіи чистой воды; участіе же углекислоты въ отщепленіи оснований оказывается важнымъ только при разрушеніи кальціевыхъ и магнезіальныхъ силикатовъ.

Близкая связь содалита и нефелина съ натролитомъ, присутствіе во всѣхъ этихъ минералахъ одной общей группы  $R_2 Al_2 Si_2 O_8$  дѣлаетъ болѣе вѣроятнымъ образованіе кислыхъ глинъ, какъ напримѣръ  $H_2 Al_2 Si_2 O_8 \cdot xH_2O$ . Такія глинъ были дѣйствительно наблюдаемы проф. Лембергемъ, одинъ разъ — въ числѣ продуктовъ разрушенія фюлолита изъ Marienfels у Aussig'a (Z. d. d. G. G. (1883), 559), другой разъ — въ либнеритовыхъ порфирахъ изъ Boscampr вольтъ Predazzo. (Z. d. d. G. G. (1877), 492).

1) C. R. III, 192.

2) C. R. (1892) II, 125.

3) Roth. Chem. Geol. (1879) I, 551; Brögger I, с. 199 и 238.

## Содержаніе.

Вступленіе . . . . .	1
Извѣстныя работы . . . . .	2
Методъ изслѣдованій . . . . .	3
Мои прежнія изслѣдованія по группѣ содалита, какъ переходный пунктъ вышнейшей работы . . . . .	4
I. Гидратъ натролитового нефелина. Его полученіе, реакціи и конституція . . . . .	4
Натровый анертитъ . . . . .	10
Калиевый нефелинъ и группа есоудъ . . . . .	12
Группа содалита . . . . .	18
Метамери въ группѣ содалита . . . . .	30
Нефелинъ и эвонитъ . . . . .	35
Каолинъ . . . . .	47
Синидилъ и группа полевыхъ шпатовъ . . . . .	53
Натролитъ . . . . .	55
Лейцитъ и авандитъ . . . . .	58
II. Вліяніе концентраціи дѣйствующихъ растворовъ на ходъ химическихъ реакцій у силикатовъ . . . . .	62
III. Приплатеніе полученныхъ результатовъ къ геологін . . . . .	68
Псевдоморфозы натролита по эвониту . . . . .	69
Гидронефелитовые и натролитовые мыльные камни Brögger'a	
Раштъ . . . . .	70
Синтезь дѣспоры . . . . .	75
Либнеритъ и тизекитъ, какъ продукты превращенія нефелина . . . . .	77
Псевдоморфозы канкринита по эвониту . . . . .	79
Невозможность перехода нефелина въ содалитъ въ природѣ . . . . .	82
Натролитъ, дѣсоръ и гидраризитъ, какъ продукты разложенія полевыхъ шпатовъ . . . . .	83
Глинъ . . . . .	84
Положенія . . . . .	87

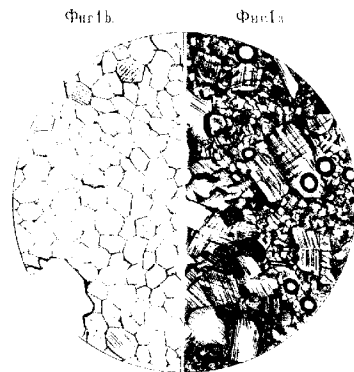
### Объяснение рисунка.

**Фиг. 1 а.** Натронный шпатель при увеличении микроскопа *Nagel* с объективами № IV и при скрещенных николях.

**Фиг. 1 б.** Тоже — с объективом № IX.

**Фиг. 2.** Тоже, что фиг. 1 б., при скрещенных николях.

**Прим.** Во всех случаях употребился окуляр № 3.



Фиг. 2.



## ПОЛОЖЕНІЯ.

1. Нѣкоторые исключенія изъ закона термонейтральности Гесса обуславливаются разложеніемъ взаимодействующихъ солей въ водѣ.
2. Окисъ желѣза въ перелинахъ и полевыхъ шпатахъ играетъ роль кислоты.
3. Мнѣніе, что анальцитъ въ эвдеолитовыхъ сѣнштахъ южной Норвегіи -- продуктъ превращенія эвдеолита, левферро.
4. Способность стеколь, содержащихъ глиноземъ и щелочи, легче гидратизоваться въ щелочныхъ растворахъ солей, чѣмъ въ чистой водѣ, объясняется ихъ временной растворимостью въ щелочахъ.
5. Приулетвие роданистаго калия въ слюнкѣ обуславливается его антисептическимъ дѣйствіемъ.
6. Причина губительнаго вліянія сѣрнокислаго аммонія на растительные организмы -- подмѣсь къ нему роданистаго аммонія, убивающаго бактеріи.