

Труды Геологическаго Музея имени Петра Великаго Императорской
Академіи Наукъ. Томъ I. 1907 года.

Travaux du Musée Géologique Pierre le Grand près l'Académie
Impériale des Sciences de St. Pétersbourg. Tome I. 1907.

Матеріалы къ познанію химическаго состава
минераловъ Россіи.

I.

О тетрадимитѣ изъ русскихъ золотыхъ мѣсторожденій.

К. Ненадевичъ.

I. *Анализы тетрадимита.*

Еще въ прошломъ году¹⁾, при просмотрѣ минералогическихъ коллекцій Музея, проф. В. И. Вернадскимъ было отмѣчено нѣсколько штукъ золотосодержащаго кварца, по этикеткамъ, изъ рудниковъ Воицкаго²⁾, Фроловскаго³⁾ и Шиловоисетскаго⁴⁾, заключавшихъ вкрапленія и примазки свинцово-сѣраго, мягкаго минерала, признаннаго имъ за висмутовыя соединенія.

Штуфы эти были переданы въ Лабораторію Музея для ближайшаго выясненія ихъ химической природы.

Предварительный качественный анализъ обнаружилъ присутствіе S, Te и Bi, а послѣдующій количественный далъ слѣдующія отношенія между этими элементами:

	I.	II.	Теор.
S	4.45%	4.24%	S 4.57%
Te	35.57	35.80	Te ₂ 35.78
Bi	59.15	59.44	Bi ₂ 59.65.
Cu	0.48	сл.	—
Se	—	сл.	—
	<hr/> 99.65	<hr/> 99.48	<hr/> 100.00

1) Извѣстія Императорской Академіи Наукъ. 1907, стр. 27.

2) Кемскій уѣздъ Архангельской губ.

3) Въ Богословскомъ горн. округѣ, на востокъ отъ Богословскаго завода, около Турьинскихъ рудниковъ.

4) Около дер. Шиловой по р. Исети, на западъ отъ Каменскаго завода.

Изъ количественныхъ отношеній составляющихъ частей видно, что анализируемый минераль представляетъ *тетрадимитъ*.

Ходъ анализа былъ слѣдующій. Минераль сплавлялся съ Na NO_3 на спиртовой горѣлкѣ. Реакція проходитъ быстро и легко. Сплавъ растворялся въ водѣ, подкисленной HNO_3 , и Bi осаждался углекислымъ аммоніемъ или NaOH . Отфильтрованный и высушенный осадокъ основныхъ углекислыхъ солей или гидрата окиси Bi возстановлялся KCN , и Bi взвѣшивался въ видѣ металла.

Въ щелочномъ фильтратѣ Te возстановлялся въ одномъ случаѣ винограднымъ сахаромъ, а въ другомъ металлическимъ Al . При возстановленіи глюкозой нагревать до кипѣнія слѣдуетъ около часа и даже больше; возстановленіе же Al проходитъ очень скоро.

Навѣски минерала оба раза брались около 0,8 гр. Минераль отобрать отъ включающаго кварца было довольно легко, такъ что вѣсь нерастворимаго остатка, послѣ разложенія минерала Na NO_3 , состоявшаго исключительно изъ Si O_2 оба раза не превышала 0,5% отъ навѣски.

Сѣра осаждалась въ видѣ Ba SO_4 .

Анализы перечислены на чистый минераль.

II. Анализъ золота (*бисмутаурита*).

Интереснымъ представлялся вопросъ о содержаніи Bi въ рудномъ золотѣ изъ названныхъ рудниковъ, а въ Воицкомъ кромѣ Bi и содержаніе мѣди, такъ какъ, по указаніямъ Шефедьева ¹⁾, Воицкое золото должно было быть мѣдистымъ.

Анализъ Воицкаго золота далъ

Au	89.76%
Ag	9.45
Cu	0.35
Пер. (ост. SiO_2)	0.08
	<hr/>
	99.64

1) Шефедьевъ. Краткій каталогъ минерал. собраній Горн. Инст. Спб. 1871, стр. 12.

Уд. в. $\frac{16^\circ}{4^\circ} \text{C} = 17,96.$

Качественныя реакціи нѣсколькихъ образцовъ Воицкаго руднаго золота на Ві показали, что Ві оно не содержитъ, тогда какъ аналогичныя пробы образцовъ Шиловоисетскаго золота всегда давали ясную реакцію на Ві (съ KCN), а отдѣльные его кусочки амальгамировались очень трудно, что можетъ быть стоять другъ съ другомъ въ причинной связи.

Количественный анализъ золота изъ Шиловоисетскаго рудника показалъ слѣдующій его составъ.

I.		II.	
Au	96.79	Au	94.22
Bi	0.13	Bi	2.92
Ag	2.88	Ag	2.84
Cu	0.10	Cu	0.11
<hr/>		<hr/>	
	99.90		100.09

Золото для анализа легко было отобрать совершенно чистое. Навѣски брались 2—3 gr.

Уд. в. (I) 18,22 при $\frac{16^\circ}{4^\circ} \text{C}.$

Уд. в. (II), сплавленного, 17,58 при $\frac{18^\circ}{4^\circ} \text{C}.$

Корольки золота (II), сплавленные п. п. т., оказались очень хрупкими. Цвѣтъ ихъ былъ желтый, но только съ поверхности, въ изломѣ они обладали зернистой структурой и красновато-сѣрымъ цвѣтомъ.

Общій видъ штуфовъ золотосодержащаго кварца изъ рудниковъ Воицкаго и Шиловоисетскаго былъ очень различенъ и характеренъ въ то-же время.

Золото въ штуфахъ изъ Воицкаго рудника было всегда болѣе свѣтлое (серебристое), а кварць свѣжій, не охристый и съ частыми примазками *пестрой медной руды*. На нѣкоторыхъ штуфахъ можно было замѣтить мелкія вкрапленія *молибденоваго блеска*.

Тетрадимитъ въ такихъ кускахъ никогда не наблюдался. Штуфы Шиловоисетскаго рудника напротивъ, почти всегда состояли изъ разрушеннаго, иногда сильно *охристаго кварца* съ темнымъ золотомъ и частыми вкрапленіями *тетрадимита*; какихъ-либо примазокъ мѣдныхъ рудъ замѣтить на такихъ кускахъ не удалось. Иногда только на разложенныхъ частяхъ тетрадимита можно было наблюдать вмѣстѣ съ *окислами висмута* тонкую пленку *окисловъ мѣди*, входящей въ его составъ, какъ показалъ анализъ.

По указаніямъ академика А. П. Карпинскаго, золотосодержащій кварцъ около дер. Шиловой является въ формѣ кварцевыхъ жилъ, идущихъ вкрестъ простиранія хлоритовыхъ сланцевъ и хлоритосодержащихъ породъ, включающихъ эти жилы.

Кромѣ золота жилы эти иногда содержатъ *блеклую мѣдную руду* и *колчеданы* — сѣрный и мѣдный.

Общій видъ золотосодержащаго кварца изъ Фроловскаго рудника очень напоминаетъ шиловоисетскій, съ темнымъ золотомъ и тетрадимитомъ, но иногда въ немъ можно было найти кристаллики *аленита* въ формахъ {100} {111}.

Если на основаніи общаго вида золотосодержащаго кварца, золота и сопровождающихъ минераловъ принять, что подъ нѣкоторыми штуфами изъ Шиловоисетска оказались ошибочныя ¹⁾ этикетки «Войцкій рудникъ», то изъ всего вышесказаннаго слѣдовало-бы заключить, что тетрадимитъ несомнѣнно встрѣчается на рудникѣ Шиловоисетскомъ и можетъ быть Фроловскомъ, что-же касается Войцкаго рудника, то имѣющійся матеріалъ заставляетъ признать, что на Войцкомъ рудникѣ онъ не встрѣчается.

Приведенныя выше указанія и анализы являются первыми для висмутистаго золота (висмутаурита), тетрадимита и вообще какихъ бы то ни было теллуристыхъ минераловъ Россіи.

Лабораторія Геологическаго Музея

Академіи Наукъ.

Іюнь 1907 г.

1) Штуфы изъ трехъ названныхъ рудниковъ принадлежатъ коллекціямъ XVIII вѣка.

II.

Молибденовые блески.

Анализом Mo S_2 известно очень немного. Изъ этихъ анализовъ не видно, чтобы природные молибденовые блески содержали какія - нибудь изоморфныя примѣси, которыхъ можно было бы ожидать, принимая во вниманіе условія ихъ нахожденія въ природѣ и ихъ парагенезисъ. Такими возможными примѣсями могли бы явиться, напримѣръ, аналогичныя соединения V и W.

Въ недавно вышедшей работѣ Schaller'a¹⁾ онъ, между прочимъ, указываетъ на то, что продуктомъ разложенія молибденоваго блеска является молибденовокислая окись желѣза состава $\text{Fe}_2 \text{O}_3 \cdot 3 \text{Mo O}_3 \cdot 7\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Соединенія, описанныя имъ, считались до послѣдняго времени молибденовыми охрами. Молибденовокислое желѣзо, содержащее воду, является въ видѣ желтыхъ массъ и налетовъ, покрывающихъ поверхность кристалловъ и включенныхъ въ самый кристаллъ между отдѣльными спайными его плоскостями. Другимъ продуктомъ разложенія Mo S_2 является *повеллитъ*, т.-е. Ca Mo O_4 . Повеллитъ обыкновенно даетъ псевдоморфозы по Mo S_2 и представляетъ мутно-бѣлые, иногда перламутровые листочки. Въ послѣдней своей работѣ W. Schaller²⁾ приводитъ анализъ этого минерала и указываетъ его генезисъ.

Въ виду незначительнаго числа извѣстныхъ анализовъ Mo S_2 , и принимая во вниманіе возможность присутствія въ Mo S_2 изоморфныхъ примѣсей, которыя могли бы вліять и на составъ продуктовъ его разложенія, проф. В. И. Вернадскій предложилъ мнѣ проанализировать молибденовые блески изъ наиболѣе важныхъ мѣсторожденій этого минерала въ Россіи.

Анализы эти являлись желательными еще и потому, что до сихъ поръ въ числѣ анализируемыхъ молибденитовъ не было ни одного изъ русскихъ мѣсторожденій.

1) Die chemische Zusammensetzung des Molybdänockers. Zeitsch. f. Kryst. u. Miner. 1907, 43, S. 331.

2) Notiz über Powellit und Molybdyt. Zeitsch. f. Kryst. u. Miner. 1907, 44, S. 9.

Методъ всѣхъ приведенныхъ ниже анализовъ былъ одинъ и тотъ же и сводился къ слѣдующему.

Навѣска минерала бралась отъ 0.5 gr. до 1.0 gr. Измельченіе или какое-бы то ни было истираніе совершенно излишни и даже не удобны при методѣ, нами приводимомъ, такъ какъ могутъ повлечь за собой потерю навѣски. Лучше всего, если вся навѣска состоитъ изъ 2—3 кусочковъ.

Расплавивъ въ 20 gr. тиглѣ около $\frac{1}{3}$ его части калиевой селитры, охлаждають тигель и помѣщаютъ въ него навѣску. Всѣ сплавленія въ этомъ методѣ, имѣя въ виду дальнѣйшее опредѣленіе сѣры, слѣдуетъ вести не на газовой, а исключительно на спиртовой горѣлкѣ. Прибавленіе $K^2 CO^3$ или $Na^2 CO^3$ къ KNO^3 недопустимо уже потому, что, имѣя въ виду анализъ чистаго MoS^2 , необходимо оставить неразложенными тѣ мельчайшія частицы вмѣщающей породы, которая, въ большинствѣ случаевъ, всегда бываетъ въ молибденовыхъ блескахъ. Пламя горѣлки заключаютъ въ желѣзный конусъ, чтобы лучше обезпечить равномерность нагрѣванія. Дно тигля, во время сплавленія должно находиться отъ конца конуса горѣлки не ниже 7—10 cmт., такъ какъ все разложеніе необходимо вести при возможно низкой температурѣ, по возможности незначительно превосходящей температуру плавленія KNO^3 . Полное разложеніе происходитъ часа въ два. Нерастворенными остаются только кусочки силикатовъ вмѣщающей породы. Во все время разложенія тигель необходимо держать закрытымъ и только изрѣдка приподнимать крышку, наблюдая за ходомъ разложенія. Впрочемъ, о правильности хода разложенія можно судить, по слабому, характерному шипѣнію внутри тигля, и не заглядывая въ самый тигель. Повторяемъ, что за ходомъ реакціи необходимо все время слѣдить и вести ее при возможно низкой температурѣ, такъ какъ въ началѣ, когда вещества MoS^2 еще много, даже незначительное повышеніе температуры можетъ вызвать бурную реакцію съ сильнымъ выдѣленіемъ H^2SO^4 и молибденоваго ангидрида.

Сплавъ легко отдѣляется отъ тигля при его остываніи и

растворяется въ водѣ. Реакція раствора слегка щелочная вслѣдствіе присутствія въ растворѣ KNO_2 . Въ дальнѣйшемъ опредѣленіе и сѣры и молибдена ведется осажденіемъ BaCl_2 . Осажденіе возможно вести двояко: либо

а) подкисливъ растворъ HCl и нагрѣвъ его до кипѣнія, осаждаютъ BaCl_2 сѣрную кислоту, либо

б) не подкисляя, растворъ нагрѣваютъ до кипѣнія и осаждаютъ BaCl_2 сумму молибденово-кислаго и сѣрнокислаго барія. Въ обоихъ случаяхъ послѣ осажденія растворы оставляютъ стоять 24 часа.

Въ дальнѣйшемъ, ведя анализъ по первому способу (а) и отфильтровавъ BaSO_4 , по возможности точно нейтрализуютъ растворъ NH_3 , для чего прибавляютъ одну каплю феноль - фталейна. Затѣмъ, нагрѣвъ растворъ до кипѣнія, осаждаютъ молибденъ BaCl_2 . Если BaCl_2 , при осажденіи H_2SO_4 , было прилито больше, чѣмъ нужно для полнаго осажденія сѣрной кислоты, то молибденовокислый барій начинаетъ уже выпадать при нейтрализаціи кислаго раствора. Осадивъ молибденъ, растворъ оставляютъ стоять 24 часа. Затѣмъ фильтруютъ и промываютъ осадокъ *холодной* водой.

Ведя анализъ по второму способу (б), отфильтровавъ и промывъ *холодной* водой сумму сульфатовъ и молибдатовъ, сушатъ, переносятъ осадокъ въ платиновый тигель, фильтръ сжигаютъ отдѣльно отъ осадка и сумму солей прокалываютъ на паяльномъ столѣ. Какого бы то ни было улетучиванія молибденовокислой соли барія бояться не слѣдуетъ, такъ какъ BaMoO_4 не летучъ. Для дальнѣйшаго опредѣленія сѣры сумму солей сплавляютъ съ смѣсью K_2CO_3 и Na_2CO_3 опять на спиртовой горѣлкѣ, растворяютъ сплавъ въ водѣ, нейтрализуютъ, сильно подкисляютъ его соляной кислотой и нагрѣвъ до кипѣнія оставляютъ стоять 24 часа. Отфильтровавъ BaSO_4 , прокалываютъ его и опредѣляютъ количество S. Фильтръ сжигаютъ отдѣльно.

Ко всему этому, можетъ быть, будетъ не лишнее замѣтить, что необходимо обращать вниманіе, чтобы

а) фильтратъ при осажденіи Мо хлористымъ баріемъ ни въ какомъ случаѣ не былъ бы даже слабо кислымъ, а для этого лучше всего, прибавлять каплю феноль-фталейна и нейтрализовать избытокъ кислоты *одной* каплей NH^3 ;

б) не вводить избытка солей KNO^3 , $\text{NH}^4 \text{Cl}$ и Ba Cl^2 ; по моимъ наблюденіямъ избытокъ этихъ солей вліяетъ въ сторону увеличенія растворимости Ba Mo O^4 ;

в) при осажденіи молибдена Ba Cl^2 , помѣшивая растворъ, не слѣдуетъ касаться палочкой стѣнокъ стакана, такъ какъ въ этомъ случаѣ Ba Mo O^4 довольно сильно приростае къ стѣнкамъ.

Предлагаемый методъ опредѣленія Мо, отличаясь своей простотой на ряду съ другими предложенными способами опредѣленія этого элемента, по точности результатовъ нисколько имъ не уступаетъ¹⁾.

Приведеннымъ выше методомъ были проанализированы молибденовые блески изъ 7 мѣсторожденій Россіи:

1. Питкаранда (Финляндія)
2. Балвандагута (уш. Тана, Терск. обл.)
3. Ильменскія горы (Ураль)
4. Изумрудныя копи (по р. Токовой, Ураль)
5. Нерчинскъ (Забайкалье)
6. р. Ононъ. (Забайкалье)
7. р. Слюдянка (Забайкалье).

Теорет.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	
S.	40.04.	40.03.	39.72.	40.00.	40.09.	39.75.	39.67.	39.81.
Mo	59.96.	59.85.	59.66.	59.55.	59.42.	59.66.	60.01.	59.90.
	100.00.	99.88.	99.38.	99.55.	99.51.	99.41.	99.68.	99.71.

1) Нѣкоторыя указанія относительно осажденія Мо въ видѣ баріевой соли можно найти въ статьяxъ: L. Svanberg u. H. Struve. Erdmann's Jurnal für prakt. Chemie 1848 44, 257. Heine. Journal für practische Chemie 1836, IX, 204. E. F. Smith. und Bradbury. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin 1891, 2930.

Нерастворимый остатокъ, оставившійся при сплавленіи, обыкновенно колебался около 1%, не превосходя 2% и не опускаясь ниже 0.4% отъ навѣски. Остатокъ этотъ всегда давалъ слабую качественную реакцію на Мо, а когда реакція эта была довольно замѣтной, то растворъ въ Н Сl нерастворимаго въ КNO₃ остатка всегда давалъ въ спектроскопѣ ясныя линіи Са. По всей вѣроятности Мо въ нерастворенномъ остаткѣ находится въ видѣ повеллита — Са Мо О⁴.

Качественныя реакціи на вольфрамъ и ванадій никогда не доказывали несомнѣнности ихъ присутствія въ анализируемыхъ Мо S₂.

Изъ приведенныхъ выше анализовъ слѣдуетъ, что изоморфныхъ примѣсей въ Мо S² почти не бываетъ, или же онѣ очень незначительны, а молибденовая кислота, образующаяся при разложеніи блесковъ, соединяется съ водными окислами желѣза и известью, удерживая ихъ изъ растворовъ, насыщающихъ вмѣщающія породы.

Лабораторія Геолог. Музея
Академіи Наукъ.
Декабрь 1907 г.

