

И. Г. ГАШЕВ, В. А. ТЕНЯКОВ

К ГЕОХИМИИ АЛЮМИНИЯ В ЗОНЕ ЭНЕРГИЧНОГО
ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТОВ
В КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ

(Представлено академиком А. В. Сидоренко 16 II 1970)

Реакция гидролитического разложения алюмосиликатов в корях выветривания является, без сомнения, самой первой и самой важной из всех реакций бокситообразовательного процесса. Именно в результате этого физико-химического акта становится принципиально возможным разделение Si и Al и остаточное концентрирование последнего (совместно с Fe и Ti) в месторождения латерит-бокситов. Поскольку сейчас становится совершенно очевидным исключительное значение для миграции Si и Al и их взаимоотношений формы нахождения этих элементов в содержащей их среде (¹), представляется весьма важным рассмотреть, в виде какого соединения и какой структуры должен появляться Al при освобождении его из решеток алюмосиликатов. Это же важно и для освещения все еще спорного вопроса о первой минеральной (структурной) форме гидроокиси алюминия, возникающей в корях выветривания латеритного типа.

В настоящей статье рассмотрены основные квантово-химические свойства ионов Al (III), механизмы возникновения его различных гидроокисных соединений в щелочных условиях гидролитического распада алюмосиликатных решеток, состав и строение образующихся комплексов.

Нейтральный атом алюминия в основном состоянии имеет электронное строение $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p$. Ионный радиус Al (III) равен 0,51 Å (по Аренсу). Потенциалы ионизации в порядке отрыва электронов возрастают с 5,94 эв для 1-го электрона до 28,8 эв для 3-го. Для отрыва 4-го электрона требуется энергия в 2,5 раза большая, чем для трех первых вместе взятых. Таким образом, типичная степень окисления алюминия равна 3+. Среди основных квантово-химических характеристик алюминия надо указать на его значительное сродство к электрону, равное 0,6 эв (²). Для сравнения отметим, что сродство к электрону у кремния равно 1,63 эв. Значение электроотрицательности по Полингу равно 1,5 (у Si 1,8). Больший, чем у Si, размер иона и меньший заряд заметно отличают Al (III) от Si (IV) по величине плотности поверхностного заряда. Тем не менее, заряд Al (III) не полностью экранируется электронными уровнями. Приведенные характеристики Al во многом предопределяют особенности его поведения в химических реакциях и свойства его растворов.

Характерная для Al валентность 3+ не исчерпывает возможностей Al (III) вступать в химические реакции с образованием только трех связей за счет sp^2 гибридизации электронов. Несмотря на некоторую энергетическую затрудненность (различия в энергиях подуровней $3s - 3p - 3d -$), у ионов Al в возбужденном состоянии наблюдается довольно часто образование 4 и даже 6 химических связей за счет привлечения дополнительных электронов на свободные подуровни. При этом происходит sp^3 - и d^2sp^3 -гибридизация электронов и возникновение соединений типа AlF_4^- , AlF_6^{3-} , $Al(OH)_4^-$ и $Al(OH)_6^{3-}$.

Рассмотрим несколько подробнее условия возникновения указанных соединений, представляющих для понимания механизма растворения и

миграции Al несомненный интерес. Проводимый ниже анализ является общим для ионов F^- и OH^- , так как указанные ионы имеют одинаковую электронную структуру. Различия между F^- и OH^- заключаются в том, что у F^- весь положительный заряд сосредоточен в ядре, тогда как в OH^- часть его находится на периферии иона. Положительный заряд, находящийся у края иона, не действует на электрон с такой большой силой, как заряд, находящийся в центре. Это различие приводит к меньшей поляризации и большему сродству к электрону у атомов F⁽³⁾. Стремление Al к созданию стабильной конфигурации реализуется за счет отдачи трех внешних электронов. При взаимодействии с F, имеющим строение внешнего уровня s^2p^5 , валентные электроны Al достраивают его конфигурацию до s^2p^6 с образованием AlF_3 и для случая гидроксильных ионов — с образованием $Al(OH)_3$ в результате d^2sp^3 -гибридизации. При рассмотрении квантово-химических особенностей Al мы отмечали, что неполное экранирование заряда ядра обуславливает стремление ионов Al (III) образовывать дополнительные связи за счет привлечения с внешних уровней лигандов электронов. Именно в силу этих причин ионы Al проявляют склонность присоединять дополнительные ионы F^- или OH^- до устойчивой тетраэдрической или октаэдрической координации. Более того, природа полимеризации в алюминатных растворах также связана с недостаточной компенсированностью заряда ядра Al. Совершенно аналогичная ситуация возникает и в силикатных растворах.

Образование соединений с октаэдрической конфигурацией несомненно требует удовлетворительного объяснения возникающих пространственных затруднений в размещении крупных лигандов вокруг относительно небольшого иона Al. Исследования характера распределения электронных плотностей в соединениях типа AlF_3 и $Al(OH)_3$ подтвердили сильное поляризующее воздействие Al (III) на окружающие анионы, правда, не столь значительное по сравнению с Si⁽⁴⁾. Во фторидах алюминия степень деформации внешних электронных орбиталей менее значительна, чем в $Al(OH)_3$. Это заключение следует из сравнения следующих данных⁽³⁾:

Сродство к электрону	F	95,0	OH	48,0
Поляризуемость	F^-	0,96	OH^-	1,88
Радиус в кристалле, А	F^-	1,36	OH^-	1,40

Согласно известной зависимости координационного числа иона от величины отношения r_K/r_A , без учета поляризации, соединения типа AlF_6^{3-} и $Al(OH)_6^{3-}$ вообще не могут возникать. Однако хорошо известно существование криолита — Na_3AlF_6 и других гексафторидов алюминия, а также гидроксоалюминатов — $Ca_3[Al(OH)_6]_2$ и $Ba_3[Al(OH)_6]_2$ ⁽⁵⁾. Образование указанных соединений можно объяснить только с учетом интенсивной деформации электронных орбиталей ионов F^- и OH^- в направлении комплексообразователя, позволяющей преодолеть стерические ограничения при образовании октаэдрической конфигурации. Таким образом, на основании анализа квантово-химических свойств Al (III) приходим к заключению о принципиальной возможности образования ионов состава AlF_6^{3-} и $Al(OH)_6^{3-}$.

Развитие теории координационных соединений позволило высказать гипотезу о комплексном строении алюминатного иона, получившую подтверждение в ряде исследований. Согласно этой точке зрения, в щелочных растворах происходит растворение Al или его солей с образованием иона $Al(OH)_4^-$. При увеличении щелочности растворов допускается возникновение ионов $Al(OH)_5^{2-}$ и $Al(OH)_6^{3-}$. На термодинамическую целесообразность процесса присоединения дополнительного лиганда при растворении гидроксида алюминия указывал еще Г. Ремп⁽⁵⁾, так как при этом происходит образование устойчивого тетраэдрического комплекса: $Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^-$. Указание на химическое взаимодействие в щелочных растворах с образованием комплексных соединений дает исследование

электропроводности. Известно, что электропроводность растворов NaOH при добавлении Al заметно уменьшается. Вместе с тем наблюдается увеличение электропроводности растворов при добавлении щелочи. Эти опыты свидетельствуют о протекании в щелочных растворах химических реакций с образованием комплексных ионов, содержащих гидроксильные группы. Электропроводность даже самых разбавленных алюминатных растворов ниже, чем растворов NaOH, т. е. часть ионов OH^- связана в химическое соединение⁽⁶⁾.

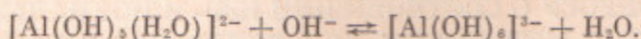
Вопрос о структуре алюминатных ионов, т. е. пространственной ориентации лигандов вокруг иона-комплексобразователя, в последние годы является предметом оживленных дискуссий. Широкое использование для изучения строения и состава алюминатного иона ряда современных методов — я.м.р. на ядрах Al^{27} , и.-к. и у.-ф. спектроскопии, раман-спектроскопии, э.д.с.-измерения активности ионов OH^- — позволило выяснить многие тонкие вопросы их природы⁽⁷⁻¹¹⁾.

По мнению подавляющего большинства исследователей, алюминатные ионы в разбавленных щелочных растворах имеют состав $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и структуру правильного тетраэдра. Однако, согласно^(12, 13), алюминатные ионы имеют состав $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, причем по⁽¹³⁾ их строение представляется в виде плоских квадратов и плоских шестичленных колец. С целью анализа описанных противоречий в трактовке экспериментальной информации, рассмотрим квантово-химические условия возникновения указанных структур.

Как известно, в любой системе наиболее выгодным будет такое распределение связей, при котором максимально не число связей, а их энергия. Поэтому в общем случае 4-ная координация будет предпочтительней, чем 6-ная. В качестве дополнительных аргументов могут быть рассмотрены концентрация лигандов и устойчивость комплекса. Рассматриваемая нами система (щелочной гидролиз алюмосиликатных минералов) характеризуется постоянным преобладанием содержания алюминия над гидроксидом, а при таких условиях могут возникать только координационно-ненасыщенные комплексы состава $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. С точки зрения взаимодействия между лигандами квадратная структура энергетически возможна лишь при значении $r_K/r_A > 0,41$ и становится выгоднее тетраэдрической конфигурации, когда внешнее притяжение лигандов преобладает над их отталкиванием. Квадратная структура выгоднее только при малой полярности связи комплексобразователь — лиганд. Для случая $\text{Al}-\text{F}$ и $\text{Al}-\text{OH}$ полярность связи очевидна, а критическое отношение r_K/r_A менее 0,41. На малую вероятность образования плоскоквадратных структур алюминатных ионов указывает характер гибридизации их электронов. Как правило, у катионов с малым зарядом для гибридизации пригодны только *s*- и *p*-орбитали. Плоский квадрат формируется за счет dsp^2 -гибридизации электронов, в то время как координация 4 для ионов достигается за счет sp^2 -гибридизации электронов. Энергетическая устойчивость ионов также зависит от величины экранирования. Коэффициент экранирования всегда меньше в случае пространственного расположения лигандов вокруг центрального иона. Таким образом, возникновение плоскоквадратных структур для ионов $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ представляется маловероятным. В качестве дополнительного аргумента в пользу высказанной точки зрения можно указать на электронографическое определение структуры ионов AlF_4^- ⁽¹⁴⁾. Авторы однозначно подтвердили тетраэдрическое расположение лигандов вокруг иона $\text{Al}(\text{III})$.

На основании проведенного анализа представляется возможным определить наиболее вероятный состав и строение алюминатных ионов в широком интервале температур, давлений и щелочности. В условиях низких температур и давлений в разбавленных щелочных растворах, отвечающих обстановке природного гидротермического разложения алюмосиликатов в породах выветривания, наиболее устойчивым должен быть тетраэдриче-

ский ион $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Однако стремление $\text{Al}(\text{III})$ к максимальной координации реализуется введением во внутреннюю сферу молекул воды, которые дополнительно стабилизируют комплексный ион. Исходя из этого, состав алюминатного иона можно представить в виде $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. При увеличении щелочности растворов молекулы воды постепенно вытесняются гидроксильными ионами с образованием координационно-насыщенного октаэдра $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$:



Касаясь условий возникновения ионов $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, необходимо отметить следующее. Изучение структуры гиббсита показало, что кристаллы $\text{Al}(\text{OH})_3$ состоят из плоских шестичленных колец $\text{Al}_6(\text{OH})_{24}^{6-}$. На этом основании было высказано предположение⁽¹²⁾ о существовании в алюминатных растворах ионов $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, как было показано выше, устойчивых только при значительной щелочности. Анализ условий синтеза гиббсита подтвердил, что образование кристаллов наблюдается в слабощелочной среде. Возникающее противоречие можно удовлетворительно объяснить, приняв, что структура гиббсита формируется в результате синтеза из тетраэдров $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ в области низкой щелочности. При этом происходит значительные пространственные перераспределения гидроксильных групп (изменение валентных углов и длины связей) и возникновение между слоями водородной связи. Процесс синтеза гиббитового мотива выражается уравнением: $6[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \rightleftharpoons [\text{Al}_6(\text{OH})_{24}]^{6-}$.

Суммируя все вышесказанное, можно прийти к следующим основным заключениям:

1. Наиболее вероятной первой формой существования алюминия при освождении его из гидrolитически разлагающихся алюмосиликатов в породах выветривания (рН 7—8) должен быть комплексный ион $\text{AlO}(\text{OH})_4^-$.

2. Указанный комплекс при увеличении щелочности поровых растворов (до рН 8,5—9,5) постепенно переходит в $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$, а в аномальных по щелочности условиях видоизменяется до $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$.

3. При нормальных (стандартных) температуре и давлении ионы $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, полимеризуясь до плоских шестичленных колец состава $[\text{Al}_6(\text{OH})_{24}]^{6-}$, дают начало формированию гиббитового мотива. Иначе говоря, есть основания считать, что первой структурной формой гидроокиси алюминия, возникающей в слабощелочной среде зоны энергичного гидролиза в коре выветривания латеритного типа, будет гиббит.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья
Москва

Поступило
16 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Бронева, Б. М. Михайлов, Литол. и полезн. ископ., № 2 (1970).
² Г. Грей, Электроны и химическая связь, М., 1967. ³ О. К. Райс, Электронное строение и химическая связь, ИЛ, 1949. ⁴ Ю. М. Голутвин, Теплоты образования и типы химической связи в неорганических кристаллах, Изд. АН СССР, 1963. ⁵ Г. Реми, Курс неорганической химии, ИЛ, 1963. ⁶ С. И. Кузнецов, В. А. Деревякин, Физическая химия производства глинозема по способу Байера, М., 1964. ⁷ D. E. O'Reilly, J. Chem. Phys., 32, 4 (1960). ⁸ C. Brosset, J. Biderman, L. J. Sillescu, Acta chem. scand., 8 (1954). ⁹ K. Jahr, J. Pernoll, Ber. Bunsenges., Phys., chem., 63, 3 (1965). ¹⁰ E. Lippincott, J. Psellos, M. Tobin, J. Chem. Phys., 20, 3 (1952). ¹¹ P. Lanaspesa, Ch. Eugaud, Bull. Soc. chim. France, 1960, 2. ¹² М. Г. Манвелян и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1957, 10, 5. ¹³ В. А. Пазухин, Сборн. тр. Моск. инст. цветн. металлов, 3, 22 (1952). ¹⁴ L. A. Carreira, V. A. Maroni et al., J. Chem. Phys., 45, 6 (1966). ¹⁵ В. П. Спиридонов, Е. В. Ерохин, ДАН, 181, № 1 (1969).