

Др Олександр Орлов

(Прага).

Нові дані та спостереження про базичні фосфати.

В році 1929 займався я дослідом цікавої фосфатової парагенези з Черновиць біля Табора в Чехії. Експериментальну частину своїх дослідів подаю більше докладно в „Rozpravach české akademie věd a umění“. В цій статті хочу головним чином звернути увагу на кілька моментів більше загального характеру, які впливають прямо з мого студії та з літературних даних.

Головним об'єктом мого дослідження був інтензивно азуровий вавелліт, з яким парагенетично були зв'язані землісті, жовтої барви інші фосфати та каолінит перемішаний з галоізітом. Вавелліт творить дрібні сферіти, що корою вкривають шілини графітичного кварціту (в цьому кварціті я між іншим констатував присутність фуксіту).

Оминаючи тут оптичні та кристалографічні властивості черновицького вавелліту (пригадаю лишень, що він виявляє значний плеохроїзм та має коефіцієнти заломання світла більші — $\gamma = 1.5630$ — ніж всі до сьогодні описані вавелліти) привожу нижче середній результат аналізу, яку я перевів кількома різними способами. Для означення деяких елементів (*Cr*, *Cu*, *Fe*, *V*, *Ni*) я користався теж при допомозі колеги доц. П. Герасименка і електролітичною методою проф. Neugovský-ого (полярограф).

Хемічний склад черновицького азурового вавелліту є такий:

	Вагові %	Молекул. коефіцієнти	
CuO	0·06	7	R''O . . 572
MgO	0·32	79	
CaO	0·68	121	
FeO	2·63	365	
Fe ₂ O ₃	3·18	199	R ₂ '''O ₃ . . 3275
Cr ₂ O ₃	0·52	34	
Al ₂ O ₃	31·01	3042	P ₂ O ₅ . . 2298
P ₂ O ₅	32·72	2298	
H ₂ O до 105° C	1·59	883	— —
H ₂ O над 105° C	26·33	14628	14943
F	0·60	315	
SiO ₂	0·96		
	100·60		
— 2F = 0	0·25		
	<u>100·35</u>		

Перше, що звертає на себе увагу в цій аналізі, це є (крім до сьогодні ще не констатованих у вавелліті хрому та міді) значна кількість двохвалентних елементів. В зв'язку з цим виникає питання про їх роль в простому фосфаті алюмінія.

Раніш ніж зробити спробу інтерпретації хемічного складу черновицького вавелліту, приведу тут деякі дані що до характеру його води. З цією метою я перевів дві цілковиті дегідратації та цілий ряд поодиноких загрівань за певної температури. Зміни фізичних властивостей, що виникали у зв'язку з огріванням до певної температури, студіював під мікроскопом. Скорочений перегляд дегідратації є такий:

t°	Вагові %	Кільк. молекул	Барва	Оптичні властивости
105° C	1·59%	1·54	сіра на-зеленала	Ніякі оптичні властивости не міняються.
150°	19·08 (17·40) ¹⁾	19·98	чиста сіра	Коефіцієнт заломання знижується на $\gamma = \text{ca } 1·480$. Подвійне заломання троха зменшується. Плеохроїзм значно ослаблюється.
200°	22·17 (3·09)		„	$\gamma = \text{ca } 1·480$. Інтерференційна барва сіра. Плеохроїзм зовсім зникає.

¹⁾ В дужках зазначена кількість вагових % H₂O, що відходить саме при даній температурі.

t°	Вагові %	Кільк. молекул	Барва	Оптичні властивості
250°	23·51 (1·34)	6·16	„	$\gamma = ca 1·480$. Сильне розтріскання. Подвійне заломання дуже низьке. Місцями стає непроглядне.
400°	26·80 (3·29)		„	Денедє стає цілком ізотропне.
600°	27·83 (1·03)		темно-сіра	Біля ізотропних ще найдуться і зернятка слабо анізотропні.
1100°	28·52 (0·69)		канарково жовта	Продукт є інгомogeneousний. Коefіц. заломання $n = ca 1·480$ і $n = ca 1·505$. Вигляд землястих агрегатів.

Тут ще треба зазначити, що черновицький вавелліт втрачає певне % води (але троха менше ніж при 105° С) вже і над сульфатовою кислотою. Залишений на лабораторнім повітрі він набирав воду, що стратив над H_2SO_4 , назад. При певних умовах дегидратований вавелліт набирав води і більше ніж її тратить при 105° С.

В результаті цілого досліду дегидrataції можна зауважити такі моменти. 1) За однакову добу і при цілком однакових умовах страта води осцілює, 2) для одної і тойж температури константна вага досягається за ріжну добу, 3) цілкова страта ваги при припіканню при 1100° С в ріжних пробах є ріжна. У цьому і всьому іншому, що тут було наведено о перебігу дегидrataції, можна вбачати до певної міри аналогію з перебігом дегидrataції у цеолітів.

З досліду дегидrataції впливає, що 1·59% (вагових) H_2O треба рахувати за воду гігроскопійну, себто дуже слабо в'язану і для хемічної конституції вавелліту не характеристичну. Перерахування цілого ряду аналіз інших авторів переконало мене, що і у інших вавеллітів кількість води є значно більша (аж до 14·61 mol.) ніж вимагається загально прийнятою формулою цього мінералу (13 mol.). Через те, після експериментів з черновицьким вавеллітом, можна приймати за дуже правдоподібну присутність в вавеллітах взагалі непостійної кількості гігроскопійної води¹⁾.

¹⁾ E. V. Shannon для баррандіту з Manhattanу в Неваді приймає

Вода, що відходить при температурі вищій за 250°C , після спостережень зміни оптичних властивостей, вже є дуже тісно зв'язана зі структурою молекули вавелліту, бо її віддалення спричинює початок дезагрегації мінералу. Цікаво зауважити, що кількість цієї води (біля 6 молекул) дуже добре відповідає тому уявленню про конституцію вавелліту, котре подає формула вавелліта введена Groth'ом — $(\text{AlOH})_3 \cdot (\text{PO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ —.

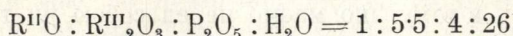
Коли тепер на підставі аналізу приступимо до вираховування хемічної формули вавелліту, то в першу чергу мусимо собі з'ясувати питання, як поступити з двохвалентними елементами. Звичайно, коли в них вбачається занечиснення, яке не належить до хемічної конституції мінералу, ці двохвалентні елементи разом з кількістю P_2O_5 потрібного для утворення молекули $\text{R}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_3$ просто відкидаються. Але, мимо того, що і взагалі проти такого поступовання можна зробити багацько закидів, в нашому випадку вважаю його неможливим в першу чергу вже через те, що кількість $\text{R}^{\text{II}}\text{O}$ є дуже значна і при цьому мікроскопічний дослід вказує, що тут не можна констатувати жадного іншого занечиснення крім незначної кількості дуже добре індивідуалізованого кремнія. Елементи двохвалентні в простих фосфатах алюмінія чи заліза вважають часто за „абсорбовані“; але в такому випадку, як і тоді, коли б їх вважати за належні до конституції вавелліту, їм треба присвятити більше уваги і не можна просто відкинути.

Треба звернути увагу на те, що значна більшість аналіз вавелліту (так само і інших базичних фосфатів) виказує більше чи менше % CaO , MgO чи інших двохвалентних елементів, так що їх присутність неначе б перестає бути нагідною. Між цілим рядом комплексних фосфатів, себто фосфатів калцієво-алюмінівих, є декілька, що мають досить близьке відношення по своїй хемічному складу до вавелліта на приклад „Kalkwawellit“ Kostmann'a (хоч і дуже неясної хемічної природи), псевдовавелліт з Amberg-Auerbachu, ба навіть і каллаїт; при чому псевдовавелліт (хемічний склад котрого можна приблизно визначити такою формулою $3 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) після опису Laubmann'a (Z. f. K. 62. 1925 p. 594) парагенетично є тісно зв'язаний з вавеллітом; вавелліт є генетично старший за псевдовавелліт.

По цих увагах перераховую аналізу черновицького вавелліту

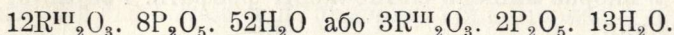
за гігроскопічну воду (1.88% H_2O), що відходить при 110°C . Zeit. f. Krystall. 62. 1925. p. 577.

в той спосіб, що приймаю в увагу як самостійний складник і двохвалентні елементи. В результаті дістанемо ось яке відношення поодиноких оксидів:



або в цілих числах — 2 : 11 : 8 : 52.

Припустивши, що R^{II} грає в конституції вавелліту туж ролю як радикал $Al(OH)^{II}$, побачимо, що 2 $R^{II}O$ є рівноцінне Al_2O_3 . Тоді на підставі вище наведеного відношення оксидів експериментальну формулу вавелліту можна написати в цей спосіб:



Ця формула зовсім точно відповідає звичайно прийнятій формулі для вавелліту. Отже двохвалентні елементи присутні в черновицькому вавелліті дуже добре вкладаються до його звичайної формули, при чому вони тут заступають певну недостаючу кількість тривалентних елементів. Таким чином виникає питання про взаємовідношення фосфатів простих та комплексних. З цим же питанням зустрічаємось і при вивчанню парагенези черновицького вавелліту.

Як я вже зазначив вище, черновицький вавелліт супроводжують землісті фосфати жовтого чи гнідо-жовтого кольору. Під мікроскопом вони уявляють зі себе чи то агрегати дуже дрібних зерняток чи мікросферітів. Рідко можна надібати і сферіти троха більших розмірів. Оптичні властивості цих агрегатів від місця до місця дуже різняються: вони бувають то зовсім ізотропні, то проявляють слабу анізотропність, хоч місцями мають і досить добре проявлене подвійне заломання. У анізотропних сферітів переважає позитивний характер зони, але місцями можна найти і негативний. Коефіцієнт заломання світла осцілює у фосфатів світло-жовтого кольору приблизно від 1.570 до 1.620; у фосфатів гнідо-жовтого кольору від 1.640 до 1.700. Ці гнідо-жовті фосфати, як доказали квалітативні хемічні реакції, належать як що не до фосфатів заліза, то в кожному разі до фосфатів на залізо багатших.

В цілій цій масі землістих фосфатів, яку я дуже докладно переглянув, лишень в кількох місцях можна було найти досить добре індивідуалізовані утворення (дрібні сферіти), що їх можна було ідентифікувати в одному випадку зі сферітом і в іншому з какоксеном. Але взагалі ні макроскопічно ні мікроскопічно не можна найти якоїсь ознаки, на підставі котрої далосяб землісті фосфати поділити на стислійші категорії (крім світло-жов-

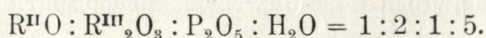
тих-бідних та гнідо-жовтих-богатих на залізо). Отже мікроскопічний дослід сам по собі дає дуже мало для відкриття дійсної природи землистих фосфатів. При помочи мікроскопа переконаємося лишень в тому, що маємо перед собою чи то суміш багатьох різних (але близьких один до другого по своїй природі фосфатів), чи тут переважає оден якийсь фосфат з дуже варіабільними властивостями.

Щоби ближче означити хемічну природу цих фосфатів, я перевів хемічну аналізу; для аналізу, оскільки це було можливо, я вибрав лишень світло-жовті фосфати. Результат аналізу є слідующий:

CaO	4.04
MgO	3.39
Cr ₂ O ₃	0.40
Fe ₂ O ₃	5.12 ¹⁾
Al ₂ O ₃	36.31
P ₂ O ₅	21.54
H ₂ O до 105° C	1.56
H ₂ O над 105° C	14.80
SiO ₂	12.81
Σ	99.97

Дегидратация цих фосфатів перебігає так: при 103° C — 1.56% H₂O; при 150° C — 2.83% (1.27) H₂O; при 200° C — 4.35% (1.52) H₂O та при 1100° C 16.36% (12.01) H₂O.

Значна кількість SiO₂ в аналізі пояснюється присутністю каолініту, який був констатований мікроскопічно. Ідентификація каолініту є цілком безсумнівна, бо він виступає на цьому місцеві і самостійно та був мною квантитативно аналізований. Якщо відрахуємо від аналізу відповідно до кількості SiO₂ стільки Al₂O₃ та H₂O, скільки є треба на утворення молекули каолініту (Al₂O₃ · 2 SiO₂ · 2 H₂O) — залишок буде результувати таке відношення поодиноких оксидів:



Щоб всеж хоч приблизно характеризувати мінералогічний характер цих жовтих та гнідих фосфатів, можна на підставі цілого ряду поодиноких оптичних даних, квалітативних реакцій та цілкової аналізу, зазначити, що тут би прийшли в увагу фосфати своєю природою близькі до крандалліту, сферіту, планеріту

¹⁾ З огляду на обмежену кількість матеріялу FeO окремо не означувано.

(церулеолактиту), вашегліту, конінкіту, піціту, дельвоксіту, фусперіту та какоксену.

Але я не маю на думці переводити жадної ідентифікації. Навпаки цілий характер землистих фосфатів є саме тим визначний, що при так комплікованому хемічному складі, з якого можна булоб вирахувати цілий ряд як простих так і комплексних фосфатів, не находимо в дійсности жадного фосфату більше менше добре індивідуалізованого. Якщо тут маємо в дійсности суміш цілого ряду поодиноких фосфатів, то вони мусять бути дуже лабільні що до своєї хемічної природи і що до своїх оптичних властивостей, наслідком чого переходи закривають їх індивідуальність. Коли тут маємо оден фосфат (в такому разі комплексний), то і він мусять бути дуже лабільних властивостей і теж зв'язаний переходами з іншими фосфатами.

Щоби на основі автопсії ознайомитись з властивостями фосфатів, що їх присутність можна припускати в черновицькій фосфатовій парагенезі, я студював багатий матеріял колекцій карлового університету в Празі, в більшій часті зібраний Vožický-им та Zepharovich-ом.

Не зупиняючись тут на деталях всіх переведених дослідів, які я подам на іншому місці¹⁾, зверну увагу на деякі моменти, що впливають як з моїх власних дослідів, так і з літературних даних і що можуть пояснити цікаві відношення та властивости фосфатів з черновицької парагенези.

Хемічний склад деяких простих фосфатів алюмінія чи заліза є часто комплікований присутністю ще елементів двохвалентних, що не входять в його хемічну формулу. Кількість цих елементів є звичайно незначна; але при перерахованню аналізу, коли елементи „занечишуючі“ звичайно відкидаються, її вистарчить для того, щоби хемічна аналіза певного фосфату дала можливість інтерпретувати його кількома ріжними способами. Наприклад аналіза сферіту ($5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$) з Velk-ого Tresn-ого дає можливість інтерпретувати його хемічний склад як сферіт, як пеганіт ($2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$) і як фішеріт ($2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$)²⁾. Це безперечно свідчить про хемічне споріднення цих мінералів і особливо має велике значіння у фосфатів інтермедіарних — вашегліт, бероуніт, сферіт і т. д. Про цеж свідчать і переходи одного фосфата в другий, наприклад варісціту в вашегліт, дуфреніту в бероуніт і т. д.

¹⁾ A. Orlov. Rozpravy čes. akademie. XXXIX. 1929. č. 38.

²⁾ Kovář. Rozpr. Ceski Akad. V. 1896. č. 15.

Той самий момент спричинює і неясність границі між фосфатами простими і комплексними, бо кількість елементів двохвалентних часто досягає 3—4% (сферіт, планеріт, зефаровичіт і т. д.) а фізичні властивості простих бувають часто дуже аналогічні з властивостями комплексних. Так наприклад деякі автори вважають піцит ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$) за ідентичний з фушерітом ($2\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), хоча самостійність обох була доказана хемічними аналізами; скоріше всього тут розходиться о переходові форми одного до другого.

В природі фосфати прості і комплексні знаходяться в тісному ґенетичному зв'язку. Вони не лишень появляються в спільній параґенезі, але навіть і витворюються одні за рахунок других. При цьому треба зауважити, що Воїцькú¹⁾ в своїх дуже докладних студіях чеських фосфатів підкреслює той факт, що при перетворенні одного фосфата в другий (наприклад дуфреніта в бероуніт) витворюються землісті фосфати дуже неясного хемічного складу, але завсіди з примішкою елементів двохвалентних (піцит або скорше фушеріт). При чому ці землісті фосфати витворюються навіть і в тому випадку, коли і старший і молодший фосфат, що зі старшого утворився, бувають оба прості (дуфреніт, бероуніт). Отже цей момент підтверджує можливість існування переходових форм між фосфатами простими та комплексними.

Оптичні властивості базичних фосфатів, як це я міг сам переконатися при дослідженні цілого ряду різних екземплярів, надзвичайно несталі. Порівнюючи дані Larsen'a²⁾, Slavík'a³⁾, Ulrich'a⁴⁾ з моїми, можна констатувати у одних і тих же фосфатів осціляцію в дуже широких границях як коефіцієнта заломання (від зовсім ізотропних аж до високих інтерференційних барв) і навіть оптичної орієнтації, яка в першу чергу проявляється в оптичному характері зони. Це свідчить про надзвичайну лабільність всіх фізичних властивостей тих фосфатів, що творяться з гелів і часто зустрічаються в дуже різних формах, починаючи від зовсім аморфних до добре кристалізованих.

Треба зауважити ще одну займаву подробицю а саме, що фосфати комплікованого хемічного складу (в першу чергу інтермедіарні) не зустрічаються в формі кристалографічно індиві-

1) E. Vořícký. Sitzber. d. k. Wiener Akad. 56 (1867).

2) Larsen. The Microscop. Determin... Washington 1921.

3) Slavík. Rozpravu čes. Akademie. 1918. č. 60.

4) Ulrich. " " " 1922. č. 10.

дуалізованих, а лишень чи у формі аморфній чи криптокристалічної.

З цього всього можна бачити, що значна більшість базичних фосфатів після всіх своїх властивостей дуже лабільні. Вони легко переходять до інших близьких фосфатів та очевидно зв'язані з ними невиразними переходовими формами. Черновицькі землясті фосфати уявляють з себе гарний приклад коезистенції цілого ряду різних фосфатів, з яких жадний не здобуває добре індивідуалізованої форми та переваги над останніми.

Лабільність та невиразність всіх властивостей у цілого ряду фосфатів, хоч і впливає цілком ясно з описання поодиноких мінералів цієї групи, здається до сьогоднішнього моменту не звернула на себе потрібної уваги та не найшла повної оцінки свого значіння. В літературі о фосфатах навпаки стрічаємося з напрямком схильним к збільшенню поодиноких самостійних видів (назв) та номенклатурної ідентифікації. При цьому часто розходиться о фосфати дуже неясного хемічного складу та несталих фізичних властивостей (і ще до того найдені лишень на одному містовищі та лишень один раз аналізовані). Що до ідентифікації, то вона робиться дуже часто лишень на підставі оптичних властивостей, хоч це зовсім не дасть богацько праці переконатися о тім, як саме оптичні властивості у цих мінералів сильно осцілюють і в жадному випадку не можуть служити за діагностичну прикмету. Що правда група базичних фосфатів є дуже комплікована і для її вивчання необхідна систематизація, але всеж головним завданням мусить залишатися пізнання дійсної природи цих мінералів, яка не сміє згладжуватись штучною систематикою. А саме комплікованість та невиразність властивостей поодиноких членів цієї групи здається є дуже характеричною її властивостю.

Щоб мати якийсь загальний погляд на цілу групу базичних фосфатів, котрий би хоч до певної міри поясняв компліковані відношення між поодинокими членами та їх невиразність, можна висловити таке припущення.

Більшість фосфатів алюмінія повстає в середовищі колоїдальному в результаті реакції фосфатової кислоти з колоїдальним розчином алюмінія. Перша форма новоутвореного фосфату є гель, який доперва пізніше досягає форми кристалоїду. При таких умовах генези хемічна конституція нових утворених мінеральних може бути взагалі дуже різноманітна. Спеціальна хемічна природа алюмінія робить можливість такої різноманітно-

сти ще більшою. Склад зародкової молекули нового фосфату буде залежати не лишень на цілому ряді чисто фізичних умов (які в колоїдальному середовищі грають особливо важну роль) та на кількістному відношенні фосфорової кислоти і алюмінія, але найбільше на тій формі хемічного в'язання, в якій алюміній може бути присутній як: Al^{+++} , $Al(OH)^{+}$, $Al(OH)_2^+$, AlO^+ і т. д. Крім того в кожному природньому колоїді бувають адсорбовані і абсорбовані інші субстанції, які після їх кількості та хемічного характеру також можуть прийняти участь в творенні молекули нового фосфату. Конструкція молекули буде залежати не лишень на кількістному відношенні поодиноких компонентів, але і на способі, яким вони будуть між собою в'язані. Зв'язок між головним ядром та побічними можна собі уявляти залежним на побічних валенціях Werner'a. При припущенні такої структури молекули фосфату майже зникає різниця між побічним ядром а „абсорбованою“, особливо коли на абсорбцію дивитися з точки погляду Bemmelen'a.

В своїх послідніх працях P. Niggli пише формулу вавелліту так $2Al(PO_4) \cdot Al(OH)_3 \cdot 5H_2O$. Чи така формула відповідає дійсній конституції вавелліту, це є питання само про себе. Але таку формулу можемо прийняти як схему для пояснення конституції фосфатів взагалі. Було б дуже вигідно дивитися на базичні фосфати, як на такі сполучення, що складаються з головного ядра та одного чи кількох ядер побічних. Такий спосіб уявлення конституції фосфатів мав би аналогію з Tschermak'овим уявленням о конституції цеолітів, з тою різницею, що природа побічних ядер у фосфатів може бути ще більш різноманітна ніж побічних ядер кремньової кислоти у цеолітів. В утворенні побічних ядер може брати участь не лишень алюміній (або тривалентне залізо), але теж і елементи двохвалентні в формі різних радикалів. В цілій структурі молекула відіграє важну роль теж і вода, що допомагає удержанню рівноваги цілої системи. Таку ж роль приписує K. Schenmann (Verh. d. Sächsischen Akad. d. Wiss. 1921) воді в цеолітах; він називав її Bauelement'ом в структурі цеолітової молекули. Зміна кількості води або порушення зв'язку між поодинокими ядрами веде до порушення рівноваги цілої молекулярної структури, а це посліднє має за наслідок зміну оптичних властивостей в першу чергу. Колиж візьмемо в увагу непостійність обсягу води в гелях та часто слабкий зв'язок між поодинокими ядрами, буде цілком зрозуміла лабільність багатьох фосфатів.

При певному відношенні поодиноких складників, присутних в формі досить сталих радикалів чи угруповань, ціла молекула має стабільну рівновагу і легко може появлятися і в формі добре утворених більших кристалів. Це очевидно відноситься до тих фосфатів, де відношення поодиноких складників є просте; у них різниця між поодинокими формами залежить лишень на кількості води. Більш компліковане відношення поодиноких складників, дає і більшу різноманітність угруповань; це відноситься в першу чергу до інтермедіарних фосфатів, у котрих ніколи не спостерігається стабільність властивостей ні фізичних, ні навіть і хемічних. Що торкається відношення між фосфатами простими та комплексними, то можна вважати, що певна (незначна) кількість двохвалентних елементів ще легко утримується в молекулярній структурі простого фосфату алюмінія, без порушення стабільности рівноваги даної системи. Більша кількість двохвалентних елементів вже загрожує стабільність рівноваги даної системи; такі фосфати мають вже лабільні властивости та зустрічаються переважно в формі аморфній чи криптокристалічної. Ще більша кількість елементів двохвалентних веде до утворення рівноважної системи двохвалентних і тривалентних елементів, себ-то до утворення комплексних фосфатів. Як приклад взаємовідношення між фосфатами простими та комплексними можна привести групу тут bliще дослідженого вавелліту. Вавелліт є стабільно рівноважна система тривалентного фосфату. Черновицький вавелліт має таку кількість двохвалентних елементів, яка ще добре приймається рівноважною системою нормального вавелліту. Планеріт і церулеолактит (після Leitmeier'a оба ідентичні) мають вже таку кількість двохвалентних елементів, що порушує стабільність рівноважної системи вавелліту. Вони уявляють з себе перехід до рівноважної системи комплексного фосфату — каллаїту.

Листопад 1929.

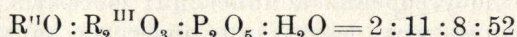
New data and observations on basic phosphates.

(Summary).

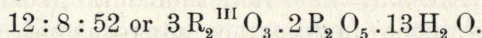
By Alexander Orlov.

The author carried out an analysis of an azure green wavellite from Černovice near Tabor in Bohemia. The analysis has shown that, besides of small amounts of copper and chromium, the specimen contained a significantly considerable quantity of divalent elements. The course of dehydration of wavellite was followed in detail the change of physical properties being observed simultaneously. These experiments demonstrated the presence of 1.59% of hygroscopic water, was not taken into account when evaluating the formula of the mineral.

Bearing in mind some characteristic relations existing in the chemical composition of basic phosphates, the author considers that in the case investigated the divalent elements essentially contribute to the constitution of the mineral. The evaluation of analysis data demonstrated the following ratios of oxides

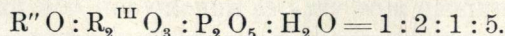


Since the divalent atoms can be regarded as equivalent to the group $Al(OH)''$ — i. e. in the results of analysis the group $2R''O$ corresponds to Al_2O_3 — the ratio adduced above can be written:



Thus, the last formula exactly corresponds to the normal composition of wavellite. In other words, the divalent elements present in wavellite from Černovice fit very well in the normal formula of wavellite, compensating, thus, the insufficient amount of aluminium.

The azure green wavellite is accompanied by the earth-like phosphates of yellow and brownish-yellow colour. They possess variable optical properties and there could not be found the individualised mineral formations, which could be identified with any known phosphate. Here we have probably a mixture of a series of labile basic phosphates. The evaluation of a complete quantitative analysis of these phosphates has given the following ratios of oxides:



Further detailed study of these yellow earth-like phosphates as well as of a series of other basic phosphates, which were in the collection of Charles' University in Prague, allows to make the general conclusion that the great majority of minerals in the group of basic phosphates form the specimens having extremely labile chemical and phy-

sical properties. There is a gradual transition between the simple and complex forms of the basic phosphates.

In order to explain the complicated relationship between the member of this group the author makes an assumption that basic phosphates are composed of one principal nucleus and of one or more side nuclei. The initial colloid solutions, in which basic phosphates take their origin, lend to the whole system a prominent mobility and variability.

Prague. In November 1929.
