

## Раціональный анализъ глинъ.

А. Э. Сабекъ.

### Часть I.

#### Историческій этюдъ.

„Die Erkennung von der Entstehung eines Dinges giebt uns stets erfahrungsgemäss die meisten und fruchtbarsten Gesichtspunkte über sein ganzes Wesen“. Prof. Alb. Heim.

#### I. Общій ходъ развитія идеи раціональнаго анализа глинъ по литературнымъ источникамъ.

Примѣняя обычные методы количественнаго анализа къ изслѣдованію глинъ, какъ это производилось не только до 1876—1878 года, но и долгое время спустя, получали далеко не полную картину того, какъ распредѣлились отдѣльные минералогическіе элементы, входящіе въ составъ глинъ, какъ то: кристаллическая часть кремнезема, а также измельченная часть породъ, сопровождающихъ эти глины. Ко времени 1878—1879 года химическій количественный анализъ игралъ въ керамическихъ производствахъ второстепенную роль, какъ утверждаютъ это многіе техническіе авторитеты: *Kerl, Seger, Bischof, Броньяръ, Малагутти* и т. д., не смотря на усилія техниковъ использовать химическій анализъ для сознательнаго веденія керамическихъ производствъ.

Первая удачная попытка къ разясненію минералогическаго строенія глинъ въ связи съ ихъ химическимъ составомъ принадлежитъ извѣстному датскому геологу *Форхгаммеру* и относится къ 1835 году. Методъ, примѣненный имъ, состоялъ въ томъ, что въ разбавленной сѣрной кислотѣ при нагрѣваніи растворяли глинистое вещество (каолинитъ, Thonsubstanz), а оставшіеся нерастворенными остатки породъ подвергали далѣе, какъ микроскопическому, такъ и химическому изслѣдованію. Растворенное глинистое вещество также подвергалось химическому изслѣдованію. Въ томъ видѣ какъ методъ былъ предложенъ, онъ отличался сложностью и требовалъ для исполненія массу труда и времени.

Въ началѣ интересный трудъ *Форхгаммера* ускользнулъ отъ надлежащей оцѣнки техниковъ. Только въ 1876—1878 годахъ д-ръ *Аронъ*, сотрудникъ извѣстнаго знатока керамическихъ производствъ проф. *Зегера*, обратилъ надлежащее вниманіе на трудъ *Форхгаммера* и далъ ему надлежащую оцѣнку.

Если въ Германіи не было послѣдователей *Форхгаммера* до 1876—1878 года, то во Франціи нашлись его послѣдователи вскорѣ. При сво-

ихъ изслѣдованіяхъ французскихъ глинъ ученые *Броньяръ* и *Малагутти*<sup>1)</sup> посвящаютъ рядъ статей изученію состава глинъ по рациональному методу. Они подробнѣе изучаютъ раствореніе въ сѣрной кислотѣ составныхъ частей глины. Это изученіе носитъ чисто научный характеръ и не заканчивается какими либо предложеніями практическаго характера. Самое названіе „рациональный анализъ“ принадлежитъ *Броньяру* и *Малагутти*.

Въ началѣ надежда этихъ ученыхъ состояла въ томъ, чтобы отлучиваніемъ раздѣлить глинистое вещество отъ породъ, его сопровождающихъ, и затѣмъ это очищенное глинистое вещество подвергнуть химическому изслѣдованію. Убѣдившись однако вскорѣ, что количественный анализъ такихъ отмученныхъ глинъ не можетъ дать достаточнаго объясненія составу глинъ, благодаря ихъ неоднородности, они приходятъ къ заключенію, что для удовлетворительнаго рѣшенія поставленной задачи остается прибѣгнуть къ такъ называемому „рациональному анализу“. Первая научная критика метода принадлежитъ имъ же: они изучаютъ полевые шпаты и породы, сходные съ полевыми шпатами, на дѣйствіе на нихъ кислотъ и щелочей и заключаютъ изъ своихъ опытовъ, что ни кислоты, ни щелочи не дѣйствуютъ на остатки породъ. Основная задача рациональнаго анализа: раздѣленіе кварца отъ растворимой части силикатовъ послѣ кипяченія съ сѣрной кислотой рѣшается ими примѣненіемъ ѣдкой щелочи, въ отличіе отъ соды, примѣнявшейся Форхгаммеромъ. Можно выразить сожалѣніе, что ими не оставлено подробнаго описанія метода: такъ не осталось свѣдѣній о томъ, какія концентраціи ими примѣнялись, какъ производилось отдѣленіе растворимыхъ отъ нерастворимыхъ частей. Труды эти относятся къ 1855 году.

Десять лѣтъ спустя *Фрезениусъ*<sup>2)</sup> изучаетъ тѣмъ же, но нѣсколько измѣненнымъ способомъ Нассаускія глины. Онъ отрицаетъ рациональность примѣненія ѣдкихъ щелочей для раздѣленія аморфной и кристаллической части кремнезема, къ сожалѣнію, не приводя данныхъ, изъ которыхъ это слѣдуетъ.

Переходя къ разсмотрѣнію дальнѣйшихъ трудовъ, надо отмѣтить, что вплоть до 1866 года разработка рациональнаго метода ведется согласно съ предложеніемъ Форхгаммера, т. е. удаленіе глинистаго вещества ведется раствореніемъ съ помощью сѣрной кислоты. Трудъ *Мюллера*<sup>3)</sup> и отличается этой именно особенностью. Примѣняя гидратъ фосфорной кислоты, онъ стремится привести къ растворенію глинистое вещество и полевошпатовыя породы, оставляя безъ измѣненія кварцъ. Сплавивъ данную глину съ фосфорной кислотой, онъ растворяетъ этотъ сплавъ въ кипящей водѣ и 1% натровомъ щелока. Недостатокъ этого метода заключается въ томъ, что между растворимостью въ фосфорной кислотѣ

1) Journ. pr. Chemie, I Folge 17, 168; 31, 129.

2) Journ. pr. Chemie, I Folge 7, 65.

3) Journ. pr. Chemie, I Folge 98, 14.

отдѣльныхъ составныхъ частей нѣтъ столь рѣзко выраженной разницы, какъ это наблюдается при дѣйстви сѣрной кислоты. Методъ Мюллера такимъ образомъ не приводитъ къ какимъ либо улучшениямъ „раціональнаго анализа“. Впослѣдствіи возобновляетъ подобныя попытки проф. *Зегеръ* съ фосфорнонатровой солью, но вскорѣ убѣждается въ малой пригодности метода и переходитъ снова къ прежнему предложенію Форхгаммера.

Съ 1876—1878 года начинается усиленная и плодотворная разработка метода, предложеннаго Форхгаммеромъ. Болѣе другихъ въ этомъ отношеніи сдѣлано *Арономъ* и проф. *Зегеромъ*. Оба примѣняли новый методъ въ самыхъ разнообразныхъ случаяхъ, не только при научной оцѣнкѣ качества глинъ, но, въ особенности, примѣнительно къ техникѣ керамическихъ производствъ. Ими было показано, что новый методъ анализа можетъ служить средствомъ для технического контроля цѣлаго ряда керамическихъ производствъ. Всѣ свои соображенія они сопровождали рядомъ примѣровъ, заимствованныхъ изъ практики. Не удивительно поэтому, что техники скоро осваиваются съ методомъ, пропагандируемымъ усиленно проф. *Зегеромъ* и вскорѣ начинаютъ примѣнять его въ практикѣ производствъ. Въ настоящее время всякое раціонально поставленное керамическое производство рѣшаетъ цѣлый рядъ существенно важныхъ задачъ съ помощью вышеприведеннаго метода.

Не было недостатка въ литературѣ въ статьяхъ или отрицавшихъ совершенно значеніе раціональнаго метода въ примѣненіи къ практикѣ, или относившихся къ новому методу съ большимъ недовѣріемъ.

Настойчивой дѣловой пропагандой на заводахъ и рядомъ докладовъ въ собраніяхъ специалистовъ, а также рядомъ статей въ специальныхъ журналахъ, какъ напр. „Notizblatt des Deutschen Vereins für Ziegel, Thonwaren, Kalk und Cementfabrication“, „Thonindustriezeitung“ и „Sprechsaal“, защитники новаго метода добиваются общаго признанія значенія и важности раціональнаго анализа для техники керамическихъ производствъ.

Призывъ *Зегера* въ указанныхъ статьяхъ къ дружной работѣ надъ примѣненіемъ новаго метода не остался безъ отвѣта. Однимъ изъ первыхъ отозвался на призывъ *Линдгорстъ*, внося первыя поправки метода. Въ 1876 году на страницахъ „Thonindustriezeitung“ *Линдгорстъ* указываетъ на преимущество примененія *HFl* при разложеніи нерастворенныхъ остатковъ породъ при раціональномъ анализѣ вмѣсто предложеннаго *Зегеромъ* сплавленія со щелочами.

Въ 1879 году, съ выходомъ въ свѣтъ 2-го изданія извѣстнаго руководства *Бруно Керля* подъ названіемъ „Handbuch der gesammten Thonwarenindustrie“ впервые упоминается методъ раціональнаго анализа и важность его, при чемъ на страницѣ 53 этого сочиненія помѣщается краткое описаніе метода. Въ первомъ изданіи того же сочиненія, относящемся къ 1871 году, о раціональномъ анализѣ не упоминается.

Въ 1890 году во 2-мъ изданіи „Chemisch-technische Analyse“ *Jul. Post*, появилось новое описаніе метода раціональнаго анализа, принадлежащее инженеру *Ольшевскому*. Въ этомъ видѣ методъ принимается Цюрихскими профессорами *Тетмайеромъ* и *Цюкке* и описанъ въ „Mitteilungen der Anstalt zur Prüfung der Baumaterialien in Zürich“, 1893 г.

Вскорѣ, въ 1893 году проф. *Зегеръ* даетъ болѣе подробное описаніе раціональнаго метода въ „*Böckman's chemisch-technische Untersuchungsmethoden*“ 3 Aufl.

Съ выходомъ въ свѣтъ въ 1895 году новаго изданія „Handbuch der Chemischen Technologie“ *Даммера* въ отдѣлѣ керамики встрѣчаемъ описаніе метода въ томъ видѣ, какъ онъ практиковался въ специальной лабораторіи при журналѣ „*Thonind.-Ztg*“. Описаніе принадлежит проф. *Hecht*'у.

Съ появленіемъ первыхъ описаній раціональнаго анализа яримъ противникомъ этого метода выступаетъ извѣстный знатокъ огнеупорныхъ глинь *К. Бишофъ*. Однако, постепенно убѣдившись въ цѣлесообразности и пригодности метода, въ 1899 году тотъ же Бишофъ выступаетъ въ „*Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*“, *Lunge* со своимъ описаніемъ раціональнаго анализа. Описаніе это заканчивается указаніемъ на то, что методъ еще не достаточно разработанъ, чтобы давать точные результаты.

Начиная съ появленія первыхъ описаній раціональнаго анализа у *Керля* и кончая послѣднимъ описаніемъ у Бишофа, т. е. въ теченіе промежутка времени болѣе 20 лѣтъ, методъ совершенствуется постепенно въ деталяхъ. Однако, кромѣ отдѣльныхъ описаній въ разныхъ руководствахъ, не появляется болѣе значительныхъ статей критическаго характера.

Нѣкоторое исключеніе въ этомъ отношеніи составляетъ появленіе въ свѣтъ статьи *G. Vogt* въ „*Bericht des III Internationalen Congress für Angewandte Chemie*“, Bd. 3, 1898, подъ названіемъ „*De la composition des argiles dite rationelle*“. Трудъ *G. Vogt*, заслуживаетъ большого вниманія сообщеніемъ цѣлаго ряда интересныхъ наблюденій. Въ концѣ статья однако принимаетъ новое направленіе, оставляя въ сторонѣ детальную критику и разработку прежняго, интересующаго насъ метода. Въ то же время и новое направленіе, предложенное *G. Vogt* онъ оставляетъ незаконченнымъ. Послѣдователей этого направленія въ литературѣ пока не встрѣчается.

Всѣ приводимыя выше статьи, за исключеніемъ *Зегера* на страницахъ *Thonind.-Ztg.* носятъ исключительно описательный характеръ. Авторы этихъ описаній не вдаются въ критическую оцѣнку метода и предлагаютъ часто небольшія измѣненія его, не приводя нигдѣ рѣшительныхъ доводовъ въ доказательство вѣрности своихъ предложеній.

При пересмотрѣ всѣхъ упомянутыхъ описаній (см. приложеніе къ I части) бросается въ глаза, какъ недостаточная критическая оцѣнка основъ самого метода, такъ и отсутствіе детальной критики въ особен-

ностяхъ работы при выполненіи отдѣльныхъ операцій его. Такъ, напр., не были опредѣлены границы, въ которыхъ методъ гарантируетъ удовлетворительность результатовъ. Весьма сомнительной казалось также точность метода вообще, а въ частности при разнообразіи предложеній не ясно было на чьей сторонѣ лежать преимущества.

Отвѣтить на всѣ вышеприведенные и подобные имъ вопросы было цѣлью моей статьи: „Beiträge zur Kenntniss der Rationellen Analyse der Thone“, помѣщенной въ журналѣ „Die Chemische Industrie“ за 1902 г. Настоящій трудъ о рациональномъ анализѣ глинъ есть развитіе вышеупомянутой статьи, появившейся въ печати на нѣмецкомъ языкѣ; критикѣ метода въ немъ посвящена 2-ая часть труда.

Такъ какъ критическій пересмотръ вопроса о наилучшемъ методѣ рациональнаго анализа глинъ во всей его полнотѣ отвѣчалъ назрѣвшей необходимости, то вышеупомянутая статья моя принята какъ иностранной, такъ и русской литературой весьма благосклонно. За время съ 1902 г., т. е. со времени выхода вышеупомянутой статьи, появилось нѣсколько новѣйшихъ статей по вопросу о рациональномъ анализѣ глинъ, изъ которыхъ первая по времени есть диссертация *I. Koerner* подъ названіемъ „Beitrag zur Kenntnis der Elsasser Thone“, дающая нѣсколько иное направленіе, а именно: Koerner предлагаетъ послѣ обычной обработки сѣрной кислотой примѣнять  $\frac{1}{2}$  % HF1 для ускоренія и достиженія отчетливости въ раздѣленіи глинистаго вещества отъ остатка породы и кристаллическаго кварца; при этомъ можно предполагать, что одновременно могутъ отчасти растворяться, какъ измельченныя породы, такъ и кварцъ. Однако, послѣднее раствореніе крайне незначительно. Новый методъ Koerner, не смотря на большой интересъ и новизну, надо однако считать недостаточно обследованнымъ критически.

Изъ дальнѣйшихъ трудовъ выдѣляется компилятивная статья *Berdel* на страницахъ журнала „Sprechsaal“, начиная съ № 27 до № 37 включительно, за 1903 г. Кромѣ историческаго обзора развитія метода, она содержитъ описаніе небольшого ряда опытовъ надъ дѣйствіемъ щелочей на полевые шпаты и кварцъ и по выводамъ своимъ согласуется вполне съ положеніями, принятыми и доказанными въ моей прежней, цитированной ранѣе статьѣ.

Самая новѣйшая статья по интересующему насъ вопросу есть очень интересная монографія *Scheffler*: „Beiträge zur Kenntniss der Westerwaldthone“, 1906 г. Въ этомъ трудѣ въ отличіе отъ прочихъ, вопросъ трактуется сравнительно подробно, описанія сдѣланы детально и приводятся параллельные опыты, по которымъ можно судить о степени точности метода. Интересны также сопоставленія результатовъ, полученныхъ какъ по методу Scheffler, такъ и по методу Koerner. Какъ и слѣдовало ожидать, результаты, полученные по методу Koerner всегда меньше, чѣмъ по другому способу. Недостатокъ принятаго Scheffler и описаннаго метода—это его необычная продолжительность, безъ особаго выигрыша,

притомъ, въ точности. Критически цѣнныхъ указаній относительно рациональнаго анализа статья не содержитъ.

Переходя къ обзору русскихъ трудовъ, посвященныхъ изслѣдованію глинъ, мы должны упомянуть о монографіи проф. *Богданова*: „Химическое изслѣдованіе Кіевскихъ глинъ“ въ „запискахъ Кіевского Общества естествоиспытателей“ за 1883 г., т. VII, вып. 1. Здѣсь, между прочимъ, указывается на разнорѣчивость данныхъ литературы по поводу рациональнаго анализа глинъ.

Особеннаго же вниманія заслуживаетъ весьма обстоятельная монографія проф. Петербургскаго университета *П. А. Земятченскаго*, подъ названіемъ: „Каолилитовыя образованія юга Россіи“, помѣщенная въ „Трудахъ С.-Петербургскаго Общества естествоиспытателей“, т. XXI, вып. 2 за 1896 г. Въ химической части этого обширнаго труда имѣется много цѣнныхъ указаній по интересующему насъ вопросу.

Начиная съ этого времени въ русской литературѣ, сколько мнѣ извѣстно, не появлялось статей или трудовъ, трактующихъ о глинахъ вообще или въ частности о рациональномъ анализѣ глинъ.

Правда, есть еще весьма обстоятельный трудъ магистра химіи *С. С. Тугуца*—его диссертация: „О химическомъ строеніи нѣкоторыхъ алюмосиликатовъ“, помѣщенный въ „Ученыхъ Запискахъ Юрьевскаго Университета“ за 1894 годъ. Къ сожалѣнію трудъ этотъ носитъ болѣе минералогическій, чѣмъ химическій характеръ и вопроса, насъ интересующаго мало касается.

Изъ числа статей „о рациональномъ анализѣ глинъ“ слѣдуетъ еще упомянуть о статьѣ покойнаго проф. Горнаго Института *К. Ив. Лисенко*; ему принадлежитъ идея передать въ краткомъ видѣ содержаніе моей статьи, напечатанной ранѣе на нѣмецкомъ языкѣ о рациональномъ анализѣ глинъ, на страницахъ „Горнаго Журнала“ за 1903 г., т. I. Статья заканчивается критическимъ сопоставленіемъ моихъ наблюденій съ нѣкоторыми наблюденіями и выводами, сдѣланными проф. Земятченскимъ въ химической части его труда.

Окончательное заключеніе проф. Лисенко о томъ, что представляется возможнымъ цѣлый рядъ правильныхъ рѣшеній о рациональномъ анализѣ глинъ, но отдать преимущество одному или другому станетъ возможнымъ не ранѣе, какъ послѣ весьма обстоятельнаго изученія въ общей постановкѣ дѣйствія кислотъ и щелочей на составныя части глины. Это заключеніе привело меня къ мысли о расширеніи моей первой задачи. Въ самомъ дѣлѣ, общія отношенія глинъ къ химическимъ дѣятелямъ такъ мало изучены, что необходимо предпринять систематическій рядъ опытовъ въ этомъ направленіи.

Рѣшеніе поставленной выше задачи „о химическомъ дѣйствіи кислотъ и щелочей на глины“ въ общемъ видѣ представляетъ очень обширную задачу и можетъ потребовать еще цѣлаго ряда лѣтъ для окончанія. Тѣмъ не менѣе, время удачными сериями опытовъ, произведенными

совмѣстно съ тремя моими учениками—инж. технологомъ *П. Н. Гребенщиковымъ* и студентами старшихъ курсовъ *И. И. Красиковымъ* и *Г. С. Нагорновымъ*, удалось выяснить, какъ увидимъ далѣе, рядъ интересныхъ вопросовъ, касающихся какъ нѣкоторыхъ свойствъ глинъ вообще, такъ и дѣйствія кислотъ и щелочей на глины. Изложенію этихъ наблюдений посвящена третья часть моего труда. Замѣченныя здѣсь нѣкоторыя особенности свойствъ глинъ даютъ, какъ кажется, возможность намѣтить новый методъ рѣшенія рациональнаго анализа глинъ.

## 2. Изслѣдованіе Форхгаммера.

Германскій ученый *Гмелинъ* примѣнялъ какъ общій методъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, для раздѣленія сложныхъ минералогическихъ породъ на болѣе простыя составныя части, различая ихъ по растворимости въ водѣ, соляной и сѣрной кислотахъ.

Этимъ способомъ, повидимому, воспользовался датскій геологъ *Форхгаммеръ*, когда къ нему обратились съ просьбой произвести оцѣнку достоинства отечественныхъ каолиновъ. Общепринятаго метода сравнительной оцѣнки качества глинъ въ то время не существовало. Вначалѣ предполагалось поставить параллельно изученіе извѣстныхъ по своимъ примѣненіямъ каолиновъ изъ Германіи съ неизученными отечественными. Методомъ изслѣдованія служили количественный анализъ. Вскорѣ, однако, пришлось убѣдиться, что количественный анализъ весьма сходныхъ глинъ давалъ совершенно несравнимыя данныя. Оставалось искать другого метода и таковымъ былъ избранъ методъ *Гмелина*. Употребленный *Форхгаммеромъ* методъ состоялъ въ кипяченіи глинъ съ разбавленной сѣрной кислотой, причемъ глинистое вещество (Thonsubstanz, каолинитъ) растворялось, а остатокъ послѣ растворенія, будучи промытъ слабою щелочью и водой и рассмотрѣнъ подъ микроскопомъ, давалъ указанія на то, что остатокъ этотъ состоитъ изъ зеренъ кварца и полевого шпата. Наблюденіе это изложено въ „Poggendorfs Annalen“, Bd. XXXV, S. 331, подъ заглавіемъ: „Ueber die Zusammensetzung der Porzellanerde und ihre Entstehung aus dem Feldspath“.

Помѣщая ниже подробное описаніе хода работы по этому методу *Форхгаммера*, въ виду его важности, какъ перваго образца примѣненія сѣрной кислоты къ анализу глинъ, а также въ виду рѣдкости изданія, въ которомъ имѣется приведенная статья.

*Форхгаммеръ*, при изслѣдованіи *Цетлецкаго* каолина, поступалъ слѣдующимъ образомъ: 79,868 англійскихъ гранъ глины (1 англійск. гранъ=0,0648 gr.) были высушены при 100° С. и прокалены, послѣ чего потеряли 7,458 гранъ воды; эту глину обливаютъ разбавленной сѣрной кислотой, переливаютъ въ платиновый сосудъ и кипятятъ до появленія паровъ сѣрной кислоты. Послѣ этого полученную массу кипятятъ съ водой и промываютъ на фильтрѣ горячей водой до тѣхъ поръ, пока

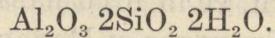
она не перестанетъ реагировать на лакмусъ. Растворъ кипятятъ съ избыткомъ углекислаго аммонія, осаждаютъ глиноземъ, который послѣ промывки и прокаливанія даетъ вѣсъ въ 21,282 грана.

Положивъ фильтръ на стеклянную пластинку, смываютъ промывальной нерастворенной сѣрной кислотой порошокъ въ платиновый тигель, фильтръ высушиваютъ, сжигаютъ и взвѣшиваютъ золу. Привѣска = 0,451 гранъ. Порошокъ въ тиглѣ трижды кипятятъ съ углекислымъ натромъ, разбавляютъ щелокъ водою и фильтруютъ при избыткѣ хлористаго аммонія, испаряютъ до суха, снова растворяютъ и затѣмъ кремнеземъ промываютъ горячей водою на фильтрѣ. Полученный этимъ способомъ кремнеземъ растворимъ отчасти въ водѣ; поэтому фильтратъ и промывныя воды сохраняютъ, а промывку продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока пятно, получавшееся отъ капли воды на платиновой пластинкѣ, при смачиваніи новой каплей, не перестанетъ растворяться, а на другомъ мѣстѣ пластинки капля перестанетъ давать налетъ. Полученный вышеуказаннымъ способомъ кремнеземъ вѣсилъ 23,76 гранъ.

Испаряя фильтратъ и промывныя воды, прокаливая и растворяя снова, было получено всего 0,776  $\text{SiO}_2$ . Остатокъ глины, промытый углекислымъ натромъ, снова смываютъ съ фильтра, а фильтръ сжигаютъ, получая въ остаткѣ 0,122 гранъ. Смытый осадокъ обрабатываютъ кипящей соляной кислотой, осаждаютъ углекислымъ аммоніемъ, смываютъ съ фильтра, выщелачиваютъ кипяченіемъ съ углекислымъ натромъ и далѣе промываютъ. Этимъ способомъ было получено еще 0,176 гранъ глинозема и 0,537 гранъ остатка на фильтрѣ, 0,246 гранъ кремнезема и 24,506 гранъ нерастворимаго кремнезема. Первоначально полученные 21,214 гранъ глинозема были растворены въ соляной кислотѣ, причемъ оставалось нераствореннымъ 0,343 (а) гранъ кремнезема. Растворъ, не содержавшій даже слѣдовъ сѣрной кислоты, кипятили съ ѣдкимъ калиемъ, содержавшимъ небольшое количество углекислоты. Непромытый осадокъ растворяли соляной кислотой съ фильтра, усредняли и осаждали янтарнокислымъ амміакомъ, отчего послѣ прокаливанія получали 0,670 (b) гранъ окиси желѣза. Амміакъ осаждалъ изъ остающагося раствора 0,500 гранъ (с) желтовато-бѣлаго порошка, состоявшаго изъ вещества, отличнаго отъ глинозема; небольшимъ количествомъ щавелевокислаго амміака осаждаютъ небольшое количество извести, что послѣ прокаливанія составляетъ 0,081 (d) углекислой извести. Поэтому глиноземъ составляетъ 19,620 гранъ. Отобранный отъ перваго осадка глиноземъ фильтратъ выпаривали до суха и остатокъ прокаливали, растворяли остатокъ небольшимъ количествомъ сѣрной кислоты и воды, получивъ при этомъ 0,187 гранъ (I) кремнезема. Глиноземъ, осажденный изъ этого фильтрата углекислымъ аммоніемъ, составляетъ 0,136 гранъ (12), а въ остаткѣ имѣются весьма малые слѣды калия и натрія.

Исходя изъ 21,214 гранъ глины получаемъ сумму составныхъ частей равной 21,282 грана.

Выпуская здѣсь часть разсужденія, касающуюся нѣкоторыхъ особенностей въ ходѣ анализа, перехожу къ его заключенію: изъ вышеприведеннаго анализа вытекаетъ, что отношеніе между глиноземомъ, кремнеземомъ и водой выражается формулой:



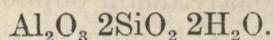
Отношеніе это для кремнезема и воды достигаетъ большой точности; что же касается глинозема, то точность была бы не меньшей только въ томъ случаѣ, если прибавить къ нему окись желѣза и неизвѣстное вещество, выдѣленное изъ глинозема. Кромѣ Цеттлицкаго каолина были проанализированы.

2. Глина фарфоровая изъ Шнееберга.
3. Глина изъ Галле.
4. Глина изъ С—тъ Ирѣ близъ Лиможа.
5. Глина фарфоровая изъ Борнгольма.
6. Землистый леуцинитъ изъ Калля.
7. Плавкая глина изъ Гросъ - Альмероде.

Большая часть приведенныхъ глинъ имѣетъ составъ, выражаемый нижеслѣдующимъ процентнымъ составомъ:

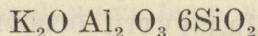
Глинозема . . . . .	39,233 %	= 0,3838	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Кремнезема . . . . .	47,028 %	= 0,7730	$\text{SiO}_2$
Воды . . . . .	13,739 %	= 0,7633	$\text{H}_2\text{O}$

что соотвѣтствуетъ формулѣ:



Въ дальнѣйшемъ изложеніи авторъ микроскопическимъ изслѣдованіемъ доказываетъ, что нерастворимый въ кислотѣ остатокъ есть ни что иное, какъ полевои шпатель.

Остановливаясь подробно на химическомъ составѣ полевого шпата, онъ въ дальнѣйшемъ устанавливаетъ наиболѣе вѣроятную химическую формулу его:



Трудъ Форхгаммера, не смотря на недостаточную разработанность къ тому времени методовъ количественнаго анализа, по точности результатовъ можетъ считаться не только не устарѣвшимъ, но, наоборотъ, значеніе этого труда заслуживаетъ тѣмъ большаго вниманія, что, не смотря на значительное усовершенствованіе методовъ количественнаго анализа, новѣйшіе труды выводовъ Форхгаммера нисколько не опровергають, а лишь снова подтверждаютъ правильность ихъ.

Разсматривая всѣ сложныя операціи въ приведенномъ описаніи, легко заключить, что методъ этотъ для практическихъ цѣлей слишкомъ сложенъ и въ такомъ видѣ могъ найти мало поклонниковъ для примѣненія въ практикѣ. Самая важность предлагаемаго раздѣленія глины на минералогическія составныя части, если и сознавалась, то лишь такими выдающимися учеными, какъ Броньяръ и Малагутти, или имъ подобными.

3. *Труды проф. Броньяра и Малагутти, д-ра Фрезериуса и Мюллера* <sup>1)</sup>.

Если выводы, сдѣланные Форхгаммеромъ съ помощью новаго метода относительно состава каолиновъ, не нашли поклонниковъ среди техниковъ, занятыхъ керамической промышленностью, то все-таки общенаучный интересъ они возбудили. Такъ, напр., вскорѣ появляется рядъ статей проф. Броньяра, совмѣстно съ его постояннымъ сотрудникомъ Малагутти, заинтересованныхъ разъясненіемъ состава отечественныхъ глинъ, примѣнявшихся въ качествѣ исходнаго матеріала на извѣстной своими матеріалами Севрской мануфактурѣ. Будучи поставлены въ столь близкое соприкосновеніе съ практикой производства, они были заинтересованы въ выясненіи какъ химическаго, такъ и минералогическаго состава каолиновъ, употреблявшихся въ дѣло. Вначалѣ они прибѣгаютъ къ отмучиванію каолиновъ, въ надеждѣ этимъ способомъ раздѣлить глинистое вещество отъ породъ его сопровождающихъ и приходятъ къ заключенію, что этимъ способомъ раздѣленіе на минералогическіе элементы не достижимо: вмѣстѣ съ глинистымъ веществомъ одновременно идетъ отмучиваніе мельчайшихъ частицъ породъ. Вслѣдствіе этого они вынуждены прибѣгнуть къ новому методу, гдѣ глинистое вещество могло бы быть отдѣлено послѣдовательной обработкой, то въ кипящей сѣрной кислотѣ, то въ щелочахъ. Случайные же минералы, какъ кварцъ, полевои шпаты и другіе, при этихъ операціяхъ, по ихъ мнѣнію, не растворяются. Для провѣрки сказаннаго они подвергаютъ цѣлый рядъ полевыхъ шпатовъ, какъ неподверженныхъ, такъ и подверженныхъ вывѣтриванію, воздѣйствію тѣхъ же реактивовъ.

Въ рациональномъ анализѣ различаютъ двѣ существенно различныя задачи: 1) — отдѣленіе глинистаго вещества отъ породъ съ помощью растворенія въ сѣрной кислотѣ и 2) — раздѣленіе кварца отъ породъ. Изъ этихъ задачъ Броньяръ и Малагутти особенно обстоятельно изучаютъ первую часть.

Весьма интересныя наблюденія Броньяра и Малагутти, а потому жаль, что они не оставили подробнаго описанія хода всего анализа, — ими не указывается ни концентрацій реактивовъ, ни другихъ условій, при соблюденіи которыхъ можно было бы получить наилучшіе результаты. Изъ сравнительнаго разсмотрѣнія 33 анализовъ, произведенныхъ ими,

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chemie, I Folge, 17, 118 und 31, 129.

остается общее впечатлѣніе, что сами они считали методъ недостаточно точнымъ или требующимъ большой осторожности при своихъ заключеніяхъ. Они указываютъ, что, до обработки сѣрной кислотой, обрабатывали глины предварительно ѣдкой щелочью уд. в. 1,075, причемъ удаляется вся свободная растворимая кремневая кислота, оставляя нетронутымъ каолинъ. Мои дальнѣйшія наблюденія указываютъ на то, что каолинъ въ щелочахъ растворимъ, а, согласно наблюденій проф. Лунге, не подлежитъ сомнѣнію растворимость кристаллическаго кварца.

Помимо нѣкоторой провѣрки основъ метода и подтвержденія научнаго значенія его, ими была одновременно высказана мысль, что методъ этотъ можетъ имѣть весьма важное значеніе для практическихъ цѣлей. Они приводятъ свои опыты, въ которыхъ по анализу фарфоровой массы композиція, составленная изъ химически чистыхъ окисловъ, какъ-то:  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $K_2O$  и  $CaO$ , плавится при иноѣ температурѣ и имѣетъ совершенно инья свойства, нежели фарфоровая масса. То же положеніе въ послѣдствіи развито въ русской интересной статьѣ, гдѣ оно подтверждается значительнымъ числомъ опытовъ. Трудъ этотъ принадлежитъ инженеръ - технологу *Ф. Я. Яковлеву* и носитъ названіе: „Краткій очеркъ развитія фарфороваго производства въ Россіи“, Москва, 1882 г. Изъ вышеприведенныхъ опытовъ Броньяръ и Малагутти приходятъ къ заключенію, что только фарфоровыя массы, составленныя на основаніи рациональнаго анализа, могли бы удовлетворить одинаковымъ условіямъ плавленія и другихъ качествъ.

Результаты своихъ научныхъ изысканій Броньяръ и Малагутти сводятъ къ слѣдующимъ положеніямъ:

1. Такъ называемые настоящіе каолины, даже послѣ отмучиванія отъ грубѣйшихъ постороннихъ примѣсей, представляютъ ни что иное, какъ смѣсь глинистаго вещества и остатковъ силикатовъ разныхъ основаній, нерастворимыхъ въ кислотахъ и щелочахъ.

2. Глинистое вещество (каолина) освобождается отъ этого остатка послѣдовательной обработкой сѣрной кислотой и ѣдкой щелочью. Такой методъ мы называемъ рациональнымъ анализомъ.

3. Глинистое вещество представляетъ соединеніе кремнезема, глинозема и воды въ отношеніяхъ почти всегда опредѣленныхъ и между собой равныхъ. Отношеніе это можетъ быть выражено неизмѣнной формулой.

4. Однако, во многихъ изъ этихъ глинъ находится избытокъ кремнезема въ свободномъ видѣ, который можетъ быть растворенъ ѣдкимъ кали по опредѣленнымъ правиламъ; такимъ способомъ возможно отдѣленіе кремнезема отъ воднаго глиноземнаго силиката, который составляетъ дѣйствительное глинистое вещество (каолинъ). Остающійся, воду содержащій, глиноземный силикатъ можно выразить всеобщей формулой:  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O$ .

5. Избытокъ кремневой кислоты въ каолиновыхъ глинахъ отдѣляется отъ каолина указаннымъ выше средствомъ и его образование можно приписать постепенному разложенію полевого шпата дѣйствіемъ электричества. Полевой шпатъ сперва переходитъ въ каолинъ  $Al_2Si_2O_5$  (по старому обозначенію) и въ нерастворимый калиевый силикатъ  $KSq$ , а этотъ послѣдній опять распадается на нерастворимый калиевый силикатъ  $KS_3$  и кремневую кислоту, которая, смѣшиваясь, съ глинистымъ веществомъ, остается въ немъ.

6. Наконецъ, уклоненія въ наличномъ количествѣ этой избыточной кремневой кислоты можно приписать въ различныхъ глинахъ послѣдующему воздѣйствію водныхъ массъ, которыя уносятъ съ собой большее или меньшее количество этой свободной и растворимой кислоты.

Десять лѣтъ спустя появляется въ печати весьма обстоятельный трудъ Фрезеніуса<sup>1)</sup>, посвященный изученію Нассаускихъ глинъ. Въ большинствѣ выводовъ Фрезеніусъ примыкаетъ къ выводамъ Броньяра и Малагутти. Фрезеніусъ отдѣляетъ между прочимъ преимущество примѣненія кипящей разбавленной сѣрной кислоты для разложенія глинистаго вещества; примѣненіе же ѣдкой щелочи для удаленія растворимой кремневой кислоты отрицаетъ, находя такую обработку нецѣлесообразной изъ-за частичнаго растворенія кристаллическаго кремнезема. Прибѣгая къ содѣ вмѣсто ѣдкихъ щелочей, Фрезеніусъ склоняется болѣе къ методу Форхгаммера.

Такимъ образомъ, не останавливаясь ближе на изученіи дѣйствія ѣдкихъ и углекислыхъ щелочей, ученые колеблются, предпочитая употреблять при обработкѣ глинъ то ѣдкія, то углекислыя щелочи.

Впослѣдствіи на раствореніи кристаллическаго и аморфнаго кремнезема отъ дѣйствія ѣдкихъ и углекислыхъ щелочей подробно остановился проф. Лунге въ цѣломъ рядѣ диссертацийъ своихъ учениковъ.

Статья Мюллера, опубликованная въ 1866 году<sup>2)</sup>, отличается существенно отъ вышеизложенныхъ въ этой главѣ. Мюллеръ, будучи рѣзкимъ противникомъ предложенія Форхгаммера, сдѣлалъ попытку направить рациональный анализъ по новому пути, а именно: для раздѣленія кристаллическаго кварца отъ породъ, онъ предлагаетъ примѣнять гидратъ фосфорной кислоты. По его мнѣнію, при постепенномъ повышеніи температуры фосфорная кислота растворяетъ постепенно сначала силикаты и только далѣе, при болѣе повышенной температурѣ, кристаллическій кремнеземъ. Количество фосфорной кислоты, потребной для растворенія глинистаго вещества и породъ, должно превосходить количество послѣднихъ примѣрно въ 30 разъ. Полученный сплавъ кипятятъ затѣмъ съ 1% ѣдкимъ натромъ. Оплавление оставшагося кварца повторяютъ съ фосфорной кислотой еще разъ и затѣмъ, воспринимая его на

1) Journ. pr. Chemie, I Folge, 57, 65.

2) Journ. pr. chemie, I Folge, 98, 14.

фильтръ, промываютъ кислотами и щелочами и, подь конецъ, водой. Концентрація и проч. подробности описаны Мюллеромъ въ его статьѣ. Растворимость составныхъ частей глины не такъ рѣзко различается другъ отъ друга, чтобы можно было надѣяться получить опредѣленные результаты. Полученныя данныя колеблются то въ сторону увеличенія кремнезема, то въ сторону уменьшенія его, въ зависимости отъ количества плавня и степени нагрѣва. Контроля надъ тѣмъ, когда должно оплавленіе прекратить, нѣтъ никакого. Ясно, что методъ этотъ подавалъ мало надежды на возможность усовершенствованія. И, дѣйствительно, кромѣ попытокъ Зегера примѣнить для той же цѣли фосфорнонатріевую соль, не встрѣчается другихъ аналогичныхъ предложеній.

#### 4. *Статьи Арона, пропагандирующія методъ Форхгаммера.*

До 1874 г. трудно привести примѣры, изъ которыхъ видно было бы, что примѣненъ методъ Форхгаммера при изслѣдованіи глинъ и только въ этомъ году Д-ръ Аронъ, задавшійся цѣлью найти наиболѣе удовлетворительный для практики методъ изслѣдованія глинъ, воспользовался имъ. Д-ръ Аронъ остановился съ особеннымъ вниманіемъ на вышеприведенной статьѣ Форхгаммера и далъ ей справедливую оцѣнку. Разсужденіе Д-ра Арона опубликовано въ давно разошедшемся изданіи: „Notizblatt des deutschen Vereins für Ziegel-, Thonwaren-, Kalk- und Cement-Fabrikation“. Berlin, 1874 г. подъ заглавіемъ: „Eine Bemerkung über Untersuchung von Thonen“ von D-r Julius Aron.

Въ этой статьѣ авторъ отбѣняетъ значеніе рациональнаго анализа какъ для практики, такъ и для общаго пониманія состава глинъ съ такой обстоятельностью и убѣдительностью, что я позволю себѣ сдѣлать нѣкоторыя выдержки, чтобы не повторять отъ себя по существу то же самое

„Какъ самое испытаніе, такъ и сужденіе о технической пригодности какой-нибудь глины по результатамъ ея испытанія представляетъ совершенно своеобразныя затрудненія. Недостаточно установить элементарный составъ глины, т.-е. относительныя количества кремневой кислоты, глинозема и другихъ составныхъ частей, чтобы имѣть возможность судить о тѣхъ свойствахъ глиняныхъ матеріаловъ, которыя весьма существенны въ практическомъ отношеніи“.

„Каждая глина есть смѣсь веществъ разнаго химическаго состава, имѣющихъ различныя физическія свойства, почему всякое глиняное производство стремится первымъ дѣломъ, съ помощью разнообразныхъ техническихъ приѣмовъ, привести эту смѣсь веществъ къ большей или меньшей однородности“.

„Интересъ фабриканта глиняныхъ издѣлій къ данному матеріалу прекращается именно тогда, когда устанавливается химическая однородность, т.-е. оплавленіе или общее спеканіе массы составляющихъ тѣлъ.“

Въ этомъ и заключается существенное различіе производствъ глиняныхъ издѣлій и стекла“.

„Въ обѣихъ отрасляхъ производятся предметы самыхъ разнообразныхъ формъ. Въ стеклянномъ дѣлѣ предмету дается форма тогда, когда вся масса предварительно приведена къ полной безформенности. Въ глиняныхъ же производствахъ сообщаютъ предметамъ еще въ необожженномъ видѣ ту форму, которую они должны удержать и послѣ обжига, т.-е. въ этомъ случаѣ не достигаютъ того предѣла, когда вся масса приведена къ полной однородности“.

„Въ этомъ и заключается причина, почему испытанія глинъ, предназначенныя для техническихъ цѣлей, должны дѣлать указанія, какъ на природу, такъ и на свойства отдѣльныхъ веществъ, образующихъ глину и никоимъ образомъ неправильно разсматривать глину, какъ нѣчто химически однородное“.

„Разбивши и разсмотрѣвъ обожженую при высокой температурѣ плитку меттлаха, все же легко въ ней различить минеральныя составныя части ея, не взирая на обжигъ, доведенный при изготовленіи ея до спеканія (Sinterung). Фарфоръ тоже не представляетъ исключенія въ данномъ случаѣ“.

„И такъ, во всѣхъ глиняныхъ производствахъ замѣчается отсутствіе полной химической однородности. Какое же право имѣемъ мы послѣ этого объединять всѣ составныя части глины въ однородную массу, какъ это невольно дѣлается химическимъ анализомъ“.

Одновременно съ появленіемъ статей Арона, указавшихъ на недостаточность одного количественнаго анализа для технической оцѣнки глинъ, вслѣдствіе неоднородности послѣднихъ, появляется въ печати известная статья *К. Бишофа* „объ опредѣленіи степени огнеупорности глинъ по результатамъ количественнаго анализа глинъ“. Опредѣленіе огнеупорности сводится къ вычисленію такъ называемаго „коэффициента огнеупорности“ въ предположеніи полной однородности глинъ.

Такимъ образомъ, въ литературѣ устанавливаются два теченія: одно —склонное считать глины химически однороднымъ веществомъ, другое, какъ разъ наоборотъ,—химически неоднороднымъ.

Яркимъ противникомъ Бишофа выступаетъ Аронъ, который строитъ свои возраженія слѣдующимъ образомъ: если представимъ себѣ для примѣра два кирпича, составленныхъ изъ опредѣленнаго количества одной и той же легкоплавкой глины, смѣшанной въ одномъ случаѣ съ грубыми кварцевыми зернами, въ другомъ случаѣ съ одинаковыми по величинѣ зернами полевого шпата, то оба кирпича, при одинаковой въ обоихъ случаяхъ низкой температурѣ обжига, получили бы совершенно одинаковыя качества и прочность, не взирая на различіе въ ихъ элементарномъ составѣ.

Легкоплавкая глина спекается при такой температурѣ, когда еще ни кварцъ, ни полевои шпатъ не принимаютъ никакого участія въ плав-

леніи. Глина въ этомъ случаѣ склеиваетъ минеральныя зерна, химическій составъ которыхъ не играетъ никакой роли.

Изъ этихъ соображеній, заявляетъ Аронъ, онъ не можетъ быть сторонникомъ способа Д-ра Бишофа, который безъ всякаго различія между кирпичными глинами и, болѣе однородными, огнеупорными, устанавливаетъ однимъ и тѣмъ же приемомъ коэффициентъ огнеупорности или плавкости.

Соображенія Арона были безусловно вѣрны, какъ это видно изъ статьи К. Бишофа въ № 4 Notizblatt des deutschen Vereins für Ziegel-, Thonwaren-, Kalk- und Cement-Fabrikation за 1873 г., въ которой самъ Бишофъ, стремясь подыскать численныя выраженія для плавкости двухъ кирпичныхъ глинъ, исходя изъ количественнаго анализа, вычисленіемъ, изложеннымъ подробно въ приводимой статьѣ,—приходитъ къ заключенію о малой пригодности къ данному случаю его вычисленій. Далѣе, стараясь подыскать причину такого явленія, онъ приводитъ слѣдующее объясненіе: обѣ глины плавятся при температурѣ, которая недостаточна для образованія кислыхъ силикатовъ, а потому, какъ добавленный, такъ и находящійся въ избыткѣ кремнеземъ не приходитъ въ состояніе плавленія.

Несовпаденіе ожидаемыхъ результатовъ съ дѣйствительностью есть ни что иное, какъ слѣдствіе неправильности предположенія полной однородности глинъ.

Коэффициентъ огнеупорности тѣмъ ближе къ истинѣ, чѣмъ ближе температура плавленія всѣхъ составныхъ частей матеріала, т.е. чѣмъ точнѣе соблюдены условія полной однородности его.

Только рациональный анализъ глинъ<sup>1)</sup> можетъ отвѣтить на неожиданности, приведенныя выше. Послѣдній также даетъ возможность установить происхожденіе глинистаго вещества отъ полевого шпата или породы, сходныхъ съ нимъ.

Раствореніе при рациональномъ анализѣ глинъ производится сѣрной кислотой; выдѣленный при этомъ растворимый кремнеземъ удаляютъ съ помощью углекислаго натра. Такое попеременное дѣйствіе сѣрной кислоты и углекислаго натра продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока послѣдній не перестанетъ наконецъ растворять кремнекислоту. Въ растворъ переходитъ вся глина, а въ остаткѣ остаются нерастворенные элементы породы, какъ то: полевои шпаты, кварцъ и т. п. Этотъ приемъ, примѣнявшійся до сихъ поръ для рѣшенія однихъ научныхъ вопросовъ, на основаніи точекъ зрѣнія, приведенныхъ выше, кажется единственно вѣрнымъ приемомъ. Съ помощью его, при одновременномъ освѣщеніи механическимъ анализомъ и элементарнымъ составомъ общей массы глины, можно получить надлежащія указанія о технической пригодности глинистаго матеріала во всѣхъ направленіяхъ.

<sup>1)</sup> Notizblatt, 1873.

Важность механическаго анализа для технической оцѣнки качества глинъ отмѣчена цѣлымъ рядомъ статей Арона и проф. Зегера. Главная роль механическаго анализа сводится къ уясненію отношенія даннаго глинистаго матеріала къ операціямъ подготовки, а именно, формовки и сушки.

По отношенію же къ обжигу, т.-е. тамъ, гдѣ механической анализъ не можетъ дать надлежащихъ указаній, тамъ наступаетъ очередь рациональнаго анализа.

Насколько послѣдній, какъ аналитической методъ, гарантируетъ научную точность для строгаго отдѣленія глины отъ минеральныхъ составныхъ частей, Аронъ не рѣшается высказать, такъ какъ это была лишь первая попытка воспользоваться методомъ, между тѣмъ какъ степень точности метода мало еще была изучена. Своей статьей Аронъ желаетъ лишь возбудить интересъ среди техническихъ силъ и вызвать какъ письменный, такъ и словесный обмѣнъ мнѣній въ засѣданіяхъ обществъ по данному вопросу. Для упрощенія сложной задачи общаго анализа, Аронъ предлагаетъ общую массу глины раздѣлить механически, и ту часть ея, діаметры частицъ которой  $= 0,01$  mm. при скорости теченія воды  $0,18$  mm въ секунду, назвать глинистымъ веществомъ и только ее подвергнуть рациональному анализу. Какъ видимъ, это предложеніе совпадаетъ вполне съ предложеніемъ Броньяра и Малагутти.

Далѣе Аронъ описываетъ практикуемую въ его лабораторіи сушку глинъ при  $130^{\circ}$  C и обработку соляной кислотой для удаленія солей извести, гидрата окиси желѣза и т. д.

Заканчивая свою интересную статью, пробивавшую новый путь для технической оцѣнки глинъ, Аронъ указываетъ, что именно на этомъ пути онъ ожидаетъ получить рядъ технически примѣнимыхъ анализовъ, а главной своей цѣлью ставитъ пока оповѣщеніе найденнаго имъ въ литературѣ метода, чтобы вызвать сотрудниковъ по специальности на обмѣнъ мнѣній и критику предлагаемаго имъ метода.

Какъ видно изъ предыдущаго изложенія, все видоизмѣненіе метода Форхгаммера, согласно предложенію Арона, заключается въ примѣненіи  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  для выщелачиванія раствореннаго кремнезема вмѣсто  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ; остальная обработка остается въ прежнемъ видѣ.

Въ деталяхъ пріемъ еще пока не разработанъ, но ясно, что онъ въ значительной мѣрѣ долженъ быть упрощенъ для практическихъ цѣлей.

Что касается предѣловъ примѣнимости рациональнаго анализа, то въ общихъ чертахъ Аронъ указываетъ на то, что чѣмъ однороднѣе и ровнѣе по составу глина, тѣмъ большее значеніе имѣетъ количественный анализъ при рѣшеніи практическихъ вопросовъ. Но какъ только однородность нарушена, то является крайняя необходимость прибѣгнуть къ методу рациональнаго анализа или къ методамъ механическаго отмучиванія.

## 5. Краткій обзоръ методовъ механическаго анализа.

Изъ предыдущаго мы видѣли, что какъ Броньяръ и Малагутти, такъ и Аронъ возлагали большія надежды на механическое отмучиваніе глинъ и совѣтовали до рациональнаго анализа прибѣгать къ отмучиванію и только отмученную часть подвергать болѣе подробному изученію. Этотъ путь кажется весьма естественнымъ потому, что въ большинствѣ производствъ глина, какъ сырой матеріаль, поступаетъ сначала на операцію отмучиванія и только въ такомъ видѣ вносится въ композицію массъ, которыя должны задаваться сообразно съ химическимъ составомъ сырья. Такимъ образомъ ясно, что въ практикѣ важнѣе знать составъ не сырой, только что привезенной съ карьера глины, а отмученной, идущей непосредственно въ дѣло.

Въ значительномъ большинствѣ случаевъ въ разныхъ керамическихъ производствахъ, гдѣ рѣчь идетъ не о плавленіи, а объ обжигѣ глиняныхъ издѣлій, т. е. такихъ, гдѣ пластическая часть матеріаловъ облѣпляетъ не пластическія, тамъ главный интересъ изслѣдованія долженъ падать на изслѣдованіе активной массы слѣпляющаго, или такъ называемаго глинистаго вещества (Thonsubstanz). Отъ качества этого послѣдняго и зависитъ, какъ степень пластичности, такъ и слѣпляющая способность глины. Оба эти качества имѣютъ весьма важное значеніе при формовкѣ, при сушкѣ, а также и при обжигѣ издѣлій.

При опредѣленіи самой существенной части глины—глинистаго вещества, встрѣчается однако не мало затрудненій; эти затрудненія такъ велики, что Броньяръ и Малагутти, а также Зегеръ и Аронъ, возлагавшіе большія надежды на раздѣленіе глинистаго вещества отъ сопутствующихъ породъ съ помощью механическаго анализа, въ концѣ концовъ разсматривали его лишь какъ предварительную подготовку для рациональнаго анализа. Быть можетъ эти методы, по прошествіи полстолѣтія, подвинулись настолько, что можно рассчитывать на полученіе болѣе надежныхъ результатовъ теперь? Чтобы отвѣтить на этотъ вопросъ, ниже привожу обзоръ существующихъ методовъ механическаго анализа въ краткомъ изложеніи съ оцѣнкой ихъ степени точности и пригодности, какъ въ практикѣ, такъ и для научныхъ изысканій.

Существуютъ слѣдующіе главнѣйшіе методы механическаго анализа <sup>1)</sup>:

*А. Методъ отмучиванья, основанный на примѣненіи скорости паденія частицъ въ водѣ.*

Наиболѣе простые методы отмучиванья состоятъ въ примѣненіи силы тяжести, причемъ частицы разной величины и разнаго вѣса садятся ко дну съ различной скоростью, такъ какъ вода оказываетъ при

<sup>1)</sup> Wahnschaffe. Wissenschaftliche Bodenuntersuchung, 2 Aufl. 1903.

этомъ разной степени сопротивленіе, замедляющее осажденіе частицъ на дно.

*а) Методъ декантациі въ закрываемомъ стеклянномъ цилиндрѣ съ сифономъ для удаленія муты.*

Этимъ способомъ, по мнѣнію проф. Ваншаффе, можно получить достаточно точные результаты, но неудобство его заключается въ затрудненіи при раздѣленіи болѣе грубыхъ частицъ; кромѣ того, продолжительность поглощаемой работы по этому способу весьма значительна.

*б) Методъ проф. Вильямса по идеѣ, предложенной проф. А. А. Фадеевымъ.*

Сущность этого способа сводится также къ дѣйствию силы тяжести на частицы и различной скорости осажденія. Раздѣленіе частицъ идетъ по времени осажденія. Емкость сосудовъ значительно увеличена и болѣе приспособлена для декантациі жидкости съ осадка. При одновременномъ примѣненіи аппарата Д-ра Шене, этотъ методъ даетъ возможность дѣлать большое число градацій по величинѣ зерна. Сущность метода—та же декантациа, но, благодаря удачному приспособленію соотвѣтственныхъ аппаратовъ, работа значительно упрощена и требуетъ не столь значительной траты времени.

*в) Аппараты для отмучиванья въ видѣ сосудовъ со спускными кранами или въ видѣ колбъ съ дѣвленіями.*

Сюда относятся аппараты Кюна, Кюпа, Беннингсена, Клаузена и т. д. Въ общемъ эти приборы далеко не совершенны и примѣняются исключительно къ изслѣдованію почвы для цѣлей агрономіи; для техническихъ цѣлей при анализѣ глинъ они слишкомъ грубы.

### *В. Аппараты съ вертикальной струей воды:*

*а) Нобеля съ четырьмя сосудами, емкости которыхъ относятся другъ къ другу, какъ  $1^3 : 2^3 : 3^3 : 4^3 = 1 : 8 : 27 : 64$ .*

Главный недостатокъ аппарата состоитъ въ томъ, что за 40 минутъ, на которыя онъ рассчитанъ, не всегда глина успѣваетъ раздѣлиться на 4 совершенно однородныя части; также влѣдствіе неудачно выбраннаго остраго угла въ нижней части сосудовъ могутъ образоваться внутри сосуда токи разныхъ скоростей, дающіе неодинаковые результаты.

*б) Методъ Д-ра Шене съ однимъ или двумя отмучивающими сосудами и пнезометромъ для измѣренія соотвѣтственныхъ давленій столба воды, при которомъ производится отмучиваніе.* Д-ромъ Шене предложена точная теорія дѣйствія прибора. При непрерывномъ и одинаковомъ примѣненіи приборъ этотъ даетъ весьма точные результаты. Подробное раздѣленіе мельчайшихъ частицъ, однако, не удается полу-

чить при помощи этого прибора. Если имѣется желаніе получить и такое раздѣленіе, прибѣгаютъ къ приѣмамъ, разработаннымъ проф. Вильямсомъ и Фадѣевымъ.

в) *Наконечъ, цилиндрической аппаратъ Гильгарда съ крыльчатой механической мшшальной*—можетъ давать очень удовлетворительные результаты, но аппаратъ громоздокъ и неудобенъ, требуетъ движущей силы со скоростью 500—600 оборотовъ въ минуту. Всѣ эти неудобства заставляютъ избѣгать примѣненія этого прибора; особенно распространено примѣненіе его въ Англіи и Америкѣ.

Этимъ исчерпываются методы механическаго анализа глинъ; изъ всѣхъ методовъ обращаетъ на себя особенное вниманіе методъ д-ра Шене<sup>1)</sup>, разработанный наиболѣе въ теоретическомъ отношеніи, а также методъ проф. Вильямса, изложенный въ его диссертациі<sup>2)</sup>.

Вскорѣ послѣ опубликованія диссертациі д-ромъ Шене въ 1872 году, заинтересованные въ разработкѣ вопроса о надлежащей технической оцѣнкѣ качества глинъ, проф. Зегеръ и д-ръ Аронъ возлагали большія надежды на механической анализъ глинъ. Такъ, въ статьѣ „Die Mechanische Analyse des Thones“<sup>3)</sup> проф. Зегеръ подробно останавливается на значеніи механическаго анализа при изслѣдованіи глинъ. Въ концѣ статьи, однако, онъ заканчиваетъ словами неудовлетворенія: „различіе качествъ въ глинахъ обусловливается величиной зеренъ, ихъ видомъ, свойствомъ поверхности и взаимнымъ соотношеніемъ этихъ величинъ; однако, для сужденія въ практикѣ о качествахъ глины необходимъ продолжительный опытъ и систематизація наблюденій, а пока этого нѣтъ, механической анализъ можетъ дать мало практическихъ указаній“.

Изъ русскихъ трудовъ, за исключеніемъ извѣстной диссертациі проф. Шене „О механическомъ анализѣ глинъ“, заслуживаетъ вниманія диссертациія проф. Петроковской Земледѣльческой Академіи *В. Р. Вильямса* (1892 г.) подъ названіемъ: „Опытъ изслѣдованія въ области механическаго анализа“<sup>4)</sup>. Въ послѣднемъ трудѣ приводится обзоръ важнѣйшихъ предшествующихъ данныхъ о механическомъ анализѣ и цѣлый рядъ собственныхъ наблюденій, какъ надъ почвами, такъ и надъ глинами. Примѣры указываютъ, что методъ достигъ значительной степени совершенства и жаль только, что нѣтъ изслѣдованій, гдѣ, опираясь на данныя механическаго анализа, были бы сопоставлены другія физическія и химическія свойства глинъ. Въ трудѣ проф. *П. А. Земятченскаго*: „Каолинитовыя образованія юга Россіи“<sup>5)</sup> есть рядъ интересныхъ данныхъ и единичныхъ сопоставленій по тому же вопросу. Однако, механи-

1) *Schöne*. Ueber Schlammanalyse und einen neuen Schlammapparat. Berlin. 1867.

Также *Bulletins de la Société Imperiale des Naturalistes de Moscou*, 1869 № II.

2) Опытъ изслѣдованія мех. анализа почвъ. Изв. Петр. С.-Хоз. Акад., 1892.

3) *Segers* gesammelte Werke, S. 33.

4) См. выше.

5) Труды С.-Петербургскаго Общества Естествоиспытателей, т. XXI, ч. 2, 1896.

ческой анализъ во всякомъ случаѣ въ этомъ интересномъ трудѣ игралъ роль второстепеннаго средства и примѣнялся не вездѣ.

Суммируя все извѣстное о механическомъ анализѣ глинъ, мы замѣчаемъ, что отмучиваніе во всѣхъ случаяхъ сопровождается цѣлымъ рядомъ затрудненій. Составныя части глины раздѣляются при механическомъ анализѣ по величинѣ входящихъ въ нее составныхъ частей. Такое раздѣленіе даетъ для частицъ разнаго удѣльнаго вѣса разныя величины при одной и той же скорости струи воды. Уже одно это соображеніе указываетъ на невозможность ожидать отдѣленія зеренъ глинистой части отъ другихъ составныхъ частей и, дѣйствительно, цѣлый рядъ наблюдений подтвердилъ вполне эти ожиданія, такъ что проф. Зегеръ, рассчитывавшій вначалѣ получить важные выводы, приходитъ подъ конецъ къ заключенію о малой пригодности методовъ механическаго анализа для уясненія состава глинъ. За механическимъ анализомъ остается лишь нѣкоторое значеніе, какъ показателя относительнаго распредѣленія разнаго количества частицъ въ общей массѣ каждой глины; при этомъ принято считать за глинистое вещество всѣ частицы, діаметры которыхъ меньше извѣстной величины. Эта граница, какъ условная, могла бы быть перенесена съ равнымъ правомъ въ обѣ стороны, и все-таки нѣтъ гарантіи въ полномъ отдѣленіи глинистаго вещества отъ сопутствующихъ породъ.

Въ общемъ, слѣдовательно, механической анализъ не привелъ къ ожидаемымъ результатамъ. Главное затрудненіе для полученія надлежащихъ результатовъ заключается въ томъ, что раздѣленіе зеренъ по величинѣ не сопровождается раздѣленіемъ на минералогически однородныя части, тогда какъ въ большинствѣ производствъ при высокихъ температурахъ, когда начинается химическое взаимодействіе составныхъ частей, именно такое раздѣленіе желательно.

Не смотря на то, что методы механическаго анализа, особливо со времени опубликованія диссертаций д-ра Шене и проф. Вильямса, пользуются признаніемъ, распространены въ Россіи и за границей, а также не смотря на то, что въ разныхъ монографіяхъ и научныхъ трактатахъ приведено значительное количество отмучиванія глинъ, все же до сихъ поръ можно сказать, что нѣтъ ни одного изъ нихъ, въ которомъ свѣдѣнія не были бы болѣе или менѣе отрывочными, нѣтъ ни одного труда, гдѣ бы всѣ эти данныя были систематизированы и приведены въ связь съ иными свойствами глинъ.

Вотъ почему, не смотря на разработанность самого метода, онъ пока не получилъ надлежащаго примѣненія ни въ практикѣ, ни при естественно-историческихъ описаніяхъ глинъ.

Нѣкоторое исключеніе составляетъ агрономія, гдѣ установлена связь мелкости частицъ почвы съ плодородіемъ ея и гдѣ частыя примѣненія приводятъ къ извѣстнаго рода нормамъ, по которымъ можно судить о болѣе или менѣе плодородіи почвы.

Общее заключеніе о механическомъ анализѣ будетъ таково, что этимъ путемъ пока мало надежды раздѣлить глинистое вещество отъ сопровождающихъ породъ и такимъ образомъ остается единственный путь—разложеніе глинъ на минералогическія составныя части. Это путь рациональнаго анализа.

#### 6. Первая провѣрка основъ метода рациональнаго анализа.

##### Опыты проф. Зегера и указанія д-ра Линдгорста.

На вызовъ д-ра Арона испытать точность предложеннаго метода долгое время охотниковъ не находилось. За разрѣшеніе поставленной задачи Зегеръ и Аронъ принуждены были приняться сами.

Первымъ, послѣ попытокъ Броньяра и Малагутти, былъ Зегеръ, который, хотя и не на многочисленныхъ опытахъ, занялся провѣркой пригодности метода.

На страницѣ 40 Собранія сочиненій Зегера <sup>1)</sup> мы находимъ слѣдующее: „до 1876 года рациональный анализъ былъ примѣняемъ главнымъ образомъ съ цѣлью установленія состава глинистаго вещества, между тѣмъ, какъ на минеральныя составныя части, играющія существенную роль въ цѣломъ рядѣ производствъ, не обращали надлежащаго вниманія. Такъ напр., въ книгѣ „Bruno Kerl“ анализы каолиновъ различныхъ мѣсторожденій приводятся въ видѣ полныхъ анализовъ съ прибавленіемъ анализа части растворимой въ соляной кислотѣ; остальное же обозначается какъ остатокъ, нерастворимый въ кислотахъ“.

Бишофъ и Рихтерсъ въ своихъ анализахъ различали два вида кремневой кислоты: кристаллическую и аморфную, т.-е. химически связанную; послѣ растворенія аморфной кислоты, остатокъ принимается за зерна песка или кристаллическій кремнеземъ. На дѣлѣ весьма рѣдко встрѣчаются глины, гдѣ нерастворимый въ кислотахъ остатокъ состоялъ бы изъ одного кварца исключительно; этотъ остатокъ всегда содержитъ глиноземъ и щелочи, что указываетъ на примѣсь щелочныхъ силикатовъ“. Раньше чѣмъ приступить къ ряду анализовъ, примѣняя рациональный методъ, Аронъ и Зегеръ считаютъ необходимымъ предпринять провѣрку метода. Съ этой цѣлью Зегеръ подвергаетъ рядъ глинъ дѣйствию сѣрной кислоты и наблюдаетъ затѣмъ, какое измѣненіе претерпѣваетъ остатокъ при дальнѣйшей обработкѣ сѣрной кислотой и устанавливаетъ тотъ моментъ, когда измѣненія эти можно считать законченными, т.-е. остатокъ отъ дѣйствія сѣрной кислоты остается постояннымъ.

Опыты эти производились надъ двумя сортами глинъ: очень жирной изъ Грюнштадта и очень тощей кирпичной глиной изъ Шварцегютте у Остероде на Гарцѣ.

1) *Seger's gesammelte Schriften*, 1896.

Каждой глины отвѣшивали по 3 навѣски, каждая около 2 гр., разваривали ее съ водой въ платиновомъ тиглѣ до полного раздѣленія частицъ, прибавляли затѣмъ по 10 сем. концентрированной сѣрной кислоты, затѣмъ нагрѣвали сперва на водяной банѣ, а послѣ на голомъ огнѣ до полного улетучиванія паровъ сѣрной кислоты, регулируя пламя такъ, чтобы кипѣнiе съ сѣрной кислотой при 300° С продолжалось. Въ одной порціи опытъ на этомъ и заканчивался, въ другой прибавляли сѣрной кислоты и, замѣшавши кашицу, снова подвергали 5—6 часовой отгонкѣ сѣрной кислоты при 300° С; въ третьей порціи подобная операція повторялась еще разъ, такъ что дѣйствіе сѣрной кислоты въ разныхъ порціяхъ продолжалась отъ 5 до 6, отъ 10 до 12 и отъ 15 до 18 часовъ; остатокъ выщелачивали затѣмъ дважды водою, разбавленнымъ ѣдкимъ натромъ и, наконецъ, соляной кислотой для удаленія выдѣленнаго растворимаго кремнезема и основныхъ сѣрнокислыхъ солей. Остатокъ, воспринимаемый на фильтръ, промывали, прокаливали и взвѣшивали. Ниже приведены результаты, полученные этимъ способомъ.

ВРЕМЯ ДѢЙСТВІЯ СѢРНОЙ КИСЛОТЫ.	5—6 час.	10—12 час.	15—18 час.
Глина изъ Грюнштадта . . . . .	8,64	7,79	7,69
Кирпичная глина изъ Шварценгютта	76,41	66,71	66,86

Отсюда легко заключить, что уже двукратная отгонка или, что то же, дѣйствіе сѣрной кислоты въ теченіе 10—12 часовъ доводитъ разложеніе до конца и что однократная отгонка сѣрной кислоты въ теченіе 5—6 часовъ недостаточна.

Однако, чтобы быть вполне увѣреннымъ, подвергаютъ глину дѣйствію сѣрной кислоты въ теченіе 15—18 часовъ. Другими словами, операцію отгонки сѣрной кислоты повторяли трижды.

Чтобы опредѣлить, имѣлись ли въ данномъ случаѣ въ остаткѣ минеральныя породы, остатокъ обрабатывали разбавленной сѣрной и фтористо-водородной кислотой и отгоняли фтористый кремній, а остатокъ, состоящій изъ сѣрнокислыхъ солей глинозема и щелочей, прокаливали и взвѣшивали. Остатокъ составлялъ для:

Глины изъ Грюнштадта . . . . .	0,26%
Кирпичной глины изъ Шварценгютте . .	8,54%

Отсюда вытекаетъ съ ясностью, что одна изъ глинъ дѣйствительно содержитъ почти исключительно зерна кварца въ остаткѣ, тогда какъ другая содержала значительный осадокъ основныхъ веществъ въ видѣ минеральныхъ остатковъ породъ, неразложенныхъ сѣрной кислотой. Эти составныя части при сплавленіи должны, конечно, иначе относиться при высокихъ температурахъ плавленія, нежели кварцъ.

Далѣе были произведены испытанія надъ стойкостью полевого шпата по отношенію къ кипящей сѣрной кислотѣ. Для этого порошокъ подвергнутого вывѣтриванію полевого шпата обрабатывали сѣрной кислотой и щелочами и, взвѣсивая полученный промытый и высушенный осадокъ, получали:

97,76%

отъ ранѣе взятаго полевого шпата. Эта небольшая разница въ 2,24% указываетъ на то, что полевымъ шпатомъ можно считать почти неразложимымъ кислотами тѣмъ болѣе, что и эта небольшая разница можетъ происходить отъ мало замѣтной разложенной части полевого шпата или, какъ мнѣ это лично приходилось наблюдать, отъ уменьшенія вѣса полевого шпата при прокаливаніи, если таковое производилось. Эта убыль, происходящая отъ потери влаги или другихъ летучихъ составныхъ частей, можетъ достигать 2—3%, какъ это видно изъ II части этого труда. Въ заключеніе нельзя умолчать о томъ, что число поставленныхъ опытовъ слишкомъ мало для окончательнаго рѣшенія поставленной выше задачи.

Послѣ растворенія глинистаго вещества въ сѣрной кислотѣ, необходимо еще раздѣлить кварцъ отъ силикатовъ. Для этой цѣли пытались, какъ мы ранѣе видѣли, примѣнять разнаго рода растворители; такъ, напр., Мюллеръ предлагаетъ гидратъ фосфорной кислоты, а другіе фосфорнонатровую соль и борную кислоту. Послѣднія два средства были испытаны снова Зегеромъ, однако, вслѣдствіе нѣкоторой растворимости кремнезема въ этихъ реактивахъ, а также вслѣдствіе неполноты растворенія полевыхъ шпатовъ въ нихъ, результаты были получены отрицательные. Убѣдившись такимъ образомъ въ безуспѣшности непосредственнаго раздѣленія минеральныхъ составныхъ частей глины, Зегеръ переходитъ далѣе къ слѣдующему приему: остатокъ отъ обработки сѣрной кислотой смѣшивали съ четвернымъ количествомъ кали-натра, сплавляли массу безъ всякаго раздробленія, чтобы при измельчаніи не растворяли части вещества; такая операція сплавленія при высокомъ содержаніи  $\text{SiO}_2$  легко удается. Растворивъ затѣмъ этотъ сплавъ въ водѣ, обрабатывали соляной кислотой и повторнымъ нагреваніемъ на водяной банѣ приводили кремнеземъ въ нерастворимое состояніе; въ фильтратѣ осаждали амміакомъ глиноземъ и желѣзо и по этимъ даннымъ вычисляли количество щелочей.

Если есть увѣренность, что въ глинѣ находился кварцъ и полевымъ шпатомъ, то при помощи вычисленія удается съ достаточной точностью опредѣлить какъ содержаніе кварца, такъ и полевого шпата. Въ тѣхъ же случаяхъ, гдѣ минералы не принадлежатъ полевымъ шпатамъ, возможно вычислить количество ихъ умноженіемъ вѣса глинозема на коэффициентъ, свойственный другому, входящему въ составъ глины, минералу. Въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ минеральная составная часть не изучена достаточно, ее принимаютъ за полевымъ шпатомъ.

Что съ помощью раціональнаго анализа возможно получить рядъ точныхъ результатовъ и что путь, указанный этимъ методомъ весьма правиленъ, доказывается цѣлымъ рядомъ анализовъ, произведенныхъ Зегеромъ<sup>1)</sup>. Согласно этихъ опредѣленій глинистое вещество состоитъ изъ слѣдующихъ относительныхъ количествъ кремнезема, глинозема и воды:

I. Для каолиновъ;  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}$

1) каолинъ изъ Ледетца	1,92 : 1 : 2,01
2) „ изъ Коттикена	1,95 : 1 : 2,08
3) „ изъ Шарлоттенбурга	2,04 : 1 : 2,08

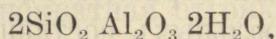
II. Для пластическихъ каолиновъ:

4) Глина изъ Ратенова	2,17 : 1 : 2,19
5) „ изъ Лигнитца	2,19 : 1 : 1,92
6) Штейнгутовая глина изъ Кеттикена	2,14 : 1 : 1,44

III. Для кирпичныхъ глинъ:

7) Глина изъ Ратенева	2,09 : 1 : 2,57
8) Клинкерная глина изъ Бокгорна	1,71 : 1 : 2,08
9) „ изъ Шварцереде	2,47 : 1 : 2,08
10) „ изъ Христіаніи	1,61 : 1 : 3,94

Изъ этихъ данныхъ видно, что соотношеніе для каолиновъ и пластическихъ глинъ въ дѣйствительности почти точно соотвѣтствуютъ формулѣ:



какъ это ранѣе было показано Форхгаммеромъ и вновь подтверждено Броньяромъ и Малагутти.

Что же касается гончарныхъ и кирпичныхъ глинъ, то отношеніе  $\text{SiO}_2$  къ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не соотвѣтствуетъ вышеуказанной формулѣ и можетъ отъ него отклоняться болѣе или менѣе значительно, какъ въ одну, такъ и въ другую сторону.

Кромѣ этихъ главнѣйшихъ результатовъ Зегеромъ получено много другихъ интересныхъ результатовъ съ помощью раціональнаго анализа, однако, разсмотрѣніе ихъ лежитъ нѣсколько въ сторонѣ отъ нашей главной цѣли и потому мы въ дальнѣйшемъ переходимъ къ замѣчанію д-ра Линдгорста, помѣщенному въ „Thonindustriezeitung“ за 1878 годъ.

Д-ръ Линдгорстъ, ссылаясь на предложеніе проф. Зегера примѣнять смѣсь кали-натра для оплавленія остатка отъ кипяченія съ сѣрной кислотой съ цѣлью количественнаго опредѣленія полевого шпата и кремне-

1) *Segers gesammelte Schriiten*, S. 37—f.f.

зема, указываетъ на то, что не всегда бываетъ безразлично, какія щелочи входятъ въ минеральную составную часть. У Зегера щелочи опредѣляются по разности вѣса, ввидѣ суммы щелочей. Кромѣ того, при оплавлении со щелочами возможны ошибки при опредѣленіи кремнезема. Поэтому д-ръ Линдгорстъ, во избѣжаніе этихъ ошибокъ, предлагаетъ разлагать остатокъ отъ кипяченія съ сѣрной кислотой—плавиковой кислотой. Далѣе онъ предлагаетъ опредѣлять глиноземъ и щелочи, а кремнеземъ принимаетъ за остатокъ, вычисляя его по разности. Зная щелочи и глиноземъ, легко уже перечислить эти данныя на полевой шпатъ; оставшая же часть кремнезема, не вошедшая въ составъ полевого шпата, считается обыкновенно за кварцъ.

Предложеніе д-ра Линдгорста примѣнять плавиковую кислоту для разложенія минеральныхъ остатковъ и опредѣлять глиноземъ, какъ самую вѣскую составную часть полевого шпата, для вычисленія количества послѣдняго въ дальнѣйшемъ становится общепринятымъ. До послѣдняго времени предложеніе это остается безъ всякихъ измѣненій.

Въ такомъ видѣ раціональный анализъ, въ предложеніе проф. Зегера съ поправкой д-ра Линдгорста принимается почти всей технической литературой.

Если и встрѣчаются нѣкоторыя возраженія, то преимущественно въ иностранной литературѣ, какъ напр., у С. Богданова въ его статьѣ о Кіевскихъ глинахъ, а также у *Bourry* въ его „*Traité des industries céramiques*“ 1897, р. 87.

Сопоставляя литературныя данныя, С. Богдановъ въ вышеуказанной статьѣ съ одной стороны указываетъ на разнорѣчивость ихъ и въ общемъ приходитъ къ слѣдующему неутѣшительному выводу: „Такимъ образомъ въ настоящее время неизвѣстно ни одного способа, дающаго возможность вполне и точно рѣшить главную задачу химическаго изслѣдованія глинъ—опредѣлить ихъ ближайшія составныя части“.

Быть можетъ въ общемъ видѣ такое положеніе примѣнительно ко всѣмъ глинамъ вообще и справедливо, но нѣтъ сомнѣній, что, какъ это видно изъ наблюденій Зегера, раціональный анализъ для каолиновъ и пластическихъ глинъ даетъ вполне годные и достаточно точные результаты.

Здѣсь нельзя не указать, однако, на то, что самая основа метода была подвергнута Зегеромъ недостаточно обстоятельной критической оцѣнкѣ, поэтому въ литературѣ и встрѣчается разнорѣчивость, а по временамъ даже полное недовѣріе къ этому методу. Къ числу лицъ, относившихся съ недовѣріемъ къ методу, принадлежалъ ранѣе извѣстный знатокъ глинъ д-ръ Бишофъ. Однако, убѣдившись впоследствии въ большой пригодности метода, онъ становится даже авторомъ описанія его въ „*Chemisch-technische Untersuchungsmethoden von G. Lunge, 1899* (см. № 5 приложенія къ I главѣ).

7. Изслѣдованіе проф. П. А. Земятченскаго, 1896 г.

Съ появленіемъ интереснаго труда П. А. Земятченскаго „Каолини-  
товья образованія юга Россіи“ мы имѣемъ полный сборникъ учазаній  
научной литературы, касательно каолиновъ и глинъ вообще, а въ част-  
ности русскихъ глинъ.

Нѣкоторые изъ отдѣловъ этого труда имѣютъ большую связь съ по-  
ставленной мною задачей и затрагиваютъ эти вопросы совершенно свое-  
образно. Въ общемъ изложеніи такихъ главъ, какъ о механическомъ  
анализѣ, я принужденъ былъ изложить ограничить минимумомъ, имѣя  
въ виду, что съ литературой предмета желающіе могутъ познакомиться  
изъ соотвѣтствующей главы труда П. А. Земятченскаго<sup>1)</sup>, трактующей  
„о физическихъ и химическихъ особенностяхъ воднаго кремнекислаго  
глинозема въ каолининовыхъ образованіяхъ“.

Глава II того же труда, озаглавленная: „Отношеніе глинъ къ разнымъ  
реактивамъ“, имѣетъ къ вопросу о рациональномъ анализѣ глинъ боль-  
шое отношеніе и потому я позволяю себѣ вкратцѣ остановиться на глав-  
нѣйшихъ пунктахъ, вносящихъ новшества въ постановку дѣла.

Заслуживаетъ вниманія, что изъ всѣхъ методовъ механическаго ана-  
лиза авторъ останавливаетъ свое вниманіе на методѣ Осборна, какъ на  
лучшемъ. Къ сожалѣнію, такое мнѣніе не мотивировано. Объ отсутствіи  
мотивировки нужно жалѣть особенно потому, что другіе авторы, какъ  
Ваншаффе, извѣстный своею дѣятельностью въ области механическаго  
анализа, относится къ этому методу неодобрительно.

Что касатея способа рациональнаго анализа съ примѣненіемъ сѣр-  
ной кислоты, то къ нему авторъ относится весьма отрицательно, моти-  
вируя это слѣдующимъ образомъ: „если принять во вниманіе то, что из-  
вѣстно относительно дѣйствія названной кислоты на самые разнообраз-  
ные минералы: почти всѣ они ею разлагаются и притомъ въ весьма зна-  
чительной степени, а нѣкоторые даже совершенно, особенно если разло-  
женіе ведется при возвышенной температурѣ и продолжительное время,  
какъ это и дѣлается при анализѣ глинъ“.

Вліяніе другихъ реактивовъ на каолиниты и минеральныя примѣси  
очень мало изучены и, кромѣ того, въ имѣющихся указаніяхъ встрѣ-  
чается масса противорѣчій. Такъ Земятченскій приводитъ, что относи-  
тельно дѣйствія ѣдкаго калія и соляной кислоты существуютъ самыя  
разнообразныя указанія въ литературѣ, изъ которыхъ одни утвержда-  
ютъ, что эти реактивы не дѣйствуютъ вовсе на каолинитъ, а другіе  
утверждаютъ обратное.

П. А. Земятченскій подвергаетъ испытанію дѣйствіе соляной кис-  
лоты на каолиниты, взятые изъ разныхъ мѣсторожденій; онъ приходитъ

---

<sup>1)</sup> Труды С.-Петербургскаго Общества естествоиспытателей, Отдѣлъ Геологіи и  
Минералогіи, т. XXI, 1896.

къ заключенію, что соляная кислота вообще дѣйствуетъ сильно, но особенно замѣтно это дѣйствіе, если каолинъ былъ предварительно прокаленъ при температурѣ темнокраснаго каленія.

Первое изъ этихъ положеній подтверждается слѣдующими наблюденіями:

Обработка 10% соляной кислотой велась при одинаковыхъ условіяхъ, въ закрытыхъ стаканчикахъ на кипящей водяной банѣ въ продолженіе 10 часовъ и получены слѣдующіе результаты:

		Глуховъ.	Вальдгеймъ.	Владимировск.	Мешерино.	Николаевка.	Любимовка.	Кривой рогъ.
Первая обработка . . .	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,86	9,0	7,392	7,438	9,556	9,337	3,624
	Si O <sub>2</sub>	—	—	8,608	—	19,845	7,282	3,309
Вторая обработка . . .	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,521	9,067	6,609	9,757	4,255	7,563	4,421
	Si O <sub>2</sub>	—	—	—	—	13,246	8,870	4,570
Сумма SiO <sub>2</sub> послѣ двукратной обработки 10% HCl . . . . .		27,289	18,262	—	19,856	33,081	16,152	7,879

Дальнѣйшее изученіе свойствъ каолинита приводитъ П. А. Земяченскаго къ новому способу „раціональнаго анализа“ глинъ, основанному на дѣйствіи соляной кислоты на прокаленные каолины. По этому поводу приводится рядъ примѣровъ, которые авторъ заканчиваетъ слѣдующими словами: „легкая разлагаемость каолинитовъ въ соляной кислотѣ послѣ предварительнаго слабого прокаливанія ихъ, даетъ возможность легко и быстро произвести разложеніе всякой каолинитовой породы. Для этого мы предлагаемъ пользоваться 10% соляной кислотой, нагревая съ нею навѣску каолинитовой породы въ закрытомъ стаканчикѣ или конической колбѣ на водяной банѣ въ теченіе 10 часовъ. Каолинитовая порода должна быть предварительно прокалена до слабого темнокраснаго каленія, для чего, какъ показали наши опыты, достаточно даже одного часа“.

„При дѣйствіи крѣпкой соляной кислоты разложеніе произойдетъ, конечно, гораздо быстрѣе, но употребленіе ея опасно, такъ какъ она можетъ оказать замѣтное вліяніе на силикаты, возможные въ глинахъ, напр., на полевые шпаты, слюду, роговую обманку и др. Остатокъ отъ фильтрата нужно обработать 10% растворомъ соды при кипяченіи въ теченіе получаса, чтобы не тронуть частицъ кварца и другихъ минераловъ, неразложившихся въ 10% соляной кислотѣ. Этотъ способъ даетъ возможность довольно точно опредѣлить количество неразложенныхъ минераловъ, находящихся въ каолинитовыхъ породахъ, главнымъ образомъ кварца, полевого шпата, слюды, роговой обманки, граната, турмалина и проч. Во вторыхъ, въ комбинаціи съ механическимъ анализомъ, онъ можетъ ближе выяснитъ характеръ „песка“ и „пыли“, въ составѣ

которыхъ могутъ входить въ значительномъ количествѣ и частицы воднаго кремнекислаго глинозема (каолинита)“.

Не отрицая метода предложеннаго П. А. Земятченскимъ, безъ дальнѣйшей провѣрки, тѣмъ не менѣе не могу согласиться съ его утверждениемъ, что при его способѣ минеральныя породы задѣваются меньше, чѣмъ при другихъ, а также и съ тѣмъ утверждениемъ, что болѣе концентрированныя кислоты дѣйствуютъ на каолиниты сильнѣе. Последнее опровергается въ III части этого труда. Что же касается перваго утверждения, что минеральныя породы задѣваются послѣ прокаливанья мало, то на сильное сомнѣніе наводятъ классическія изысканія Vicat, который еще въ 1828 году изучалъ вліяніе нѣкоторыхъ реактивовъ на прокаленные минералы или такъ называемые пуццоланы. Результаты изслѣдованія опубликованы имъ въ трудѣ „Resumé sur les mortiers et ciments calcaires“ par L. J. Vicat. 1828, p. 31, въ главѣ VII: „L'action des acides sur les puzzolanes naturelles et artificielles“ и въ главѣ VIII „Fabrication des puzzolanes artificielles“<sup>1)</sup>.

Въ послѣдней изъ этихъ двухъ главъ онъ утверждаетъ, что при температурѣ темнокраснаго каленія глины, никакъ не реагирующія съ известью, становятся активными къ послѣдней; одновременно съ тѣмъ прочность ихъ къ кислотамъ уменьшается въ значительной степени. Слѣдовательно, заключеніе П. А. Земятченскаго совершенно совпадаетъ съ утверждениемъ Vicat, но вся разница сводится къ тому, что П. А. Земятченскій утверждаетъ не опираясь на какіе-либо опыты, что измѣненія, претерпѣваемые минеральными породами, входящими въ глину, при этомъ весьма незначительны; между тѣмъ не таково заключеніе Vicat, который изъ многочисленныхъ опытовъ приходитъ къ заключенію, что многія минеральныя породы при прокаливаніи переходятъ въ такъ называемые пуццоланы и что при этомъ разложимость кислотами повышается въ весьма значительной степени, т. е. Vicat, опираясь на рядъ опытовъ, утверждаетъ какъ разъ обратное тому, что принимается за неоспоримое положеніе П. А. Земятченскимъ.

Кромѣ того можно найти подтвержденіе тѣхъ же выводовъ Vicat у Фукса. *Фуксъ*, изслѣдовавшій много силикатовъ, нашель, что какъ полевой шпатъ, такъ и многіе другіе силикаты послѣ прокаливанія пріобрѣтаютъ въ большей или меньшей степени пуццоланическія свойства, т. е. они становятся легко разложимыми соляной и другими кислотами. Изъ этихъ утвержденій выдающихся авторитетовъ возможно придти къ выводу, что болѣе имѣется данныхъ за то, что способъ рациональнаго анализа, предложенный П. А. Земятченскимъ, ведетъ къ большимъ ошибкамъ, чѣмъ каждый изъ упомянутыхъ выше. Во всякомъ случаѣ **обратное положеніе, что ошибки при способѣ П. А. Земятченскаго малы, надо считать недоказаннымъ и весьма сомнительнымъ.**

1) См. приложенія къ I части.

8. Изслѣдованіе Фогта изъ Севра<sup>1)</sup> и д-ра Кауля изъ Нюрнберга<sup>2)</sup>.

Въ 1898 году появилось въ печати интересное изслѣдованіе Vogt'a подь названіемъ: „De la composition des argiles et de l'analyse des argiles dite rationnelle“, въ которомъ авторъ обстоятельно пересматриваетъ матеріаль о химическихъ свойствахъ глинъ, основываясь, однако, преимущественно на французской литературѣ, и потому освѣщаетъ задачу о рациональномъ анализѣ нѣсколько иначе, чѣмъ это было сдѣлано нѣмецкой школой Зегера.

Въ общемъ сообщеніе его распадается на 2 части: первая содержитъ матеріаль, могущій служить провѣркой по отношенію къ основнымъ допущеніямъ, принятымъ нѣмецкой школой для рациональнаго анализа глинъ. Затронутый имъ вопросъ онъ изслѣдуетъ далеко не исчерпывающимъ образомъ; тѣмъ не менѣ приводимыя имъ данныя заслуживаютъ большого вниманія. Вторая же часть изслѣдованія Фогта касается установленія химическихъ формулъ не каолиновъ, а глинъ исключительнаго состава, какъ напр., нѣкоторыхъ глинъ китайскаго и японскаго происхожденія, а также исключительныхъ глинъ французскаго происхожденія, какъ напр., мергельныхъ глинъ изъ Argenteuil и Aube; для насъ эта часть представляетъ менѣ интереса.

Ниже привожу вкратцѣ содержаніе болѣе интересной для насъ части его сообщенія.

Въ началѣ своего изложенія Фогтъ сообщаетъ, что первоначальная идея рациональнаго анализа принадлежитъ Гмелину, который при изученіи химическаго состава каменныхъ породъ примѣнялъ обработку этихъ породъ сперва водою, далѣе соляной кислотой и, наконецъ, сѣрной кислотой. Примѣнительно къ глинамъ, не содержащимъ растворимыхъ и известковыхъ солей, обработка первыми двумя реактивами можетъ быть упущена безъ ущерба. Отсюда выясняется происхожденіе способа Форхгаммера.

Для повѣрки основныхъ допущеній, на которыхъ зиждется рациональный анализъ глинъ, необходимо было подвергнуть кристаллическій кварцъ, полевоу шпатель и слюду—эти простыя породы, входящія въ составъ большинства болѣе сложныхъ породъ,—дѣйствию сѣрной кислоты и другихъ реактивовъ, примѣняемыхъ при рациональномъ анализѣ.

*Дѣйствіе кислотъ.* Сѣрная кислота, нагрѣваемая до испаренія избытка, растворяетъ каолинитъ совершенно. Азотная кислота уд. в. 1,2 дѣйствуетъ слабѣе, но при нагрѣваніи до 210° въ запаянной трубкѣ растворяетъ каолинитъ въ теченіе 2-хъ часовъ. Соляная кислота при атмосферномъ давленіи дѣйствуетъ значительно слабѣе; однако, если нагрѣ-

1) Bericht des internationalen Congress für technische Chemie, 1898, Bd. III.

2) Dr Herm. Kaul. Jnauguraldissertation, 1900: Geologisch-chemische Studien über die Thcn-und Lehmorkommen um Nürnberg.

вать до  $70^{\circ}$ — $90^{\circ}$  С въ теченіе 6 дней, то каолинитъ изъ 97,4 %, растворимыхъ сѣрной кислотой, растворяется лишь въ количествѣ 93,4 %. Обрабатывая тотъ же каолинъ послѣ обжога при  $1600^{\circ}$  С, замѣчали значительно болѣе слабое дѣйствіе кислотъ; такъ напр., соляная кислота растворяетъ не болѣе 35,5 % глины. Разныя глины относятся одинаковымъ образомъ къ дѣйствию приведенныхъ реактивовъ. Далѣе Фогтъ указываетъ на то, что глина изъ Dreux послѣ накаливанія при  $1000^{\circ}$  С оказалась, подобно каолину, менѣе разлагаемой соляной кислотой, не взирая на утвержденіе Броньяра. Глина эта до накаливанія растворялась до 75,16 %, а послѣ накаливанія всего 33,7 %.

*Полевой шпатъ* (ортоклазъ) почти совсѣмъ не разлагается отъ дѣйствія кислотъ.

*На кварцъ* кислота также совершенно не дѣйствуетъ.

*Бѣлая слюда* или мусковитъ  $K_2O Al_2O_3 6SiO_2 2H_2O$  совершенно разлагается сѣрной кислотой, нагрѣтой до выдѣленія паровъ, противоположно тому, какъ это утверждается большинствомъ руководствъ по минералогіи. Азотная кислота въ запаянныхъ трубкахъ разрушаетъ слюду при  $120^{\circ}$  С въ теченіе 2-хъ часовъ. Соляная кислота при атмосферномъ давленіи разлагаетъ до 85,1 % слюды. Послѣ обжига при  $1000^{\circ}$  С она менѣе подвержена дѣйствию соляной кислоты. Слюда во всѣхъ случаяхъ берется мелко измельченной; въ такомъ видѣ она сопротивляется дѣйствию кислотъ, подобно каолинамъ, весьма мало.

*Дѣйствіе раствора ѣдкаго натра.*

1. *Каолинъ*, подвергнутый дѣйствию ѣдкаго натра уд. в. 1,08 въ теченіе 2-хъ минутъ при кипяченіи, поддается сильно его дѣйствию. Въ растворѣ ѣдкаго натра содержится кремнеземъ и глиноземъ. Разложеніе каолина подъ дѣйствіемъ ѣдкаго натра идетъ съ нѣкоторымъ приближеніемъ пропорціонально времени. Повторнымъ дѣйствіемъ ѣдкаго натра возможно достигнуть полного разложенія каолина.

2. *Ортоклазовый полевой шпатъ*, обработанный щелочнымъ растворомъ, относится подобно мусковиту, т. е. разѣдается весьма мало.

3. *Кварцъ* (въ видѣ порошка) и *бѣлый песокъ* изъ Фонтенебло при обработкѣ ѣдкимъ натромъ уд. в. 1,08 растворяется послѣ 15 минутнаго кипяченія. Въ растворѣ переходитъ не болѣе 1 %  $SiO_2$ . Дальнѣйшее раствореніе идетъ какъ будто пропорціонально времени.

4. *Бѣлая слюда* отъ такой обработки измѣняется весьма мало; такъ при одной варкѣ слюды съ ѣдкимъ натромъ уд. в. 1,08, профильтрованная щелочная жидкость содержитъ лишь мало замѣтныхъ количества кремнезема и слѣды глинозема; дальнѣйшая повторная обработка ѣдкимъ натромъ не оказываетъ никакого дѣйствія на слюду или мусковитъ.

5. *Слюда магнезіальная—биотитъ* въ тѣхъ же условіяхъ щелочью разлагается.

Касательно химической формулы каолинитовъ Фогтомъ было сдѣлано наблюденіе, противорѣчащее тексту мемуара Броньяра и Малагутти (Académie des sciences, Octobre, 1841).

Такъ при условіяхъ подобныхъ описаннымъ въ мемуарахъ, было наблюдаемо, что при раствореніи глинъ всегда сохранялось отношеніе глинозема къ кремнезему, какъ

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} = 1/2$$

Броньяръ и Малагутти даютъ, однако, свою формулу каолиниту въ видѣ  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  на томъ основаніи, что при кипяченіи глины съ растворомъ ѣдкаго натра въ теченіе одной минуты или не болѣе полуторыхъ минутъ, растворяется нѣкоторое количество кремнезема безъ слѣдовъ глинозема.

Новое подтвержденіе правильности отношенія въ глинахъ глинозема къ кремнезему, какъ 1 : 2 при раствореніи сѣрной кислотой можно найти въ статьѣ I. M. van Bemmelen <sup>1)</sup>, Zeitschrift für anorganische Chemie, Bd 22, S. 269, 1904.

Резюмируя все изложенное, Фогтъ приходитъ къ слѣдующимъ главнымъ выводамъ:

1) Глины, слюды (флогопитъ, мероксенъ такъ же какъ и мусковитъ) разлагаются кипящей сѣрной кислотой; полевои шпатъ и кварць сопротивляются этому дѣйствию.

2) Глины, каолинъ и магнезіальная слюда задѣваются кипящимъ растворомъ ѣдкаго натра уд. в. 1,08; кварць задѣвается слегка; бѣлая слюда и полевои шпатъ сопротивляются почти совершенно этому дѣйствию.

*Слѣдствіе.* Поэтому при дѣйстви сѣрной кислоты на глину, содержащую слюду, разлагается какъ глина, такъ и слюда, а въ отдѣленномъ отъ неразложившейся части щелокѣ, послѣ отдѣленія кремнезема и глинозема будетъ находится количество калия, натрія, магнія и извести пропорціональное количеству слюды, содержащейся въ данной глинѣ.

Съ другой стороны, подвергая дѣйствию кипящаго раствора ѣдкаго калия смѣсь глины и бѣлой слюды, найдено, что щелочью задѣвается одна лишь глина, а отношеніе  $\text{SiO}_2$  къ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  остается такимъ, каковымъ оно было въ глинахъ.

Нѣкоторыя изъ приведенныхъ здѣсь наблюденій представляютъ большой интересъ, хотя наблюденія эти не столь многочисленны, чтобы считать ихъ окончательно принятыми. Къ тому же основанія для осмотрительнаго признанія нѣкоторыхъ изъ этихъ результатовъ имѣются на лицо. Почти одновременно съ наблюденіями Фогта появилась въ печати весьма обстоятельная и интересная диссертация д-ра Кауля, 1900 г., подъ названіемъ: „Geologisch-chemische Studien über die Thon und Lehmvorkommen um Nürnberg, въ которой онъ описываетъ рядъ кирпичныхъ и гончар-

1) J. M. Bemmelen. Beiträge zur Kenntniss der Verwitterungsprodukte der Silicate in Thon-, vulkanischen und Lateritböden.

ныхъ глинъ; въ минеральныхъ остаткахъ этихъ глинъ онъ не могъ найти, пользуясь микроскопомъ, полевыхъ шпатовъ, а находилъ лишь пластинки слюды. Поэтому, производя раціональный анализъ глинъ по Зегеру, онъ дѣлаетъ всѣ свои расчеты, опредѣляя въ минеральныхъ остаткахъ  $Al_2O_3$  и перечисляя затѣмъ  $Al_2O_3$  на нормальный мусковитъ  $H_4K_2Al_6Si_6O_{24}$  или калиевую слюду.

Изслѣдованія Фогта и Кауля находятся въ полномъ противорѣчii другъ съ другомъ въ томъ отношенiи, что Фогтъ указываетъ на легкую разлагаемость разныхъ видовъ слюды кислотами; одновременно Кауль имѣетъ основанiе предполагать, что слюды остаются при такой обработкѣ безъ измѣненiя. Иначе онъ не въ правѣ былъ бы перечислять найденный въ остаткѣ  $Al_2O_3$  на мусковитъ.

Какъ видно изъ этихъ сопоставленiй, вопросъ о примѣненiи раціональнаго анализа къ глинамъ, содержащимъ среди минеральныхъ остатковъ разновидности слюды, остается открытымъ.

### 9. Краткiй обзоръ и сопоставленiе всѣхъ перечисленныхъ результатовъ.

Неудовлетворительность одного количественнаго анализа для рѣшенiя задачи о составѣ глинъ сознавалась еще въ 40-хъ годахъ прошлаго столѣтiя. Аронъ впервые приводитъ въ литературѣ цѣлый рядъ практическихъ соображенiй, важность которыхъ не подлежитъ сомнѣнiю, указывая при этомъ на беспомощность химиковъ дать сознательный отвѣтъ на вопросы о минералогическомъ составѣ глинъ съ помощью одного количественнаго анализа. Отсюда—невозможность сознательнаго веденiя на практикѣ цѣлаго ряда керамическихъ производствъ. Далѣе Аронъ указываетъ на путь, намѣченный Гмелинымъ и удачно примѣненный Форхгаммеромъ, къ рѣшенiю теоретической задачи о химическомъ составѣ глинистаго вещества.

Профессоръ Зегеръ, сочувственно относящiйся къ предложенiю Арона, провѣряетъ съ одной стороны положенiя, на которыхъ основанъ методъ раціональнаго анализа, а вслѣдъ затѣмъ энергично пропагандируетъ въ литературѣ и самъ примѣняетъ предложенный методъ въ цѣломъ рядѣ статей, имѣющихъ какъ чисто теоретическое, такъ и узко практическое значенiе. Надо, однако, отмѣтить нѣсколько спѣшный характеръ этой повѣрки Зегеромъ, а вслѣдствiе этого неполноту критики основъ метода.

Въ Notizblatt за 1875 г. Бишофъ выступаетъ рѣзкимъ противникомъ раціональнаго анализа, называя этотъ методъ слишкомъ грубымъ и сопряженнымъ съ цѣлымъ рядомъ неизбѣжныхъ ошибокъ. Въ послѣдствiи однако, какъ видно изъ сборника по техническому анализу проф. Лунге „Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 1899, онъ измѣняетъ свое мнѣнiе и рѣшается взять на себя даже редакцiю отдѣла по анализу глинъ

въ вышеупомянутой книгѣ, гдѣ описываетъ методъ рациональнаго анализа, хотя еще съ нѣкоторыми оговорками въ концѣ.

Методъ изложенъ имъ (см. № 5 приложения) безъ существенныхъ измѣненій въ такомъ видѣ, какъ былъ предложенъ Арономъ, дополненъ и разработанъ Зегеромъ, съ поправками, внесенными Линдгорстомъ.

Если обратить вниманіе на критическую оцѣнку метода и разработку деталей исполняемой работы, то окажется, что у большинства специалистовъ детали вырабатываются въ отдѣльныхъ лабораторіяхъ безъ обсуждения этихъ способовъ въ литературѣ. Для подтвержденія указаннаго, достаточно перечислить различныя описанія метода, отличающіяся другъ отъ друга въ деталяхъ \*): *Pr. Bruno Kerl. Die Thonwaaren-industrie*, 1879, s. 57; *D-r Post. Chemisch-technische Analyse*, 1890 и 1897.—*D-r Seger. Beckmans, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, III Auflage, 1893.—*D-r Hecht. Chemische Technologie von Dammer*, 1895.—*D-r Bischoff. Chemisch-technische Untersuchungsmethoden von D-r G. Lunge*, 1884 и 1899 и нѣкоторыя другія описанія (см. приложения къ I части).

Всѣ эти описанія отличаются сжатостью, безъ надлежащихъ указаній на тѣ особенности, какія необходимо соблюдать для полученія правильныхъ результатовъ. Описаніе частныхъ особенныхъ случаевъ, какъ напр., въ случаѣ углеродистыхъ глинъ, совершенно не приводятся. Отсутствие даже во многихъ диссертацияхъ двойныхъ опредѣленій (контрольных) наталкиваетъ на мысль, что критика основныхъ положеній все еще недостаточно разработана, чтобы этимъ методомъ можно было работать съ полной увѣренностью въ его правильности.

Новѣйшіе труды проф. Земятченскаго указываютъ на значительную неточность метода (хотя, впрочемъ, безъ подтвержденія этого опытнымъ путемъ) въ томъ случаѣ, если примѣняется сѣрная кислота. Предложеніе его примѣнять соляную кислоту при предварительномъ прокаливаніи глинъ, противорѣчитъ давно утвердившемуся, благодаря трудамъ Vicat, представленіямъ о значительной разложимости минеральныхъ породъ кислотами послѣ прокаливанія каолинита.

Фогтъ утверждаетъ, что слюды разложимы сѣрной кислотой. Это утвержденіе находится въ полномъ противорѣчій съ утвержденіемъ Кауля.

Даже въ специальныхъ лабораторіяхъ рациональный методъ практикуется не какъ точный, а какъ приближенный, дающій по временамъ ошибку, достигающую въ крайнихъ случаяхъ 4%.

Все вышесказанное создаетъ картину, на основаніи которой трудно отдать себѣ отчетъ въ томъ, обусловлены ли эти ошибки основами самаго метода, или приемы производства анализа въ деталяхъ недостаточно еще разработаны, чтобы приводить всегда къ однимъ и тѣмъ же неизмѣннымъ результатамъ.

\*) Въ концѣ статьи въ видѣ приложений приведены наиболѣе извѣстные тексты описаній рациональнаго анализа.

