

В. В. КАРЕЛИН, РАКЕЛЬ АКОСТА ЧАВЕС,
Б. П. СОБОЛЕВ

О НАХОДКЕ ОКСОНИЕВОГО АЛУНИТА В ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТАХ СЕРНОКИСЛОТНОГО ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ЛАТЕРИТОВ КУБЫ

Для извлечения никеля и кобальта из латеритов Кубы на заводе им. команданте Педро Сото Альба (гора Моа, провинция Ориенте) используется сернокислотный процесс, заключающийся в обработке латеритовой пульпы серной кислотой в реакторах из кислотоупорного кирпича при температурах 245°C и давлении $38,7 \text{ атм}$. В результате обработки кислотой никель и кобальт из латеритов переходит в раствор, из которого они затем извлекаются осаждением в виде сульфидов. Помимо основной реакции — разложения минералов, фиксирующих никель и кобальт, в реакторах протекает несколько побочных процессов, приводящих к образованию других минералов. Эти минералы выделяются в виде нароста на стенках реакторов и внутренних коммуникаций. Эти наросты называют «кострой». Внешняя форма костры с крышки реактора представлена на рис. 1.

Цель настоящего сообщения — более детальное описание одного из очень интересных минералов, аналога алунита, в котором катион щелочно-го элемента замещен на почти равную по размеру калию оксоиевую группу $(\text{H}_3\text{O})^+$.

Результаты более 150 химических и около 100 термогравиметрических анализов костры, выполненных на дериватографе фирмы «Орион» (Венгрия), однозначно показали, что минералом, ответственным за образование наростов на стенках реакторов — костры, — является основной сульфат алюминия. Рентгенографические исследования костры, проводившиеся на дифрактометре «Норелко» фирмы Филипс, на фильтрованном медном излучении, подтвердили принадлежность основного минерала костры к структурному типу алунита — $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (рис. 2). Полное отсутствие, по данным спектрального анализа (спектрограф Q = 24, ГДР), щелочных элементов заставило прийти к единственно возможному выводу о замещении в структуре алунита иона калия на равный ему по величине и заряду ион оксония с образованием минерала гидрониевого алунита с формулой $(\text{H}_3\text{O})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Это предположение позволило хорошо объяснить наблюдающиеся на термограммах (рис. 3) два типа потери воды. Среднее отношение между весами второй потери (при 480°C) и первой (при 420°C), взятое по 30 определениям, 2,04, тогда как из теоретической формулы гидрониевого алунита

$$\frac{\text{H}_2\text{O (в форме OH}^-)}{\text{H}_2\text{O (в форме H}_3\text{O}^+)} = 2.$$

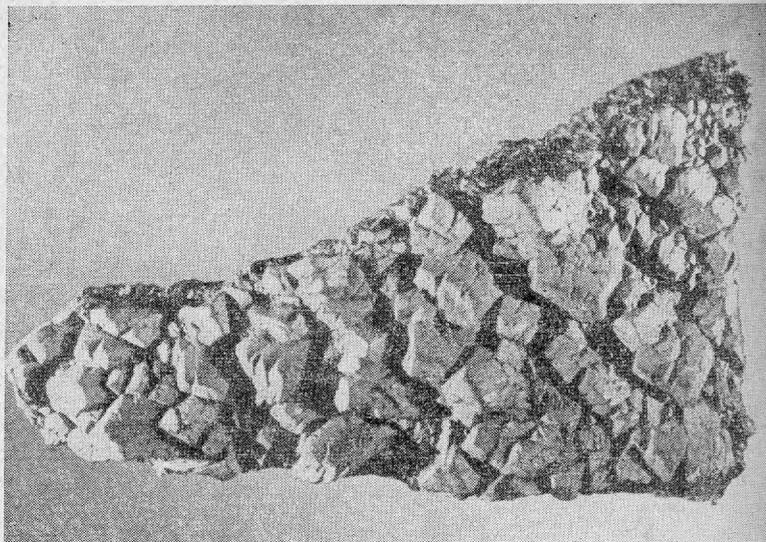


Рис. 1. Внешний вид кристаллов оксидного алунита

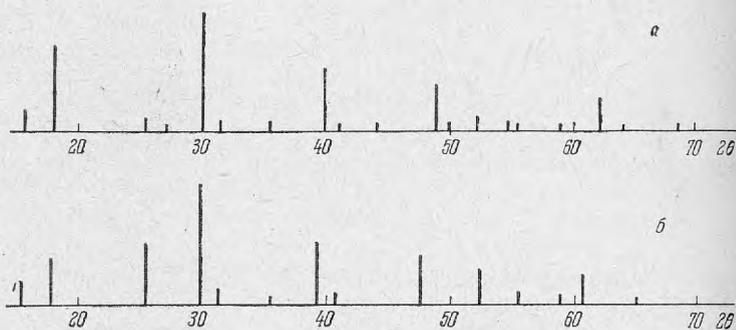


Рис. 2. Штрих-диаграммы оксидного (а) и калиевого (б) алунита

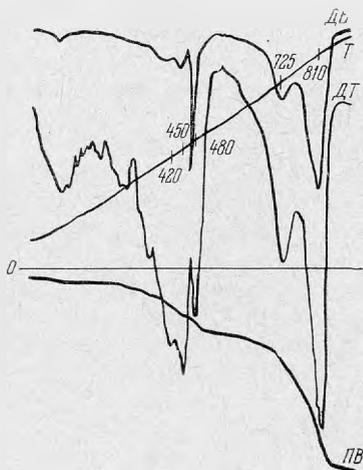
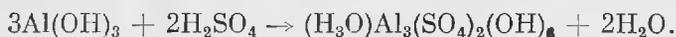


Рис. 3. Дериwатограмма оксидного алунита

Спектры поглощения в инфракрасном диапазоне (спектрограф UR = 10, ГДР) выявили полосу поглощения с частотой 1650 см^{-1} , характерную, по литературным данным, для иона оксония как в растворах, так и в кристаллическом веществе.

Таким образом, ряд независимых методов исследования подтверждает образование в сернокислотном процессе обработки латерита оксониевого алунита. Основной минерал алюминия в латеритах Кубы был выделен нами методом отмучивания и диагностирован рентгенографически и термогравиметрически как гидраргилит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$. Реакция образования оксониевого алунита может быть записана следующим образом:



Соединение состава $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ впервые было получено Н. В. Шишкиным и Е. А. Кругиус (1950); они же предложили структурную формулу $(\text{H}_3\text{O})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Однако до сих пор нет никаких физико-химических исследований свойств этого соединения и строгого доказательства присутствия в его структуре оксониевой группы.

По имеющимся у нас данным косвенных методов определения типа воды в кристаллическом веществе (ИКС-спектроскопия, термогравиметрия) ион оксония присутствует в описываемом минерале. Окончательным доказательством этого будут нейтронографические исследования кристаллов гидрониевого алунита, которые в настоящее время ведутся.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Шишкин Н. В., Кругиус Е. А. — Ж., общ. химии, 1950, 20, вып. 4.