

ИЗЪ ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ ГОРНАГО ИНСТИТУТА ИМПЕРАТРИЦЫ ЕКАТЕРИНЫ II.

О химическомъ составѣ кобальтовой руды изъ Новой Каледоніи и Нижняго Тагила.

Профессора Н. С. Курнакова и ассистента Н. И. Подкопаева.

Быстрое развитіе современной металлургической техники непрерывно заставляетъ отыскивать новыя комбинаціи въ сплавахъ для удовлетворенія разнообразныхъ и постоянно повышающихся требованій со стороны потребителей. Большіе заводы западной Европы уже съ давнихъ поръ имѣютъ у себя особыя испытательныя лабораторіи для предварительной разработки различныхъ вопросовъ, которые могутъ имѣть техническое значеніе. Широко обставленныя въ матеріальномъ отношеніи и имѣя во главѣ лишь съ высокимъ научнымъ авторитетомъ, эти лабораторіи въ своихъ работахъ часто на нѣсколько лѣтъ опережаютъ текущія потребности завода и заранее обезпечиваютъ его техническій прогрессъ, безъ котораго немислима успѣшная промышленная конкуренція съ другими соперниками въ данной области.

Въ справедливости сказаннаго одному изъ насъ пришлось наглядно убѣдиться во время экспертизы металлургическаго отдѣла парижской всемірной выставки 1900 г. Представители заводовъ, давая объясненія по поводу своихъ экспонатовъ, постоянно выдвигали на первый планъ результаты *ислѣдованій, произведенныхъ заводскими лабораторіями въ періодъ 1888—1900 и. надъ различными металлургическими процессами, новыми сортами металла и т. п.* Это было, можно сказать, цѣлый рядъ лекцій и сообщеній по самымъ разнообразнымъ вопросамъ, изъ которыхъ многіе еще ожидаютъ своей очереди для пракческаго осуществленія.

Между прочимъ, инженеръ завода Крезо, излагая данныя относительно никкелевой стали, упомянулъ, что въ испытательной лабораторіи завода были произведены также детальныя изслѣдованія тѣхъ измѣненій въ свойствахъ металла, которыя вызываются замѣной никкеля его аналогомъ—кобальтомъ. На вопросъ одного изъ экспертовъ, какая же надобность заниматься изученіемъ сплавовъ такого сравнительно рѣдкаго и дорогого элемента, экспонентъ отвѣтилъ, что когда явится потребность и спросъ для такого рода продуктовъ, то металлургическая техника сумѣетъ найти себѣ подходящій источникъ для добыванія металлическаго кобальта.

Впослѣдствіи осмотръ отдѣла французскихъ колоній на выставкѣ—именно отдѣла *Новой Каледоніи*, далъ очевидныя доказательства, что представитель завода Крезо былъ совершенно правъ въ своемъ утвержденіи. Дѣйствительно, въ павильонѣ Новой Каледоніи была представлена богатѣйшая коллекція кобальтовыхъ рудъ, которая ясно показывала, что введение названнаго элемента въ металлургію стали есть лишь вопросъ времени. Страна, доставляющая современной промышленности громадныя количества никкеля, очевидно, обѣщаетъ дать техникѣ и другой родственной металлъ въ достаточномъ количествѣ.

Своеобразный видъ ново-каледонскихъ кобальтовыхъ рудъ заставилъ насъ заняться нѣсколько ближе изслѣдованіемъ ихъ химической природы. Исходнымъ матеріаломъ для этой работы послужили образцы, полученные на всемірной выставкѣ 1900 г., а также присланные въ Химическую Лабораторію Горнаго Института Анонимнымъ Обществомъ „*Le Nickel*“, благодаря любезному содѣйствію его представителя въ Парижѣ, г. Бижильона (Bigilion).

Кобальтовые залежи въ Новой Каледоніи представляютъ включенія *асболита* (асболана, землистаго кобальта) въ красныхъ желѣзистыхъ глинахъ, подчиненныхъ змѣевиковымъ образованіямъ, которыя извѣстны также своими богатыми мѣсторожденіями никкелевыхъ, хромовыхъ и др. минералов¹⁾.

Кобальтовая руда обыкновенно разсѣяна въ массѣ глины въ видѣ кусковъ или скопленій болѣе или менѣе значительной величины. Мѣсторожденія кобальта распространены по всему острову. Въ южной его части главнѣйшіе кобальтовые рудники находятся въ *Ounia*, *Brandy*, *Némény*, на полуостровѣ *Bogota*, на восточномъ берегу—въ *Canala*, *Pouenbout* (рудникъ „*Courage*“), въ *Monéo*, *Mou*, *Wagar*. Въ сѣверной части кобальтовая руда добывается въ *Goyéta*, *Gatope*, *T'ebaghî*, *Pout*, на островѣ *Yandé*, а также въ *Bélep*,—на западномъ побережьѣ.

¹⁾ См. *Pelatan*: Les richesses minérales des colonies françaises, Nouvelle Calédonie. Revue universelle des mines, (3) 50, 117 (1900).

Bernier, Produits minéralogiques, exposés par le musée de Noumea. Paris. P. Ollendorf. 1900.

Union agricole calédonienne. Notice sur la Nouvelle-Calédonie, ses richesses, son avenir. Paris. P. Ollendorf. 1900, p. 179.

Большинство этихъ рудниковъ эксплуатируется мелкими промышленниками, что, впрочемъ, не мѣшаетъ Новой Каледоніи считаться уже теперь весьма значительной, если не самой главной, міровой производительницей кобальта.

Ежегодное производство держится пока примѣрно постояннымъ—около 4.000 — 6.000 тоннъ (240.000 — 360.000 пудовъ руды). Начало обработки кобальтовыхъ рудъ во Франціи относится къ 1888 году (заводы Maletrà въ Руанѣ).

Содержаніе кобальта очень сильно мѣняется: въ наиболѣе богатыхъ натечныхъ образованияхъ, которыя мѣстные рудокопы называютъ трюффелями („truffes“), количество закиси кобальта (CoO) доходитъ до 20%; среднее же содержаніе обыкновенной руды послѣ ручной сортировки = 3,5—5,5 CoO .

Для промышленной переработки весьма важно то обстоятельство, что эти вещества свободны отъ примѣсей сѣры и мышьяка.

По своему внѣшнему виду ново-каледонскія руды очень похожи на натечныя, почковидныя формы бурыхъ желѣзняковъ, представляя буровато-черную аморфную массу со скорлуповатымъ сложеніемъ. При нагрѣваніи истертаго въ порошокъ вещества съ соляной кислотой оно растворяется, выдѣляя свободный хлоръ

Для сужденія о химической природѣ кобальтоваго минерала были произведены два сравнительныхъ анализа надъ образцами, происходящими изъ рудника „Tia Louise“. Одинъ изъ нихъ относится къ среднему составу всей массы кусковъ, для другого была тщательно отобрана подъ лупой наиболѣе чистая, однородная часть натечныхъ, скорлуповатыхъ образований.

При анализѣ былъ принятъ слѣдующій общій ходъ опредѣленія различныхъ составныхъ частей.

Навѣска воздушно-сухого вещества подвергалась прокаливанію въ фарфоровомъ тиглѣ и затѣмъ растворялась въ соляной кислотѣ (съ небольшою подмѣсью азотной кислоты). Полученное послѣ выпариванія раствора небольшое количество бѣлаго нерастворимаго остатка было отдѣлено фильтрованіемъ и взвѣшено; по пробѣ онъ оказался чистымъ кремнеземомъ. Солянокислый фильтратъ былъ усредненъ углекислымъ аммоніемъ и затѣмъ изъ него осаждена при помощи уксусно-аммонійной соли сумма окисей желѣза и алюминія, въ которой содержаніе желѣза было опредѣлено титрованіемъ хамелеономъ. Предварительныя качественныя реакціи показали въ изслѣдуемомъ веществѣ отсутствіе P_2O_5 и TiO_2 .

Фильтратъ послѣ отдѣленія суммы былъ сгущенъ на водяной банѣ, подкисленъ избыткомъ соляной кислоты и осажденъ сѣроводородомъ для удаленія небольшого количества мѣди; послѣ отцѣживанія сѣрнистаго соединенія этого металла, растворъ сгущался, нейтрализовался амміакомъ и снова осаждался сѣроводородомъ, въ присутствіи уксусной кислоты и уксуснонатріевой соля. Полученныя сѣрнистыя соединенія кобальта и

никкеля растворялись въ царской водкѣ и выпариваемъ съ сѣрной кислотой переводились въ сѣрнокислый растворъ. Къ послѣднему прибавляли избытокъ амміака и осаждали электролитически общее количество *Co* и *Ni*. Раздѣленіе кобальта отъ никкеля произведено посредствомъ двойной азотистой соли кобальта и калия въ уксуснокисломъ растворѣ; осадокъ $Co(NO_2)_2 \cdot 3KNO_2$ обрабатывался соляной и сѣрной кислотами; сѣрнокислый растворъ пересыщался амміакомъ и подвергался электролизу для осажденія металлическаго кобальта. Содержаніе никкеля находилось по разности.

Фильтратъ отъ сѣрнистыхъ соединеній кобальта и никкеля оказался содержащимъ кальцій, магній и значительное количество марганца. Отдѣленіе послѣдняго металла произведено въ видѣ сѣрнистаго марганца—осажденіемъ при помощи сѣрнистаго аммоція; осадокъ *MnS* былъ прокаленъ въ струѣ водорода въ тиглѣ Розе и взвѣшенъ. Въ оставшемся фильтратѣ кальцій и магній опредѣлялись обычнымъ путемъ—въ видѣ щавелевокислой и фосфорно-аммоніиной солей.

Общее количество воды (гигроскопической и химически связанной) найдено прокаливаніемъ навѣски минерала въ струѣ сухого воздуха въ стеклянной трубкѣ, которая была помѣщена въ печи для органическаго анализа; образовавшаяся вода улавливалась во взвѣшенной трубкѣ Шлитца съ крѣпкой сѣрной кислотой. Вычитая изъ найденнаго результата влажность, опредѣленную изъ особой навѣски сушешемъ при 105°—110°C, было получено содержаніе химически связанной воды въ испытуемомъ веществѣ. Активный кислородъ опредѣлялся въ приборѣ Бунзена дѣйствіемъ кипящей соляной кислоты на навѣску руды (до 2,0 гр.): выдѣлившійся при этомъ газообразный хлоръ пропускался въ растворъ іодистаго калия, и количество освободившагося іода находилось посредствомъ титрованія сѣрноватистонатріевой солью.

Результаты анализовъ средней пробы и отобраннаго образца сведены на слѣдующей таблицѣ ¹⁾. Числа относятся къ воздушно-сыхому состоянію вещества.

Новая Каледонія.

Рудникъ „Tia Louise“.

Средняя проба.		Отобранный образецъ.	
<i>MnO</i> 16,57	} <i>MnO</i> ₂ = 20,77%	49,93%	} <i>MnO</i> ₂ = 61,02%
Активный кислородъ. 4,20		11,09	
<i>CoO</i> 4,05	} <i>CoO</i> + <i>NiO</i> = 5,68%	8,33	} <i>CoO</i> + <i>NiO</i> =
<i>NiO</i> 1,63		2,82	
<i>H</i> ₂ <i>O</i> (общ. количество) 15,65		13,33	
Сумма . . 42,10		85,50	

¹⁾ Сообщено Императорскому Минералогическому обществу въ засѣданіи 7 января 1901 г. (См. Записки Имп. Минеролог. Общ. (2) т. 39, вып. 1).

Средняя проба.	Отобранный образец.
SiO_2 2,80	1,70
Fe_2O_3 41,20	4,39
Al_2O_3 12,52	6,28
CaO 0,30	0,32
MgO 0,21	0,24
CuO слѣды	0,17
Сумма . . . 99,13	98,69
Воды гигроскопическ. 1,69	1,68

Въ отобранномъ образцѣ отношеніе между эквивалентными количествами закиси марганца и активнаго кислорода очень близко къ единицѣ:

$$MnO : O = 1,015 = : 1.$$

Отсюда слѣдуетъ, что въ изслѣдуемомъ минералѣ марганецъ долженъ содержаться въ видѣ перекиси (MnO_2).

Сравнивая числа двухъ анализовъ, мы видимъ, что болѣе чистое, отобранное вещество характеризуется увеличенными количествами MnO_2 , $CoO + NiO$ и уменьшеніемъ въ содержаніи Fe_2O_3 , Al_2O_3 , H_2O и SiO_2 . Несомнѣнно, что перекись марганца химически связана съ закисями кобальта и никкеля, а окись желѣза и алюминія, а также кремнеземъ являются подмѣсями, количество которыхъ можетъ быть сильно понижено посредствомъ механическаго отбирания. Къ числу подмѣсей слѣдуетъ также отнести незначительный процентъ MgO и CaO . Считая $CoO + NiO$, MnO_2 и H_2O главными составными частями минерала (содержаніе ихъ въ отобранномъ веществѣ = 85,5%), составъ ново-каледонскаго асболита можетъ быть выраженъ общей формулой:



Для асболита изъ „*Tia-Louise*“ $n = 4,71$ и $m = 2,73$.

При вычисленіи коэффиціента m сдѣлана поправка на содержаніе воды въ примѣсяхъ минерала — буромъ желѣзнякѣ $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ и гиббситѣ (гидраргиллитѣ) $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, въ формѣ которыхъ находятся окиси желѣза и алюминія, не удаленныя механическимъ отбираниемъ. Гиббситъ встрѣчается вмѣстѣ съ кобальтовой рудой въ другихъ мѣсторожденіяхъ Новой Каледоніи, напримѣръ, въ рудникѣ „*Perseverances*“ (*Monéo*¹⁾).

По своему химическому составу асболитъ долженъ быть отнесенъ къ классу такъ называемыхъ *манганитовъ*, т. е. солеобразныхъ производныхъ перекиси марганца MnO_2 , какъ кислоты. Благодаря работамъ Горже²⁾, Рислера³⁾, Руссо⁴⁾, Дюфо⁵⁾, мы знаемъ въ настоящее время цѣлый рядъ подобныхъ соединений:

¹⁾ *Bernier*, Produits minéralogiques, exposés par le Musée de Nouméa, Paris, 1900, p. 11.

²⁾ *Gorgeu*, Annales de chimie et de physique, (3) 66, 153 (1862); Comptes rendus, 54, 177 (1877).

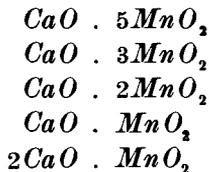
³⁾ *Risler*, Bulletin de la société chimique (2) 30, 111 (1878).

⁴⁾ *Koussseau*, Comptes rendus, 101, 168 (1885); 102, 425 (1886); 116, 1061 (1893).

⁵⁾ *Dufau*, Annales de chimie et de physique (7) 12, 274 (1897).

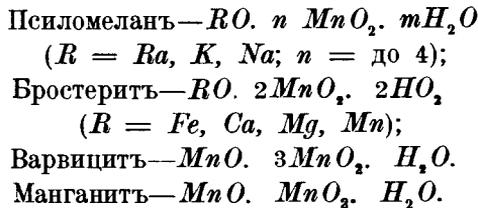
$RO. n MnO_2$, гдѣ $R = Cu, Sr, Ba, Mg, Mn$.

Для примѣра можно привести кристаллическіе манганиты кальція, полученные Рислеромъ и Руссо при нагрѣваніи извести съ перекисью марганца:



Болѣе низкая температура взаимодействія CaO съ MnO_2 благоприятствуетъ образованію *полуманганита* $CaO. 5MnO_2$; при послѣдовательномъ нагрѣваніи коэффициентъ n уменьшается и оранжевое каленіе даетъ продуктъ съ болѣе значительнымъ количествомъ основной $2CaO. MnO_2$, соответствующій ортогидрату $Mn(OH)_4$.

Водный манганитъ кальція содержится въ шламѣ, осаждающемся при процессѣ регенерации перекиси марганца изъ раствора послѣ добыванія хлора (Вельдонъ). Гидратныя формы манганитовъ барія, магнія, марганца и др. металловъ довольно распространены въ природѣ; къ нимъ слѣдуетъ отнести:



Къ этой же группѣ принадлежитъ и *асболитъ* — водный полиманганитъ кобальта и никкеля:



Какъ и слѣдуетъ ожидать, въ асболитѣ и подобныхъ ему аморфныхъ колоидальныхъ веществахъ коэффициенты n и въ особенности m не выражаются постоянными, цѣлыми числами. Составъ твердой фазы здѣсь можетъ мѣняться въ болѣе или менѣе широкихъ предѣлахъ, въ зависимости отъ условій образованія. Для наиболѣе богатыхъ кобальтомъ новокаледонскихъ асболитовъ (*truffes*, CoO до 20%), которые мы не имѣли возможности изслѣдовать, составъ отвѣчаетъ, повидимому, *диманганиту*



а нѣкоторые образцы землистаго кобальта изъ Тюрингіи, содержащіе по Раммельсбергу до 32% CoO ¹⁾, приближаются къ гидратной формѣ *мономанганита* $CoO. MnO_2. mH_2O$ (m —около 3; CoO —34,7%, H_2O —25,0%).

¹⁾ Тюрингенскій асболитъ изъ Заальфельда заключаетъ MnO —30% до 10%, CoO —20% до 32%, H_2O —20% до 23%.

Для сравненія ниже приведены анализы ново-каледонской руды, опубликованные въ статьяхъ Capelle ¹⁾ и Сораух ²⁾, появившихся послѣ нашего предварительнаго сообщенія.

	Capelle	Сораух.
<i>MnO</i>	13,65 ⁰ / ₀	38,2 ⁰ / ₀
Активный кислородъ	4,31	9,4
<i>CoO</i>	4,52	7,9
<i>NiO</i>	2,69	3,6
<i>H₂O</i> (общее количество). . . .	—	15,8
<i>SiO₂</i>	4,59	0,5
<i>Fe₂O₃</i>	14,54	3,5
<i>Al₂O₃</i>	27,55	18,8
<i>CaO</i>	1,40	1,2
<i>MgO</i>	0,95	
Потеря отъ прокаливанія	25,60	—
Сумма. . . .	99,80	98,9

Анализъ, сообщаемый Capelle, относится къ средней пробѣ руды, доставляемой въ Европу для переработки на заводахъ. Числа Сораух довольно близки къ даннымъ для отобраннаго минерала, изслѣдованнаго нами; отличие заключается главнымъ образомъ въ томъ, что анализируемое Сораух вещество содержало гораздо больше глинозема (18,8⁰/₀), чѣмъ въ нашемъ образцѣ изъ „*Tia-Lowies*“ (6,28⁰/₀).

Желая сравнить ново-каледонскій асболитъ съ родственными ему другими минералами, нами были пересмотрѣны соответствующіе образцы изъ главной коллекціи Музеума Горнаго Института. Между ними оказалось небольшое количество вещества, въ видѣ разрушенной скорлуповатой массы буровато-чернаго цвѣта. Образецъ былъ доставленъ въ Музеумъ П. В. Гладкимъ въ 1884 г. подъ названіемъ чернаго землистаго кобальта съ горы *Высокой въ Нижнемъ Таилѣ*. Минералъ встрѣчается тамъ въ видѣ натечковъ на магнитномъ желѣзнякѣ. Болѣе подробное изслѣдованіе показало близкое сходство этого вещества съ описаннымъ выше асболитомъ изъ Новой Каледоніи.

Для анализа были отобраны при помощи лупы наиболѣе однородныя части натечныхъ образований. Въ 100 частяхъ воздушно-сухого вещества содержится:

¹⁾ Capelle, Revue générale de Chimie pure et appliquée, t. 4. p. 270 (1901).

²⁾ Сораух, Bulletin de la société chimique de Paris (3) 29—30, p. 306 (1903).

Асболитъ изъ Нижняго Тагила.

	<i>MnO</i>	34,91 ^{0/0}	} <i>MnO</i> ₂ = 42,44 ^{0/0}
Активного кислорода	7,53	
	<i>CoO</i>	4,33	
	<i>NiO</i>	0,61	} <i>CoO</i> + <i>NiO</i> = 4,96 ^{0/0}
<i>H</i> ₂ <i>O</i> (общее количество)	12,51	
	<i>SiO</i> ₂	4,00	
	<i>Fe</i> ₂ <i>O</i> ₃	22,80	
	<i>Al</i> ₂ <i>O</i> ₃	8,85	
	<i>CaO</i>	0,65	
	<i>MgO</i>	0,37	
	<i>CuO</i>	3,11	
	Сумма	99,67	
Потери отъ прокаливанія		12,50	
Воды гигроскопической		2,25	

Отношеніе между эквивалентными количествами *MnO* и активного кислорода отвѣчаетъ и здѣсь очень близко перекиси марганца:

$$MnO : O = 1,04 : 1.$$

По содержанію важнѣйшихъ составныхъ частей это вещество занимаетъ промежуточное положеніе между средней пробой и отобраннѣмъ образцомъ изъ „*Tia-Louise*“. Увеличенныя количества *Fe*₂*O*₃ и *Al*₂*O*₃ показываютъ, что для уральскаго минерала удаленіе примѣсей посредствомъ механической отборки могло быть выполнено менѣ совершеннымъ образомъ. Принимая во вниманіе указаннаго ранѣ поправки въ содержаніи воды, составъ асболита изъ Нижняго Тагила выражается формулой:



Вѣроятно, что при болѣе тщательномъ отдѣленіи бураго желѣзняка, коэффициентъ при *MnO*₂ понизится. Если принять во вниманіе различіе въ условіяхъ нахождения и образованія, то большое сходство состава двухъ аморфныхъ минераловъ изъ столь удаленныхъ другъ отъ друга мѣстностей земного шара не можетъ не показаться замѣчательнымъ.

Съ изслѣдованнымъ чами асболитомъ сходенъ по химическому составу другой нижнетагильскій минераль — *рабдіонитъ* ф. Кобелля, какъ это видно изъ сличенія анализовъ:

	Рабдіонитъ.	Асболитъ съ горы Высокой.
<i>MnO</i>	7,61 ^{0/0}	34,91 ^{0/0}
<i>Mn</i> ₂ <i>O</i> ₃	13,00	—
<i>CoO</i>	5,10	4,33
<i>NiO</i>	—	0,61

	Рабдіонитъ.	Асболитъ съ горы Высокой.
H_2O . . .	13,50	12,51
SiO_2 . . .	—	4,00
Fe_2O_3 . . .	45,00	22,80
Al_2O_3 . . .	1,40	8,85
CaO . . .	—	0,65
MgO . . .	—	0,37
CuO . . .	14,00	3,11
Сумма . . .	99,61	99,67

Повидимому, рабдіонитъ представляетъ собою асболитъ нормальнаго состава. Значительное содержаніе окисловъ мѣди и желѣза зависитъ отъ присутствія механическихъ подмѣсей. Не лишено интереса то обстоятельство, что въ изслѣдованномъ ф. Кобеллемъ образцѣ глиноземъ находится въ незначительномъ количествѣ и, слѣдовательно, не можетъ принадлежать къ существеннымъ составнымъ частямъ минерала. Какъ было показано выше, къ тому же заключенію приводятъ сравнительные анализы асболита изъ Новой Каледоніи.



Дозволено цензурою. С.-Петербургъ, 22 Сентября 1903 г.

Извлечено изъ „Горнаго Журнала“ за 1903 г.

Тип. П. П. Соляева, „Стремянаа, 12.