

54  
Хими

**ХИМИЯ**  
**И ТЕХНОЛОГИЯ**  
**РЕДКИХ**  
**И РАССЕЯННЫХ**  
**ЭЛЕМЕНТОВ**

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ч А С Т Ь I

Под ред. чл.-корр. АН СССР  
К. А. Большакова

Издание 2-е, переработанное  
и дополненное

Допущено  
Министерством высшего  
и среднего специального образования СССР  
в качестве учебного пособия  
для студентов химико-технологических  
специальностей вузов

Наукова бібліотека  
ім. М. Максимовича  
КНУ  
ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



923682

н - наукова

Ц: 0



МОСКВА  
«ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1978

540  
Х37  
УДК 546 (075)

Рецензент: проф. Э. П. Бочкарев (ГИРЕДМЕТ)

**Владимир Евгеньевич Плющев, Светлана Борисовна Степина,  
Павел Ильич Федоров**

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ  
И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

**Часть I**

Под ред. *К. А. Большакова*

Редактор Н. Д. Стуковнин, Технический редактор Н. Н. Баранова, Художественный редактор Т. М. Скворцова, Корректор С. К. Марченко

T-18461 Сдано в набор 9/1-76 г. Подп. к печати 13/ X-76 г. Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Объем 23 печ. л. (Усл. п. л. 23) Уч.-изд. л. 25,85 Бум. тип. №1. Изд. № Хим-510. Тираж 7 000 экз. Цена 1 р. 06 к.  
План выпуска литературы издательства «Высшая школа» (вузы и техникумы) на 1976 г. Познция № 77. Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14, издательство «Высшая школа».

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97. Зак. 87.

923682

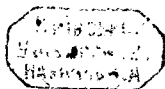
**Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч. I.**  
X 37 Под ред. *К. А. Большакова*. Учеб. пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., «Высш. школа», 1976.  
368с. с ил.

На обороте титула авт.: В. Е. Плющев, С. Б. Степина, П. И. Федоров.

Книга представляет собой учебное пособие по специальным курсам для студентов химико-технологических вузов. В первой части изложены основы химии и технологии лития, рубидия, цезия, бериллия, галлия, индия, таллия. Наибольшее внимание уделено свойствам соединений элементов, имеющих значение в технологии. В технологии каждого элемента описаны важнейшие области применения, характеристика рудного сырья и его обогащение, получение соединений из концентратов и отходов производства, современные методы разделения и очистки элементов.

Пособие составлено по материалам, опубликованным в советской и зарубежной печати по 1972 г. включительно.

X  $\frac{20502-381}{001(01)-76}$  77-76



540

© Издательство «Высшая школа», 1976 г.

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

---

Научно-технический прогресс, достигнутый за последние годы в химии, металлургии, машиностроении, радиоэлектронике, авиа- и автостроении, атомной промышленности и других современных областях, обязан в значительной степени успешному применению материалов на основе редких элементов.

Химия и технология редких и рассеянных элементов, к которым относят около 50 элементов периодической системы Д. И. Менделеева, в последние годы стала одним из наиболее крупных и важных в практическом отношении разделов современной неорганической химии и технологии. Выпуск в свет учебного пособия «Химия и технология редких и рассеянных элементов» в двух томах в 1965—1969 гг. имел в виду восполнить недостаток учебной и справочной литературы в этой области. Однако объем информации все возрастал. Авторы предприняли попытку переиздания учебного пособия, учтя высказанные рецензентами и читателями пожелания. При этом внесены следующие дополнения и изменения:

1. Главы, посвященные химии отдельных элементов, объединены с соответствующими разделами технологии в целях достижения большей цельности изложения.

2. Вновь написана глава по химии и технологии селена и теллура.

3. При изложении материала по технологии внесено дополнительное физико-химическое обоснование технологических процессов.

4. Увеличен общий объем книги за счет новых литературных и патентных данных, появившихся за последние годы в области химии и технологии переработки редкоэлементного сырья.

Материал в пособии изложен последовательно согласно расположению элементов в группах периодической системы Д. И. Менделеева. Большой объем материала вызвал необходимость расчленить книгу на три части, которые выходят в свет одновременно. В I части излагается химия и технология лития, рубидия и цезия, бериллия, галлия, индия и таллия, во II части — скандия, иттрия, лантана и лантаноидов, германия, титана, циркония и гафния, в III части — ванадия, ниобия, тантала, селена, теллура, молибдена, вольфрама, рения.

План расположения материала в книге остается тот же, что и в первом издании. Каждая глава начинается с изложения основных сведений по химии редких и рассеянных элементов и их важнейших соединений; особое внимание обращено на свойства соединений, которые находят применение в процессах выделения, разделения и очистки

редких и рассеянных элементов. Описание технологии начинается с перечисления важнейших областей применения данного элемента и его соединений, а также с экономической оценки сырья и редкоземельной продукции. Далее следует характеристика исходного сырья — минералов и руд редких элементов. Этот раздел заканчивается кратким изложением методов обогащения рудного сырья и характеристикой получаемых концентратов. При описании сырьевых источников рассеянных элементов главное внимание обращено на распределение их в продуктах и отходах от переработки руд цветных металлов, спутниками которых они являются, и приводятся сведения об их составе.

Наиболее крупный после химии раздел каждой главы — технология получения соединений редких и рассеянных элементов из рудных концентратов или отходов и полупродуктов цветной и черной металлургии. Авторы стремились осветить физико-химические основы процессов разложения исходного сырья и перевода редких элементов в раствор обработкой растворами кислот и щелочей, спеканием со щелочами, обжигом с солевыми реагентами, действием газообразного хлора и т. д. Изучение физико-химических основ этих процессов имеет большое значение для дальнейшего совершенствования технологии. Не менее важное значение в технологии имеют процессы разделения элементов и получения их соединений в чистом виде. Поэтому в книге рассматриваются процессы разделения: осаждение, кристаллизация, ионный обмен, экстракция, возгонка, конденсация и др.

Приводится ряд технологических схем получения соединений редких и рассеянных элементов по опубликованным в литературе источникам. В тех случаях, когда это возможно, дается сравнительная характеристика эффективности различных технологических процессов. Аппаратурное оформление процессов рассматривается кратко и сопровождается иллюстрациями только в том случае, когда речь идет о малоизвестной, нестандартной аппаратуре, используемой преимущественно в промышленности редких элементов. Что же касается типовой аппаратуры, то ее описание и расчеты можно найти в пособиях по процессам и аппаратам, общей химической технологии и металлургии. Кратко описываются методы получения некоторых металлов высокой степени чистоты. Более подробное рассмотрение этих вопросов может служить содержанием отдельной книги. В конце каждой главы дается библиография в виде сводки важнейшей отечественной и зарубежной литературы. Она может быть весьма полезна тем, кто начинает работать в области химии и технологии редких и рассеянных элементов и кто будет заинтересован самостоятельно продолжить изучение тех или иных ее разделов.

Второе издание, как и первое, рассчитано в первую очередь на студентов химико-технологических вузов, в которых читаются соответствующие курсы. Авторы надеются, что предлагаемая книга будет также полезна научным работникам и инженерам на производстве, которые работают в этой интереснейшей области науки — химии и технологии редких и рассеянных элементов.

Главы для второго издания написаны: в первой части В. Е. Плющевым I — II, С. Б. Степиной — III, П. И. Федоровым — IV, V; во

второй части I и II главы — З. Н. Шевцовой (химия) и И. В. Шахно (технология), П. И. Федоровым — III, С. С. Коровиным — IV; в третьей части Б. Г. Коршуновым — I, II, П. И. Федоровым — III, V, И. П. Кисляковым — IV, V.

Авторы и редактор приносят искреннюю благодарность старшему научному сотруднику кафедры Г. В. Зиминой, а также канд. хим. наук Н. С. Маловой, подготовившим второе издание книги к печати. Все критические замечания читателей будут с благодарностью приняты. Авторы постараются учесть эти замечания в дальнейшем.

Редактор — чл.-корр. АН СССР проф.  
*К. А. Большаков*

Литий (Lithium) — химический элемент главной подгруппы I группы периодической системы Д. И. Менделеева. Порядковый номер 3; атомный вес 6,939; электронная формула  $1s^2 2s^1$ ; атомный объем 13,1 см<sup>3</sup>/г-атом; атомный радиус 1,57 Å [1—3]; энергия отрыва первого электрона  $\text{Li}^\circ \rightarrow \text{Li}^+$  5,390 эВ [4], ионный радиус 0,68 Å [5, 6]. Во всех известных соединениях находится в состоянии окисления +1, что объясняется высокой энергией отрыва второго электрона  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^{2+}$ , равной 75,619 эВ [4].

Наименьший среди других щелочных элементов атомный радиус лития и соответственно наибольший первый потенциал ионизации определяют относительно меньшую его химическую активность в подгруппе. Из всех щелочных элементов только у атома лития валентному электрону предшествует устойчивая электронная оболочка типа гелия (электронная формула атома натрия уже  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ). Она оказывает большое поляризующее действие на другие ионы, атомы и молекулы, но сама весьма мало поляризуется под их влиянием. Этим можно объяснить относительно меньшую термическую устойчивость солей лития в ряду соединений щелочных металлов и отсутствие у лития достаточно устойчивых соединений с комплексными анионами. Характерно, например, что в ряду гидрокарбонатов щелочных металлов  $\text{MeHCO}_3$  не выделено лишь соединение лития; оно существует только в растворе. По той же причине наиболее прочны те комплексные соединения лития, в которых он является центральным атомом, например  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_n]^+$ .

Литий хотя и типичный щелочной элемент, тем не менее занимает среди них особое положение: по свойствам он как бы переходный к элементам главной подгруппы II группы периодической системы. В этом проявляется «сходство по диагонали», или «правило диагонали», наблюдаемое у элементов левой части первых периодов периодической системы [7]. Так, следует отметить малую растворимость карбоната, фосфата и фторида лития, характерную также для однотипных солей щелочноземельных элементов. Кроме того, литий образует типы соединений, отсутствующие у других щелочных элементов, а некоторые соединения (например, нитрид лития) по условиям образования и свойствам больше напоминают соответствующие производные магния и кальция. Подтверждением высказанной мысли является четко выра-

женная способность лития к образованию двойных и типично комплексных солей с остальными элементами своей подгруппы, сильная гигроскопичность нитрата и хлорида лития и т. д. Наибольшее сходство в силу близости ионных радиусов наблюдается у соединений лития и магния (ионный радиус  $Mg^{2+}$  0,66 Å), поэтому и разделение их представляет всегда большие трудности [8].

## ХИМИЯ ЛИТИЯ

Литий открыт в 1817 г. шведским химиком А. Арфведсоном в минерале петалите и получил название от греческого λίθος — камень. Вскоре Арфведсон обнаружил литий и в других минералах — лепидолите и сподумене, а в 1825 г. И. Берцелиус установил присутствие его в минеральных источниках Германии [9, 10]. Впервые литий получил Г. Дэви разложением его окиси электрическим током [9, 10]. В заметных количествах литий получили в 1854 г. Р. Бунзен и А. Матиссен электролизом расплавленного хлорида лития [9, 10].

Природный литий состоит из двух стабильных изотопов [11]: 7,42%  ${}^6Li$  и 92,58%  ${}^7Li$ . Резкое различие в поперечном сечении поглощения тепловых нейтронов  $\sigma$  изотопами лития:  ${}^6Li$  — 945,  ${}^7Li$  — 0,033 барн [1] при 67—71 барн в естественной смеси [2, 12] — важная для технического использования особенность лития. Получены искусственные радиоактивные изотопы [1]:  ${}^8Li$  и  ${}^9Li$  с периодом полураспада 0,841 и 0,168 с соответственно.

**Физические и химические свойства.** Компактный литий — серебристо-белый металл, быстро тускнеющий на воздухе вследствие образования темно-серой пленки, состоящей из нитрида и окиси лития. Самый легкий металл: плотность твердого 0,537 (20°)\*, расплавленного (200°) 0,509 г/см<sup>3</sup> [2, 13]. При обычной температуре кристаллизуется в кубической объемно-центрированной решетке ( $a = 3,5023$  Å при 20° [3, 14]). Если литий подвергать пластической деформации при низкой температуре (—133°), то из обычной  $\alpha$ -модификации возникает  $\beta$ -модификация с кубической гранцентрированной решеткой ( $a = 4,14$  Å при —196° [3, 12]).

Среди всех щелочных металлов литий наиболее тугоплавкий (180,5° [2, 15]) и высококипящий (1317° [2, 3]). Давление пара на воздухе относительно невелико [10] (в мм рт. ст.): 1 (745°), 10 (890°), 100 (1084°), 200 (1156°), 400 (1236°), 760 (1417°). В вакууме (остаточное давление 0,04 мм рт. ст.) испарение начинается выше 600° [10].

Литий — весьма пластичный и вязкий металл, хорошо обрабатывается прессованием и прокаткой, легко протягивается в проволоку [1], свободно режется ножом. Однако он тверже других щелочных металлов вследствие большой прочности кристаллической решетки, сформированной из атомов с меньшим радиусом: твердость по Моосу 0,6 [10]. Давление истечения при 15—20°  $1,7 \cdot 10^7$  Н/м<sup>2</sup> [10], модуль упругости

---

\* Здесь и в дальнейшем, за исключением специально отмеченных случаев, принимается шкала Цельсия.



$5 \cdot 10^9$  Н/м<sup>2</sup> [16], предел прочности при растяжении 11,8 кгс/см<sup>2</sup>, относительное удлинение 50—70% [17].

Литий стоит первым в ряду напряжений: его нормальный потенциал — 3,02 В [10] — наиболее отрицательный из всех известных, что объясняется сильной гидратацией ионов Li<sup>+</sup>, значительно превышающей таковую ионов других щелочных металлов. Среди них ион лития имеет наибольший радиус и наименьшую подвижность, поэтому выделить литий электролизом из водных растворов солей нельзя. В расплавах солей потенциал выделения лития относительно менее отрицательный по сравнению с потенциалами других щелочных металлов: —2,1 В [10]. Это соответствует характеру изменения энергии ионизации в ряду щелочных металлов и определяет возможность получения лития электролизом из расплавов.

Пары лития ярко-красные, а его летучие соединения окрашивают пламя горелки в карминово-красный цвет, что используется для качественного обнаружения элемента.

Для лития характерны почти все важнейшие реакции щелочных металлов, но протекают они менее энергично [10, 14, 18]. Реакция лития с воздухом зависит от чистоты и состояния поверхности металла, температуры и влажности воздуха. С сухим воздухом он реагирует медленно и окисляется в нем только при нагревании, тогда как натрий и калий окисляются легко, а при нагревании загораются [8]. При влажности < 80% продукты коррозии состоят в основном из нитрида Li<sub>3</sub>N; при более высокой влажности нитридообразование уступает место образованию гидроксида LiOH, которая частично карбонизируется [19]. Температура вспышки рафинированного лития 640°, технического 200° [19]. С сухим кислородом при низкой температуре не реагирует, при нагревании горит голубым пламенем, образуя окись Li<sub>2</sub>O. Образование перекисных соединений при окислении не характерно для лития, что объясняется высокой поляризующей способностью его ионов [8].

С водой реагирует, образуя LiOH. При этом выделяется водород. Реакция протекает менее энергично, чем у натрия и калия, — без плавления металла и вспышки; однако при недостаточном охлаждении он может воспламениться. Взаимодействие расплавленного лития с водой сопровождается взрывом.

Литий непосредственно соединяется с фтором, хлором и бромом, а при нагревании — с иодом, образуя соли. При нагревании взаимодействует с расплавленной серой и ее парами, двуокисью углерода, углеродом и кремнием. Расплавленный литий восстанавливает SiO<sub>2</sub> до элементарного кремния [8], оказывает корродирующее действие на ряд металлов и других материалов [20]. При нагревании (500—800°) соединяется с водородом, образуя гидрид LiH. Уже при комнатной температуре литий медленно реагирует с азотом воздуха, образуя нитрид; при 250° реакция усиливается. В токе сухого азота взаимодействие протекает быстро (при нагревании — с воспламенением) с полным переходом лития в нитрид.

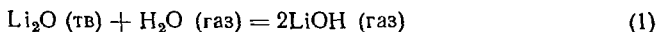
С разбавленными минеральными кислотами реагирует бурно, образуя соли и вытесняя водород. Концентрированная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> действует

на него медленно, концентрированная  $\text{HNO}_3$  быстро окисляет, вызывая расплавление и воспламенение металла вследствие большой экзотермичности реакции. В жидком аммиаке литий растворяется, образуя амид  $\text{LiNH}_2$ , окрашивающий раствор в синий цвет [7, 8, 14, 18].

Легко сплавляется почти со всеми металлами, хорошо (хотя и меньше, чем другие щелочные металлы) растворяется в ртути [14]; является компонентом многих сплавов [2, 14, 18, 21, 22]. С некоторыми металлами ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ ) образует твердые растворы, со многими металлами ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$  и др.) — интерметаллические соединения, например  $\text{LiAg}$ ,  $\text{LiHg}$ ,  $\text{LiMg}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{Zn}_3$ ,  $\text{LiAl}$ ,  $\text{LiTl}$ ,  $\text{LiSn}$ ,  $\text{LiSn}_2$ ,  $\text{LiPb}$ ,  $\text{Li}_3\text{Bi}$ . Интерметаллические соединения часто обладают большой твердостью, хрупкостью, тугоплавкостью и незначительно изменяются на воздухе [10]; некоторые из них имеют константы, характерные для полупроводников [14].

Рассматривая далее соединения лития с важнейшими элементами, автор учитывал не столько значение этих соединений для изучения химии лития, сколько роль в различных технологических процессах и в современной технике.

**Соединения с кислородом.** Окись лития  $\text{Li}_2\text{O}$  — бесцветное кристаллическое вещество с кубической гранецентрированной решеткой типа флюорита  $\text{CaF}_2$  ( $a = 4,628 \text{ \AA}$ ), построенной из четырех молекул ( $Z = 4$ ) [10, 18]. Плотность  $2,013 \text{ г/см}^3$  ( $25^\circ$ ) [10], температура плавления  $1427^\circ$  [10], кипения — около  $2600^\circ$  [10], теплота образования  $\Delta H^\circ_{298} = -142,4 \text{ ккал/моль}$  [10]. Термически устойчивое соединение [10]. Сублимация начинается выше  $1000^\circ$ . В вакууме давление пара  $\text{Li}_2\text{O}$  при  $1000^\circ$  еще незначительно, но в присутствии паров воды возрастает. Это объясняется реакцией, в которой благоприятное изменение свободной энергии определяется возрастанием энтропии с образованием второй молекулы газа\* [10]:



Легко, но менее энергично, чем окислы других щелочных элементов, соединяется с водой, образуя  $\text{LiOH}$ . Реакция сопровождается сильным разогреванием; теплота растворения  $31,3 \text{ ккал/моль}$  [24]. Поглощая  $\text{CO}_2$  из воздуха,  $\text{Li}_2\text{O}$  переходит в карбонат  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Разрушает большинство даже коррозионноустойчивых материалов, оказывает корродирующее действие на многие металлы и окислы. Ниже  $1000^\circ$  устойчивы против  $\text{Li}_2\text{O}$  только  $\text{Ni}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$ , выше  $1000^\circ$  — только сплав платины с 40% родия [10, 25]. Не восстанавливается водородом, углеродом или его окисью. Получить из  $\text{Li}_2\text{O}$  металл можно, лишь действуя алюминием, магнием, кремнием выше  $1000^\circ$  [8, 10].

Окись лития можно получить непосредственным окислением металла выше  $200^\circ$  [14]. Этим литий существенно отличается от других щелочных металлов, которые в аналогичных условиях дают перекис-

---

\* Существование гидроокиси  $\text{LiOH}$ , устойчивой в газообразном состоянии до  $2000^\circ$ , доказано экспериментально [23].

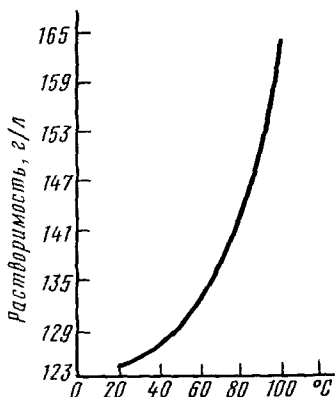
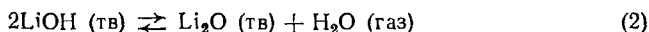


Рис. 1. Политерма растворимости LiOH в воде

ные соединения\*. Можно получить  $\text{Li}_2\text{O}$ , нагревая нитрат, гидроксид или карбонат лития в токе сухого водорода выше  $800^\circ$  [10].

Гидроксид лития LiOH — бесцветное кристаллическое вещество тетрагональной сингонии ( $a = 3,549\text{\AA}$ ,  $c = 4,334\text{\AA}$ ) [10]. Плотность при обычной температуре  $2,54\text{ г/см}^3$  [10]; температура плавления  $471,1^\circ$  [26] — выше, чем у гидроксидов других щелочных металлов; температура кипения (с разложением)  $925^\circ$  [2]; теплота образования  $\Delta H^\circ_{298} = -105,13\text{ ккал/моль}$  теплота плавления —  $2,48\text{ ккал/моль}$  [10]. По основным свойствам LiOH является переходной к гидроксидам щелочноземельных элементов [18].

В термическом отношении недостаточно устойчива: при нагревании разлагается (около  $1000^\circ$  диссоциация полностью завершается):



Температурная зависимость давления пара воды (мм рт. ст.) при диссоциации LiOH [25, 27]: 2 ( $520^\circ$ ), 7 ( $550^\circ$ ), 23 ( $610^\circ$ ), 61 ( $670^\circ$ ), 121 ( $724^\circ$ ), 197 ( $765^\circ$ ); 322 ( $812^\circ$ ), 415 ( $846^\circ$ ), 544 ( $883^\circ$ ), 651 ( $903^\circ$ ), 760 ( $924^\circ$ ). Склонность к разложению при нагревании выражена более резко, чем у NaOH и KOH, но менее, чем у гидроксидов щелочноземельных элементов. Значительно менее гигроскопична, чем NaOH и KOH. На воздухе сильно карбонизируется, образуя  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Для LiOH характерна невысокая сравнительно с гидроксидом других щелочных металлов растворимость в воде: примерно в пять раз (по массе) меньше, чем у NaOH и KOH. Но она примерно в 100 раз более растворима, чем  $\text{Ca(OH)}_2$ , и почти в четыре раза более, чем  $\text{Ba(OH)}_2$  [10]. Растворимость LiOH в воде (в моль/л): 5,3 ( $15^\circ$ ) и 5,4 ( $30^\circ$ ), соответственно NaOH 26,4 и 29,8, у KOH 19,1 и 22,6 [10]. Теплота растворения LiOH  $4,55\text{ ккал/моль}$  [10]. Температурная зависимость растворимости в воде видна на рис. 1 [10]: крайние значения растворимости 12,7 и 17,5 г в 100 г воды [28] отвечают 20 и  $100^\circ$ .

Зависимость плотности раствора LiOH от концентрации характеризуется следующими данными [10]:

LiOH, вес. % . . . . .	1	2	4	6	8	10
Плотность, $\text{г/см}^3$ . . . . .	1,010	1,021	1,044	1,065	1,086	1,107

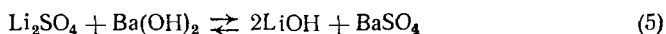
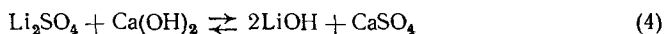
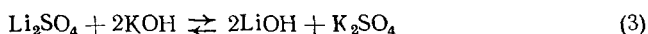
\* Одновременно с  $\text{Li}_2\text{O}$  может также образоваться некоторое количество перекиси лития  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , но ее термическая устойчивость в отличие от перекисей других щелочных металлов невелика: при  $195^\circ$  она полностью разлагается на  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  [10].

Из водных растворов кристаллизуется в виде моногидрата  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Это бесцветные кристаллы моноклинной сингонии [14]. Плотность  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  при обычной температуре  $1,51 \text{ г/см}^3$  [10], теплота образования  $\Delta H^\circ_{298} = -188,93 \text{ ккал/моль}$  [10]. Обезвоживается  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  лишь выше  $600^\circ$ , но в вакууме или атмосфере водорода — при  $400\text{--}450^\circ$  [10]. Растворимость  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  при  $10^\circ$   $22,3 \text{ г}$ , при  $80^\circ$   $26,8 \text{ г}$  в  $100 \text{ г}$  воды [14]; теплота растворения —  $0,87 \text{ ккал/моль}$  [10]. В спирте  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  растворяется мало [14].

Гидроокись лития и ее концентрированные растворы уже при обычной температуре разрушают стекло и фарфор [26], что делает необходимым парафинирование тары. В расплавленном состоянии  $\text{LiOH}$  можно получить только в никелевых или серебряных сосудах, так как она окисляет [10, 29] многие металлы (железо, платину и др.), сплавы (монель-металл разрушается даже в восстановительной атмосфере) и другие материалы. Золото вполне устойчиво к действию расплавленной  $\text{LiOH}$  [26].

Гидроокись лития образуется при непосредственном взаимодействии лития или его окиси с водой, а также при гидролизе сульфида, нитрида, фосфидов и других соединений [10]. В практических целях  $\text{LiOH}$  можно получить несколькими методами. Рассмотрим некоторые из них.

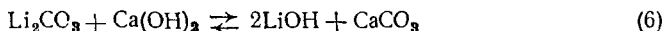
#### 1. Обмен в растворах [10, 30]



Отделение  $\text{LiOH}$  от других продуктов реакций возможно вследствие их малой растворимости в растворах  $\text{LiOH}$ , а  $\text{BaSO}_4$  и в воде. Поэтому реакция (5) практически доходит до конца, хотя ее осуществление в промышленном масштабе затруднительно по экономическим соображениям.

2. Электролиз  $\text{LiCl}$  на ртутном катоде [31]. Раствор  $\text{LiCl}$  подвергают электролизу в ванне с ртутным катодом, на котором образуется амальгама лития  $\text{HgLi}$ , интересная тем, что ее температура плавления ( $609^\circ$ ) намного выше температуры плавления ее компонентов. Разлагают амальгаму водой, получают раствор  $\text{LiOH}$ .

#### 3. Обменное разложение гашеной известью в растворе [10, 30]



Равновесие реакции сдвинуто в правую сторону [10], что очень важно для достижения высокого выхода  $\text{LiOH}$ . Метод имеет промышленное значение и далее будет рассмотрен подробно.

**Соли кислородсодержащих кислот.** Сульфат лития  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  — бесцветное кристаллическое вещество, существующее в трех модификациях: моноклинная  $\alpha$ -модификация ( $a = 8,44$ ,  $b = 4,95$ ,  $c = 8,24 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107^\circ 54'$  [10]) устойчива при обычной температуре; около  $500^\circ$  переходит в гексагональную  $\beta$ -модификацию, которая при  $575\text{--}578^\circ$  превращается в кубическую  $\gamma$ -модификацию, существующую вплоть

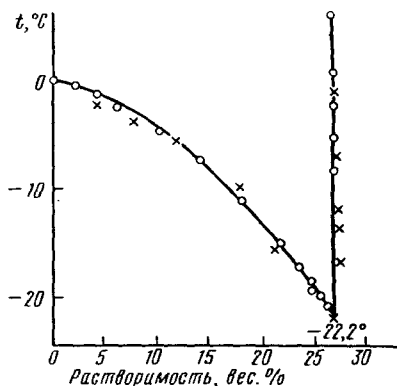


Рис. 2. Политерма растворимости  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  в воде

Температура, °C . . . . .	-20	0	20	40	60	80	100
Растворимость $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , вес. % . . . . .	18,4	26,2	25,7	24,5	24,0	23,1	22,8

В равновесии с насыщенным раствором  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  в широком интервале температур находится его моногидрат  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . На рис. 2 представлена политерма растворимости  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  в воде\*, построенная по литературным данным [10, 34]. В органических жидкостях  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  не растворяется [10, 14]. Сульфат лития образует двойные и типично комплексные соли с сульфатами других щелочных металлов [10, 35—37].

В отличие от сульфатов других щелочных металлов  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  не образует в обычных температурных условиях соединений типа квасцов  $\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Литиевые алюмоквасцы существуют лишь ниже  $-2^\circ$  в узкой области системы  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$  [10].

Сульфат лития может быть получен при взаимодействии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с литием,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$ . Но обычно его получают по реакции между  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После упаривания раствора выделяется  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в виде тонких моноклинных табличек; прокаливание  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  примерно при  $500^\circ$  приводит к получению мелких призматических кристаллов безводной соли [10, 18].

Нитрат лития  $\text{LiNO}_3$  — бесцветное прозрачное кристаллическое вещество гексагональной сингонии ( $a = 4,674$ ,  $c = 15,199 \text{ \AA}$ ), плотность  $2,36 \text{ г/см}^3$  ( $20^\circ$ ) [18], температура плавления  $254^\circ$  [10], теплота образования  $\Delta N_{298}^\circ = -115,28 \text{ ккал/моль}$  [10], теплота плавления

до температуры плавления [18]. Плотность  $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$  при обычной температуре  $2,22 \text{ г/см}^3$  [32], т. пл.  $859^\circ$ , теплота образования  $\Delta H_{298}^\circ = -342,8 \text{ ккал/моль}$ , теплота плавления  $3,0 \text{ ккал/моль}$  [10]. В термическом отношении сульфат лития более устойчив, чем другие его растворимые соли, но менее, чем сульфаты остальных щелочных элементов: подобно им восстанавливается до сульфида  $\text{Li}_2\text{S}$  водородом при  $620\text{—}700^\circ$  и аммиаком при  $720\text{—}800^\circ$  [33].

Сульфат лития характеризуется высокой растворимостью в воде. Выше  $0^\circ$  имеет отрицательный температурный коэффициент растворимости [10]:

\* Растворимость  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  в воде при комнатной температуре значительно выше [7] растворимости  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; лишь около  $100^\circ$  они сближаются. Это обстоятельство имеет важное практическое значение для выделения  $\text{K}_2\text{SO}_4$  из растворов обоих сульфатов, получаемых при переработке литийсодержащего сырья (см. далее).

ния 3,1 ккал/моль [10]. При 600° LiNO<sub>3</sub> начинает разлагаться, выделяя кислород и окислы азота [27].

Нитрат лития весьма гигроскопичен, обладает высокой растворимостью в воде, легко образует пересыщенные растворы; растворимость резко увеличивается с повышением температуры [38]:

Температура, °С . . . . .	10,5	22,1	29,9	50,5	80	100
Растворимость LiNO <sub>3</sub> , вес. % . . . . .	61,0	75,0	130,0	158,5	204	234

Теплота растворения LiNO<sub>3</sub> 0,35 ккал/моль [10]. В водном растворе сильно диссоциирован: степень его диссоциации в 0,1 М растворе 84%, в 0,001М растворе 97,5% [10]. По наиболее достоверным данным [10, 39] в системе LiNO<sub>3</sub> — H<sub>2</sub>O кристаллизуются только LiNO<sub>3</sub> и его кристаллогидрат LiNO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. Политерма растворимости LiNO<sub>3</sub> в воде (рис. 3) состоит из трех ветвей кристаллизации: льда, LiNO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O и LiNO<sub>3</sub> [10]. Нитрат лития растворяется во многих органических растворителях (этиловый спирт, ацетон, пиридин и др.) и в жидком аммиаке [14].

Нитрат лития получают взаимодействием LiOH или Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с разбавленной HNO<sub>3</sub>, последующим глубоким упариванием раствора и нагреванием остатка в вакууме до 200° [18].

Фосфат лития Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> — бесцветное кристаллическое вещество ромбической сингонии. Плотность при обычной температуре 2,41 г/см<sup>3</sup> [10]. Термически устойчив: не плавится и не разлагается до температуры красного каления [10]; температура плавления 837° [14].

Ортофосфат лития — одна из наименее растворимых солей лития. В 100 г воды растворяется 0,022 г при 0°С [7], 0,034 г при 18° [14]\*. В присутствии аммиака растворимость Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в воде уменьшается, а в присутствии аммонийных солей (например, NH<sub>4</sub>Cl) увеличивается, возможно, вследствие процессов комплексообразования в растворе [10, 14]. Легко разлагается Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> сильными кислотами, труднее — уксусной [8]. Из водных растворов при обычной температуре осаждается дигидрат ортофосфата лития Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, который после длительного высушивания при 60° переходит в полугидрат Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O, а выше 120° становится безводной солью [10].

Ортофосфат лития образует ряд двойных солей с фосфатами щелочных металлов и аммония, обычно более растворимых, чем Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [10].

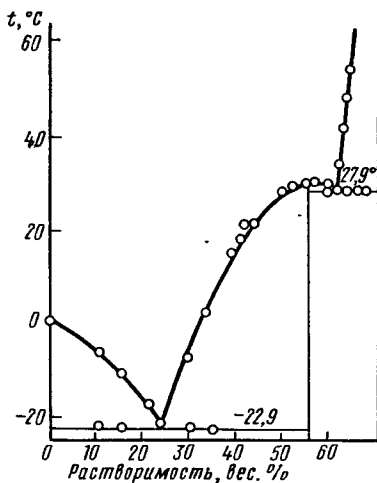
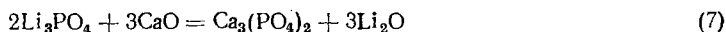


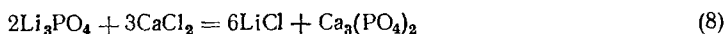
Рис. 3. Политерма растворимости LiNO<sub>3</sub> в воде

\* Растворимость Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в 100 г воды 10,5 г при 15°, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 193,1 г при 25° [7].

Незначительная растворимость  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  в воде неоднократно использовалась в аналитической химии для отделения лития от других щелочных металлов и его количественного определения [7, 14, 40]. В ряде технологических схем рекомендовано применять осаждение  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  для доизвлечения лития из различных маточных растворов (содержащих также натрий и калий), остающихся после первичного выделения лития из растворов его солей в виде  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Для последующего перевода  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  в растворимые соединения (поскольку самостоятельного применения  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  не имеет) предложено использовать каустификацию известью в растворе или спекание с известью [30]:

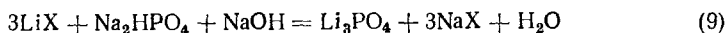


Этот процесс, заканчивающийся обработкой спека водой, в результате чего получается в растворе  $\text{LiOH}$ , относительно более эффективен, чем каустификация. Однако лучшие результаты дает реакция



протекающая в расплаве при  $850^\circ$ ; переход лития в  $\text{LiCl}$  около 80% [41].

Получают  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , действуя на растворы солей лития фосфатом калия или (чаще) натрия. Возможно также осаждение с помощью гидрорфосфата  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в слабощелочном растворе [8]:



Прибавлять  $\text{NaOH}$  обязательно, иначе образуется растворимый дигидрофосфат  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ , что вызывает потери лития в растворе.

Карбонат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  — бесцветное мелкокристаллическое вещество, призматические кристаллы которого принадлежат к моноклинной сингонии ( $a = 8,39$ ,  $b = 5,00$ ,  $c = 6,21 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 114,5^\circ$  [42]); плотность  $2,11 \text{ г/см}^3$  ( $0^\circ$ ) [18], теплота образования  $\Delta H_{298}^\circ = -290,54 \text{ ккал/моль}$  [43]. Литературные данные о температуре плавления  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  противоречивы, так как вблизи плавления (или одновременно с ним), он начинает диссоциировать (рис. 4), образуя окись лития  $\text{Li}_2\text{O}$ , которая в расплаве  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  очень агрессивна (разрушает корунд, алунд, двуокись циркония и платину). По-видимому,  $732^\circ$  — наиболее надежная температура плавления  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [10].

Диссоциация  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ускоряется в токе водорода; при  $800^\circ$  удаляется значительная часть  $\text{CO}_2$ . Еще легче протекает диссоциация  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в вакууме: при остаточном давлении 1 мм рт. ст. выделение  $\text{CO}_2$  начинается при  $600^\circ$  и заканчивается при  $850^\circ$  [25]. Диссоциация  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  протекает и в инертной атмосфере (в присутствии угля), однако необ-

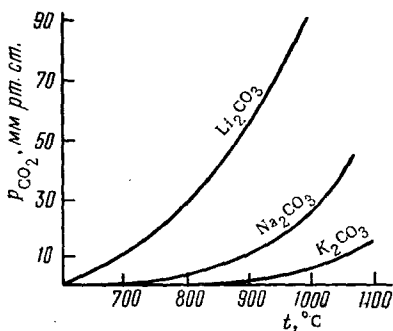
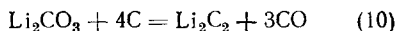


Рис. 4. Зависимость давления  $\text{CO}_2$  при диссоциации карбонатов щелочных металлов от температуры

ходимая в этом случае температура выше, чем при работе в вакууме [25]. Возможно разложение  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в присутствии угля при нагревании в обычных условиях [44, 45], так как обратимая реакция диссоциации сдвигается в необходимом направлении за счет восстановления  $\text{CO}_2$  углем. Однако в этом случае диссоциация  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  протекает слабо; например, при  $800^\circ$  степень диссоциации только 50% [10, 46]. Большой избыток угля приводит к восстановлению  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  по реакции [10]:

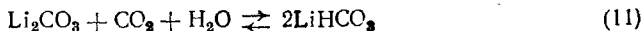


Карбонат лития по ряду свойств напоминает карбонат кальция. Растворимость  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  значительно ниже, чем растворимость карбоната любого щелочного металла. Так, при  $20^\circ$  она составляет (в г на 100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  — 1,33,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — 21,5,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  — 110,5 [38].

Растворимость в системе  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$  изучалась многими исследователями в интервале  $0$ — $370^\circ$  [10]. На рис. 5 видно, что растворимость  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в воде с повышением температуры непрерывно уменьшается, при приближении к критической температуре воды выражается лишь сотыми долями процента. По данным [47], растворимость  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  составляет (в вес. %): 1,50 ( $0^\circ$ ); 1,26 ( $25^\circ$ ); 0,99 ( $50^\circ$ ), 0,83 ( $75^\circ$ ). Кристаллогидратов  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  не образует. В водных растворах постепенно гидролизуются; при кипении\* гидролиз усиливается [10]. Добавление солей щелочных металлов (за исключением карбонатов) и солей аммония увеличивает растворимость  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в воде, что объясняется комплексообразованием [10].

Карбонаты щелочных металлов не образуют с  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ни двойных, ни типично комплексных соединений [48]. Они понижают растворимость  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (действие одноименного иона), поэтому наиболее доступные из них используются для выделения лития в виде  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (см. далее).

Если пропускать  $\text{CO}_2$  через водную суспензию  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , то карбонат лития растворяется вследствие образования более растворимого гидрокарбоната [9, 10, 49]:



$\text{LiHCO}_3$  по сравнению с гидрокарбонатами других щелочных металлов неустойчив и может существовать в растворе при температуре не выше  $90^\circ$ , если в

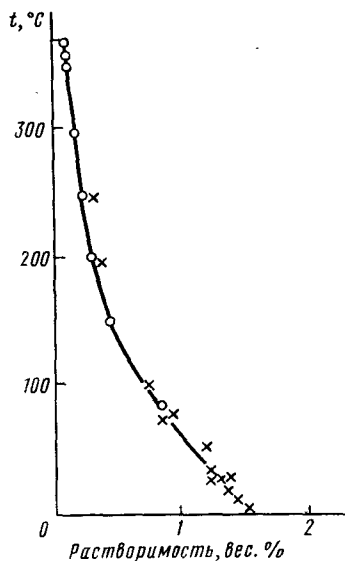


Рис. 5. Полигерма растворимости  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в воде

\* Насыщенный раствор  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (рН 11) кипит при  $102^\circ$  [10].



равновесии с ним находится  $\text{CO}_2$  [49]. В обычных условиях при нагревании растворов  $\text{LiHCO}_3$  разлагается, выделяя  $\text{Li}_2\text{CO}_3^*$ . Растворимость  $\text{LiHCO}_3$  уменьшается с повышением температуры; она составляет при атмосферном давлении (в г/л) [49]: 126,2 ( $2^\circ$ ), 75,9 ( $25^\circ$ ), 24,6 ( $90^\circ$ ). В спирте, ацетоне, этилацетате и многих других органических растворителях  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  не растворяется [10].

Чистый  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  можно получить, пропуская  $\text{CO}_2$  в раствор  $\text{LiOH}$ . Но в промышленности его получают, действуя поташом или преимущественно содой (в виде сухих солей или растворов) на растворы солей лития вблизи их температуры кипения ( $90^\circ$ ). Так как  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  растворим в растворах  $\text{LiCl}$  и  $\text{LiNO}_3$  значительно меньше, чем в растворе  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [47, 50], то наиболее полно выделить  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  можно из растворов первых двух солей. Однако обычно осаждают из технических растворов  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  [28, 51, 52], так как они непосредственно получаются после разложения рудных концентратов (см. далее).

Карбонат лития — важнейшее промышленное соединение лития, поскольку извлечение лития из исходного сырья часто заканчивается осаждением именно  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . В то же время  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  — промежуточный продукт, источник для производства другого технически важного соединения —  $\text{LiOH}$  и многочисленных солей лития.

**С и л и к а т ы л и т и я.** Известно много силикатов лития. Из них наиболее изучены моносилкаты (орто и мета).

**Ортосиликат лития**  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , или  $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ , существует в виде стеклообразной массы или прозрачных бесцветных ромбических кристаллов [10], плотность при обычной температуре  $2,33 \text{ г/см}^3$  [10], температура плавления  $1250^\circ$ , теплота плавления —  $7,4 \text{ ккал/моль}$  [10]. Не растворяется в холодной воде, но в кипящей разлагается, выделяя  $\text{SiO}_2$  [14]. Разлагается даже слабыми кислотами [10]. Получается сплавлением  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в мольном соотношении  $2 : 1$ ; при быстром охлаждении расплава получается аморфный продукт, медленное охлаждение способствует кристаллизации [10].

**Метасиликат лития**  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , или  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ , в зависимости от способа получения существует в виде бесцветного аморфного либо кристаллического вещества [10]. Плотность кристаллического  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  при обычной температуре  $2,52 \text{ г/см}^3$  [10], температура плавления  $1188^\circ$  [10], теплота образования  $\Delta H_{298}^\circ = -367,7 \text{ ккал/моль}$ , теплота плавления  $7,2 \text{ ккал/моль}$  [10]. Практически не растворяется в воде ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  — растворимые соединения), но постепенно разлагается ею. Сильные кислоты разлагают  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  с выделением  $\text{SiO}_2$ . В органических растворителях не растворяется [10]. Получается  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  сплавлением  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{SiO}_2$  [10]. Чистый  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  образуется при нагревании смесей  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  (в присутствии  $\text{LiCl}$ ) при температуре красного каления [10].

**Д и а л ю м и н а т л и т и я**  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  — белое мелкокристаллическое вещество, кристаллы которого имеют форму шестигранных чешуек или призм. Плотность при обычной температуре  $1,9—2,1 \text{ г/см}^3$  (в зависимости от состава) [53]. Из водных растворов выде-

---

\* Поэтому давно рекомендовано [10] очищать  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  от примесей через  $\text{LiHCO}_3$ .

ляется в виде  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Соединение обладает ничтожной растворимостью в воде, в связи с чем было рекомендовано для количественного определения лития [53]. Хорошо растворяется в минеральных кислотах. В процессе нагревания теряет воду, при этом разрушается структура и образуется рентгеноаморфный продукт, из которого в дальнейшем образуются моно- и пентаалюминат лития [53].

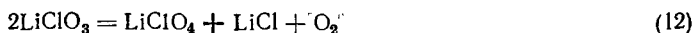
Соли кислородных кислот галогенов. Кислородсодержащие соединения лития с фтором неизвестны. Кислородсодержащие соединения лития с хлором — соли кислородных кислот хлора — во многом напоминают аналогичные соединения натрия.

*Перхлорат лития*  $\text{LiClO}_4$  — бесцветное кристаллическое вещество; плотность при обычной температуре  $2,428 \text{ г/см}^3$  [54], температура плавл.  $236^\circ$  [54], теплота образования  $\Delta H^\circ_{298} = -99,9 \text{ ккал/моль}$  [55]. Выше  $400^\circ$  начинает разлагаться на  $\text{LiCl}$  и  $\text{O}_2$  [54]. Гигроскопичен. Имеет высокую растворимость (в г на 100 г воды):  $42,7 (0^\circ)$ ,  $60,0 (25^\circ)$ ,  $150,0 (89,2^\circ)$  [38]. Из водных растворов выделяется в виде тригидрата  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , плавящегося при  $95^\circ$  [38]. При  $98-100^\circ$   $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  теряет две молекулы воды, при  $130-150^\circ$  — третью [38].

Характерна для  $\text{LiClO}_4$  высокая растворимость во многих органических растворителях [14]. В этом отношении он превосходит не только  $\text{NaClO}_4$ , но и  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  [38].

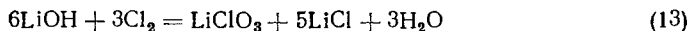
Получается при взаимодействии  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  или  $\text{Li}_2\text{O}$  с хлорной кислотой [10].

*Хлорат лития*  $\text{LiClO}_3$  — бесцветное вещество, существующее в зависимости от температуры в аморфном виде или в виде ромбических кристаллов, расплывающихся на воздухе [10]. Температура плавления  $127,6^\circ$  [38]. При  $270^\circ$   $\text{LiClO}_3$  разлагается [10]:

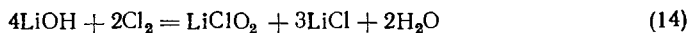


Растворимость  $\text{LiClO}_3$  исключительно высока (в г на 100 г воды):  $313,5 (18^\circ)$ ,  $500 (27^\circ)$  [38]. Известен кристаллогидрат хлората лития  $\text{LiClO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , теряющий воду при  $55^\circ$  [10]. В ацетоне растворимость мала, в этиловом спирте — значительная [38].

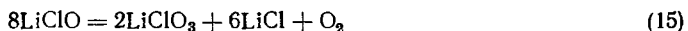
Получают  $\text{LiClO}_3$  действием хлорноватой кислоты  $\text{HClO}_3$  на  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [10] или по реакции [10]:



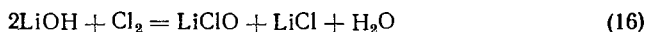
*Хлорит лития*  $\text{LiClO}_2$  — бесцветное, расплывающееся на воздухе вещество. Под действием  $\text{CO}_2$  воздуха переходит в  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Получается по обменной реакции между  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и хлоритом бария [10] или по реакции [10]:



*Гипохлорит лития*  $\text{LiClO}$  — бесцветное, весьма нестойкое вещество, легко разлагающееся при нагревании [10]:



Образуется при взаимодействии  $\text{LiOH}$  с хлором [10]:



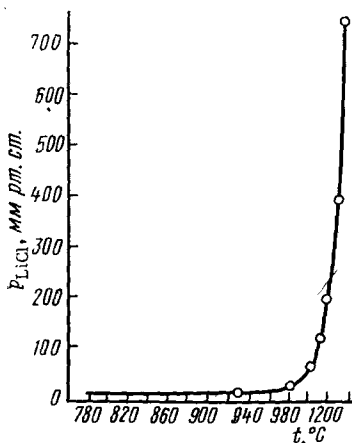


Рис. 6. Зависимость давления пара LiCl от температуры

**Фторид лития LiF** — бесцветное кристаллическое вещество с кубической гранецентрированной решеткой типа NaCl ( $a = 4,0297\text{Å}$ ;  $z = 4$  [18]). Плотность  $2,635\text{ г/см}^3$  ( $20^\circ$ ) [18]. Среди галогенидов лития LiF — наиболее тугоплавкий ( $870^\circ$  в токе HF [10]) и наиболее высококипящий ( $1681^\circ$  [56]); теплота образования  $\Delta H^\circ_{298} = -145,6\text{ ккал/моль}$  [10], теплота плавления  $-6,2\text{ ккал/моль}$  [57]. Давление пара до  $1000^\circ$  незначительно, но при  $1100\text{—}1200^\circ$  начинает испаряться с большой скоростью [58]; пары имеют щелочную реакцию [10].

Фторид лития негигроскопичен и принадлежит к малорастворимым солям лития: при  $25^\circ$  в 100 г воды растворяется 0,13 г [59]. О знаке температурного коэффициента растворимости данные противоречивы [7, 10]. Теплота растворения  $-1,04\text{ ккал/моль}$  [10]. Кристаллогидратов не образует. Растворимость в воде понижается в присутствии аммиака и особенно (даже малых количеств)  $\text{NH}_4\text{F}$  [10]. В отличие от других галогенидов лития LiF не растворяется в большинстве органических растворителей [10].

Образует двойные соли с фторидами многих элементов [35, 36].

Незначительная растворимость LiF в воде использовалась [10] в аналитической химии для отделения лития от других щелочных элементов и для его количественного определения (после перевода LiF в  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ). Многократно предлагалось применять LiF и для выделения лития из производственных растворов, например из маточных растворов после первичного осаждения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Однако для перевода LiF в другое соединение, применяемое в более широких масштабах и удобное для последующего использования, необходима его специальная переработка. С этой целью рекомендовано нагревать LiF с гашеной

Из литиевых солей кислородных кислот брома известны бромат, бромит и гипобромит [10].

**Бромат лития  $\text{LiBrO}_3$**  — бесцветное вещество, имеет вид иглообразных кристаллов, расплывающихся на воздухе. Растворимость при  $25^\circ$   $60,4\text{ вес. \%}$  [14]. Получается по реакции между  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и бромноватой кислотой; из водных растворов кристаллизуется в виде  $\text{LiBrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [10].

**Бромит лития  $\text{LiBrO}_2$**  и гипобромит лития LiBrO по свойствам и условиям образования близки соответственно  $\text{LiClO}_2$  и LiClO [9].

Из литиевых солей кислородных кислот вода известны периодат  $\text{LiIO}_4$  и иодат  $\text{LiIO}_3$ . Они изучены мало.

**Соединения с галогенами.** Литий образует по одному простейшему соединению с каждым из галогенов.

известью или спекать с негашеной известью и затем обрабатывать спек водой; в обоих случаях получается LiOH [18, 30].

Для получения LiF можно использовать реакцию между  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и плавиковой кислотой. Менее чистый LiF получается по реакции осаждения его из растворов солей лития с помощью KF, NaF или  $\text{NH}_4\text{F}$  [8, 10]:



Хлорид лития LiCl — бесцветное кристаллическое вещество с кубической гранцентрированной решеткой типа NaCl ( $a = 5,1398 \text{ \AA}$  [18]). Плотность  $2,07 \text{ г/см}^3$  ( $20^\circ$ ) [27], т. пл.  $614^\circ$  [10], температура кип.  $1380^\circ$  [10], теплота образования  $\Delta H^\circ_{298} = -97,70$  ккал/моль [10], теплота плавления  $-3,2$  ккал/моль [10]. На рис. 6 [7] показано давление пара LiCl в зависимости от температуры. В условиях, когда на воздухе LiCl еще заметно не возгоняется ( $800^\circ$ ), скорость его испарения может быть повышена, если нагревать в газобразной среде, например в токе аммиака или водяного пара [60—62].

Хлорид лития весьма гигроскопичен, распыляется на воздухе сильнее, чем  $\text{CaCl}_2$  (отличие от NaCl и KCl), и характеризуется высокой растворимостью в воде, резко увеличивающейся с повышением температуры (в отличие от KCl и особенно NaCl). Растворимость в системе LiCl —  $\text{H}_2\text{O}$  изучалась многими авторами. В интервале от 0 до  $154^\circ$  растворимость LiCl — линейная функция температуры, равна 40,85 вес. % при  $0^\circ$  и 58,46 вес. % при  $154^\circ$  [10]. В интервале  $250$ — $556^\circ$  растворимость непрерывно повышается от 62,7 до 93,5 вес. %, причем в системе совершается непрерывный переход от водных растворов к расплавам безводной соли [63]. Теплота растворения при  $20^\circ$  составляет  $-8,5$  ккал/моль [27].

В водных растворах LiCl сильно диссоциирован; например, в 0,1M растворе степень диссоциации 84,1%, а в 0,002M 97,0% [27]. Из водных растворов LiCl выделяется в виде кристаллогидратов (подобно  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ , но в отличие от NaCl и KCl), о числе которых долгие годы продолжалась научная дискуссия. Несмотря на то что некоторые разногласия в сведениях о невариантных точках системы LiCl —  $\text{H}_2\text{O}$  все еще сохраняются, следует исходить из данных наиболее подробного изучения системы LiCl —  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 7) [10]. Безводный LiCl может быть выделен выше  $94^\circ$ , а наиболее устойчив в большом диапазоне температур (в том числе и в обычных условиях) LiCl· $\text{H}_2\text{O}$ .

В отличие от NaCl и KCl хлорид лития нельзя осадить из водного раствора, пропуская газообразный HCl или прибавляя концентрированную соляную кислоту, так как сильная гидратация ионов  $\text{Li}^+$  препятствует сдвигу равновесия реакции влево:



Вследствие той же способности ионов  $\text{Li}^+$  к гидратации хлорид лития является энергичным высаливающим и дегидратирующим агентом [8].

Сухой LiCl, взаимодействуя с  $\text{NH}_3$ , образует соединения типа LiCl· $n\text{NH}_3$  ( $n$  тем больше, чем ниже температура, и изменяется от 1 до

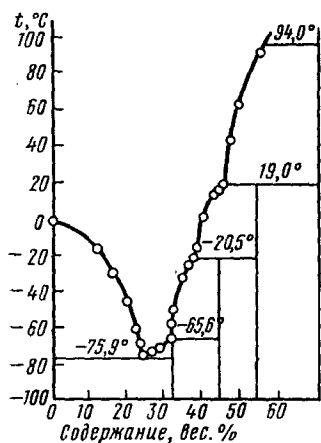


Рис. 7. Политерма растворимости LiCl в воде

В отличие от NaCl и KCl хлорид лития значительно растворяется [9, 14] во многих органических растворителях: в спиртах, в том числе в многоатомных, ацетоне, пиридине, хлороформе, сложных эфирах. Растворение в ряде соединений происходит с выделением тепла вследствие образования сольватов, например  $\text{LiCl} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{LiCl} \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и др. [64]. Наиболее полно изучена растворимость в спиртах [64, 65]. Установлено, что среди хлоридов щелочных металлов LiCl выделяется своей относительно высокой растворимостью во всех спиртах, что можно объяснить повышенной сольватацией ионов лития. Показано, что растворимость LiCl (как и других MeCl) уменьшается с повышением молекулярного веса спиртов, если сравнивать ее в рядах нормальных или изоспиртов отдельно. В то же время растворимость в нормальных спиртах ниже растворимости в соответствующих изоспиртах, что связано с большей полярностью изоспиртов по сравнению с нормальными спиртами. Высокая растворимость LiCl в органических растворителях, объяснимая также тем, что связь в молекуле LiCl не типично ионная [10], неоднократно использовалась во многих исследованиях для тонкого отделения лития от натрия и калия, а также в аналитической практике для отделения и последующего гравиметрического определения лития [14, 65].

В процессе изучения гетерогенных равновесий в водносолевых системах и прямым синтезом установлено, что LiCl образует с хлоридами многих элементов (Rb, Cs, Cu, Be, Ca, Zn, Cd, Th, U, Mn, Fe, Co, Ni, Ir, Pt и др.) двойные или типично комплексные соединения\*, большинство из которых — кристаллогидраты [36, 66].

\* Возможно получение двойных хлоридов (безводных) и в отсутствие растворителя, т. е. из расплава, что установлено при изучении ряда солевых систем [35].

4 [10]); он также поглощает газообразные амины и реагирует со многими органическими соединениями [10].

Растворы LiCl поглощают в большом количестве аммиак, что связано с образованием комплексных ионов  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_n]^+$ . Способность LiCl (также LiBr и LiI) образовывать соединения определенного состава с аммиаком, а также с метиламином, этиламином и другими напоминает подобные свойства галогенидов щелочноземельных металлов.

Отмеченные свойства LiCl и его растворов, равно как и способность обратимо поглощать пары воды при изменении температуры и влажности окружающего воздуха, определило применение LiCl для кондиционирования воздуха в общественных зданиях и производственных помещениях, где необходимо сохранять постоянную влажность [10].

Хлорид лития можно получить синтезом из элементов, по обменной реакции между  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и  $\text{BaCl}_2$  в растворе, а также хлорированием  $\text{Li}_2\text{O}$  или  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  хлором или газообразным  $\text{HCl}$  [10]. Однако в промышленном масштабе используется только реакция между  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  или  $\text{LiOH}$  и соляной кислотой (см. далее).

Бромид лития  $\text{LiBr}$  — бесцветное кристаллическое вещество с кубической гранцентрированной решеткой типа  $\text{NaCl}$  ( $a = 5,501 \text{ \AA}$  [18]). Плотность  $3,464 \text{ г/см}^3$  ( $25^\circ$ ) [10], температура плавления  $552^\circ$  [10], температура кипения  $1310^\circ$  [10], теплота образования  $\Delta H^\circ_{298} = -2,9 \text{ ккал/моль}$  [10]. Нагревание выше температуры плавления приводит к заметному разложению  $\text{LiBr}$  [10]. Расплавленный  $\text{LiBr}$  разрушает стекло, фарфор и платину [10]. Давление пара  $\text{LiBr}$  (в мм рт. ст.): 55 ( $1010^\circ$ ), 625 ( $1245^\circ$ ).

Бромид лития весьма гигроскопичен и еще более, чем  $\text{LiCl}$ , растворим в воде; растворимость резко увеличивается с повышением температуры [18]. Теплота растворения  $\text{LiBr}$  —  $11,39 \text{ ккал/моль}$  [10]. Из водных растворов он выделяется в виде кристаллогидратов, более устойчивых, чем у  $\text{LiCl}$ , вследствие чего полное обезвоживание его достигается с трудом [10]. По данным изучения системы  $\text{LiBr} - \text{H}_2\text{O}$  в интервале от  $-80$  до  $+20^\circ$  [67], в ней кристаллизуются  $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; последний кристаллогидрат существует ниже  $-49^\circ$ .

При действии на  $\text{LiBr}$  аммиака образуются соединения типа  $\text{LiBr} \cdot n\text{NH}_3$  ( $n$  изменяется от 1 до 4, увеличиваясь с понижением температуры [10]).

Бромид лития растворяется в спиртах ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ ), ацетоне, пиридине, глицерине, гликоле, сложных эфирах и многих органических кислотах [9].

Образуется при непосредственном взаимодействии элементов, хотя реакция протекает менее энергично, чем между литием и хлором. Промышленное получение основано на реакции между  $\text{LiBr}$  и бромистоводородной кислотой [28].

Иодид лития  $\text{LiI}$  — бесцветное кристаллическое вещество с кубической гранцентрированной решеткой типа  $\text{NaCl}$  ( $a = 6,012 \text{ \AA}$  [18]). Плотность  $4,06 \text{ г/см}^3$  ( $25^\circ$ ) [18], температура плавления  $450^\circ$  [18], температура кипения  $1171^\circ$  [10], теплота образования  $\Delta H^\circ_{298} = -72,5 \text{ ккал/моль}$  [10], теплота плавления  $-1,42 \text{ ккал/моль}$  [10]. Расплавленный разрушает стекло, фарфор, платину [10]. Давление пара  $\text{LiI}$  (в мм рт. ст.): 55 ( $940^\circ$ ), 255 ( $1060^\circ$ ).

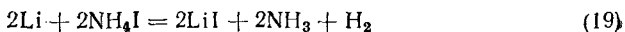
Весьма гигроскопичен, расплывается на воздухе и более других галогенидов лития растворим в воде; растворимость резко увеличивается с повышением температуры [14, 18]. Теплота растворения  $-14,8 \text{ ккал/моль}$  [10]. Из водных растворов выделяется в виде кристаллогидратов с 0,5; 1; 2 и 3 молекулами воды. Полное обезвоживание достигается с большим трудом. По данным И. В. Тананаева и сотр. [68], для этого необходимо нагревание с последующей возгонкой в вакууме ( $800-850^\circ$ , остаточное давление  $0,01 \text{ мм рт. ст.}$ ).

Под действием жидкого аммиака образуются комплексные соединения типа  $\text{LiI} \cdot n\text{NH}_3$  ( $n = 1-5; 5,5$  и  $7$ ) [10]. При взаимодействии

с расплавленным иодом образуются полииодиды  $LiI_n$  ( $n = 3-9$ ) [69].

Хорошо растворяется во многих спиртах, сложных эфирах, пиридине, анилине, гликоле и других органических растворителях [9].

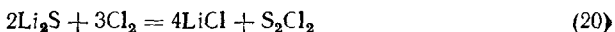
Образуется при взаимодействии  $NH_4I$  с литием в жидком аммиаке [10]:



Обычно для получения  $LiI$  используют реакцию между  $Li_2CO_3$  и иодистоводородной кислотой. Если после упаривания раствора высушить выделившийся кристаллогидрат в токе  $HI$ , а избыток иода (от разложения  $HI$ ) удалить, пропуская через расплавленную соль сухой водород, то можно получить препарат с содержанием основного вещества 99,8% [70].

**Соединения с серой.** Литий образует несколько бинарных соединений с серой — нормальный сульфид и полисульфиды.

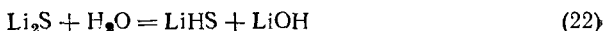
**Сульфид лития**  $Li_2S$  — зеленовато-желтое кристаллическое вещество с кубической гранецентрированной решеткой типа  $CaF_2$  ( $a = 5,708$  кХ [71]). Плотность при обычной температуре 1,63 г/см<sup>3</sup>, теплота образования  $\Delta H^\circ_{298} = -115,26$  ккал/моль [10].  $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $KClO_3$ ,  $PbO_2$  и другие окислители окисляют  $Li_2S$  при 300° до  $Li_2SO_4$  [10]. Водород не взаимодействует с  $Li_2S$  даже при высокой температуре. Энергично (воспламеняясь) реагирует с хлором при нагревании [10]:



Однотипно, но менее интенсивно протекает реакция с бромом. С иодом при 200° происходит окисление  $S^{2-}$  до элементарной серы [10]:



Сульфид лития гигроскопичен, расплывается во влажном воздухе. Растворимость в воде высокая (растворяется и в спирте). При растворении сильно гидролизует, образуя гидросульфид  $LiHS$  [10]:



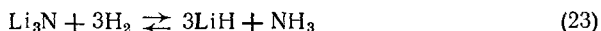
Сульфид лития может быть получен взаимодействием лития и серы выше температур их плавления [10] или действием паров серы на нагретый металл [7]. Обычный путь получения  $Li_2S$  — восстановление  $Li_2SO_4$  углеродом (или водородом) при нагревании [10]. Здесь наблюдается полная аналогия с методом получения  $Na_2S$ . Свойства обоих сульфидов также во многом сходны.

**Полисульфиды лития** — характерные для лития соединения; чтобы их получить, нужны специальные условия.

**Соединения с азотом.** Литий образует два бинарных соединения с азотом и несколько соединений, содержащих помимо азота другие неметаллы, из которых здесь будут рассмотрены только соединения, содержащие водород.

**Нитрид лития**  $Li_3N$  — кристаллическое вещество, имеющее в проходящем свете рубиновый цвет, а в отраженном — зеленовато-черный с металлическим блеском. Кристаллизуется в гексагональной сингонии ( $a = 3,658$ ,  $c = 3,882$  кХ [71]). Плотность при обычной тем-

пературе 1,38 г/см<sup>3</sup> [10], температура плавления 845° [10, 14, 18], теплота образования  $\Delta H^{\circ}_{298} = -47,5$  ккал/моль [10]. Быстро изменяется на воздухе и сохраняется в атмосфере азота. При нагревании в водороде переходит в гидрид лития LiH\*:



Подобно солеобразным нитридам магния и щелочноземельных металлов, энергично взаимодействует с водой [10]:



Расплавленный Li<sub>3</sub>N весьма агрессивен по отношению ко многим металлам (Fe, Ni, Cu, Pt и др.) и неметаллическим материалам [10]. Образует с нитридами тяжелых металлов двойные соединения определенного состава типа Li<sub>7</sub>MeN<sub>4</sub> (Me = V, Nb, Ta) [72] и Li<sub>3</sub>MeN<sub>5</sub> (Me = Cr, Mo, W) [73].

Нитрид лития образуется непосредственным взаимодействием лития с азотом во влажном воздухе при обычной температуре (одновременно с окислением металла). При этом Li<sub>3</sub>N получается примерно в три раза больше, чем окиси лития, которая постепенно переходит в LiOH и далее в Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. При повышении температуры до 250° образование Li<sub>3</sub>N ускоряется [33]. В токе сухого азота нитридообразование проходит в 10—15 раз быстрее, чем на воздухе, и доходит до конца; особенно энергично идет реакция при 450—460° [14].

Азид лития LiN<sub>3</sub> — бесцветное вещество, анизотропные блестящие игольчатые кристаллы которого часто образуют веерообразные сростки. Является солью азотистоводородной кислоты HN<sub>3</sub>. При нагревании (в отличие от NaN<sub>3</sub>, который взрывается при ударе [7]) разлагается со взрывом [10]. Весьма гигроскопичен. Растворимость в воде высокая [10]. Из водных растворов LiN<sub>3</sub> выделяется в виде LiN<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O [10].

Получается при действии аммиачного раствора NH<sub>4</sub>N<sub>3</sub> на литий [10]:



а также по реакции между LiOH и HN<sub>3</sub>.

Амид лития LiNH<sub>2</sub> — бесцветное кристаллическое вещество тетрагональной сингонии ( $a = 5,016$ ,  $c = 10,22$  Å;  $z = 8$  [74]). Плотность 1,178 г/см<sup>3</sup> (17,5°), температура плавления 373—375° (в запаянном капилляре), температура кипения 430°, теплота образования  $\Delta H^{\circ}_{298} = -43,50$  ккал/моль [18]. На воздухе медленно разлагается; при нагревании процесс протекает интенсивно, и при 450° LiNH<sub>2</sub> превращается в имид лития [10]:



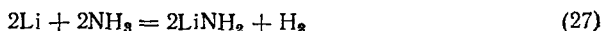
Амид лития растворяется в холодной воде (раствор имеет щелочную реакцию), в горячей воде гидролизует до LiOH и NH<sub>3</sub> [18]. В спирте

\* Промежуточными продуктами так же, как и при нагревании LiH в атмосфере азота, являются амид LiNH<sub>2</sub> и имид Li<sub>2</sub>NH лития [10].



растворяется мало, однако при нагревании растворимость увеличивается; растворение сопровождается отщеплением  $\text{NH}_3$  [10, 18, 74].

Подобно амидам других щелочных металлов,  $\text{LiNH}_2$  можно получить электролизом растворов галогенидов лития в жидком аммиаке [75] или непосредственным взаимодействием лития и жидкого аммиака [10]:



В промышленности его получают взаимодействием гидрида лития с газообразным аммиаком при  $440\text{--}460^\circ$  [28]:



И м и д л и т и я  $\text{Li}_2\text{NH}$  — бесцветное кристаллическое вещество кубической сингонии с решеткой типа  $\text{CaF}_2$  ( $a = 5,04 \text{ \AA}$  [74]). Плотность при обычной температуре  $1,48 \text{ г/см}^3$  [10], теплота образования  $\Delta H^\circ_{298} = -52,63 \text{ ккал/моль}$  [10]. Под действием солнечного света разлагается, образуя кирпично-красную смесь нитрида и амида лития [10]:



**Соединения с фосфором.** Литий образует несколько бинарных соединений с фосфором, большинство из которых, несомненно, индивидуальные соединения.

Т р и л и т и й ф о с ф и д  $\text{Li}_3\text{P}$  — красно-коричневое вещество, кристаллизующееся в гексагональной сингонии с решеткой типа  $\text{Na}_3\text{P}$  ( $a = 4,264$ ,  $c = 7,579 \text{ к\AA}$  [10]). Может быть получено нагреванием (в отсутствие воздуха или в атмосфере аргона) красного фосфора с избытком лития при  $680^\circ$  под защитным слоем  $\text{LiF}$  [10].

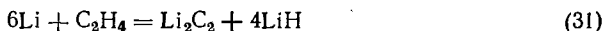
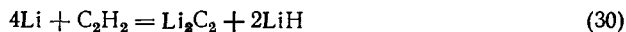
М о н о л и т и й ф о с ф и д  $\text{LiP}$  — очень чувствительное к действию влажной атмосферы вещество, ниже  $600^\circ$  распадающееся в вакууме с выделением фосфора. С металлическим литием образует  $\text{Li}_3\text{P}$  [10].

П о л у п е н т а ф о с ф и д лития  $\text{Li}_2\text{P}_5$  — красновато-коричневое вещество, термически устойчивое до  $650^\circ$ . Мгновенно реагирует с водой и влажным воздухом, образуя  $\text{LiOH}$  и  $\text{PH}_3$ . Для получения  $\text{Li}_2\text{P}_5$  литий нагревают с красным фосфором или его парами под слоем парафинового масла или расплавленного  $\text{LiCl}$  [76].

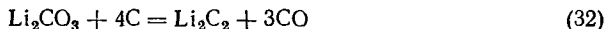
**Соединение с углеродом.** Литий образует одно бинарное соединение с углеродом — карбид лития  $\text{Li}_2\text{C}_2$ , являющийся производным ацетилена. Бесцветное хрупкое кристаллическое вещество. Плотность при обычной температуре  $1,65 \text{ г/см}^3$  [14], теплота образования  $\Delta H^\circ_{298} = -9,66 \text{ ккал/моль}$  [10]. По данным изучения системы литий — углерод [77], существует в нескольких полиморфных модификациях; температуры перехода  $410$ ,  $440$  и  $550^\circ$ .

С концентрированными кислотами реагирует медленно [10]. Вода разлагает его со взрывом, сопровождающимся сгоранием металла и выделением углерода в виде угля. Лишь при медленном воздействии водяного пара разложение протекает спокойно — выделяется ацетилен.

Карбид лития может быть получен при непосредственном взаимодействии лития и углерода в вакууме при 650—700° [78], а также при нагревании лития в токе ацетилена или этилена [10]:



Можно получить его и восстановлением  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в электропечи [10]:



**Соединения с кремнием.** Литий образует несколько бинарных соединений с кремнием [10, 79—82], однако вопрос об их числе и составе нельзя считать окончательно выясненным. Долгое время считалось [10, 14], что образуется один силицид состава  $\text{Li}_6\text{Si}_2$ .

Новыми исследованиями установлено, что литий и кремний, если их поверхности чистые, взаимодействуют при 185—200°, т. е. вблизи температуры плавления лития [81]. При этом образуется кристаллический порошок и значительно увеличивается общий объем смеси, что связано с образованием соединений или смесей состава  $\text{Li}_{4n}\text{Si}_n$  и  $\text{Li}_{2n}\text{Si}_n$  [81]. По-видимому,  $n = 1$ , и речь должна идти, как показали изучение системы  $\text{Li—Si}$  [80] и прямой синтез силицидов лития [79], об индивидуальных соединениях  $\text{Li}_4\text{Si}$  и  $\text{Li}_2\text{Si}$ .

**Соединение с водородом.** Литий образует только одно бинарное соединение с водородом — гидрид лития  $\text{LiH}$ . Бесцветное кристаллическое вещество с кубической гранцентрированной решеткой ( $a = 4,083 \text{ \AA}$ ,  $z = 4$  [83]). Плотность  $0,775 \text{ г/см}^3$  (25°) [83], теплота образования  $\Delta H^\circ_{298} = -21,34 \text{ ккал/моль}$  [84]. В отсутствие воздуха плавится при 680—597° почти без разложения [10]. Аналогично галогенидам лития имеет достаточно высокую электропроводность, поэтому может быть подвергнут электролизу в расплавленном состоянии; при этом литий выделяется на катоде, водород — на аноде [10].

Интенсивное разложение  $\text{LiH}$  начинается выше температуры плавления. Зависимость давления диссоциации от температуры (в мм рт. ст.) [85]: 0,07 (500°), 27 (680°), 760 (850°). В вакууме начинает сублимироваться при 220°, частично разлагаясь; при 450° наблюдается заметная диссоциация [10].

С водой бурно реагирует, образуя  $\text{LiOH}$  и выделяя водород\* [10]. С кислородом реагирует только при температуре красного каления, с азотом — при нагревании [10]:



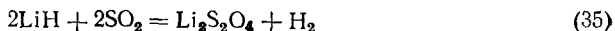
С сухим хлором при обычной температуре заметно не взаимодействует, но при температуре красного каления реакция протекает со взрывом — образуется  $\text{LiCl}$ . При длительном нагревании  $\text{LiH}$  до температуры красного каления с  $\text{C}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{P}$  и  $\text{S}$  образуются бинарные соединения [10]. Взаимодействие с жидким аммиаком при обычной темпера-

\* При разложении 1 кг  $\text{LiH}$  выделяется  $2,8 \text{ м}^3$  водорода. Это определило широкое применение  $\text{LiH}$  как легкодоступного источника простого и быстрого получения водорода [10].

туре сопровождается образованием  $\text{LiNH}_2$ . Реакция с  $\text{NH}_3$  при  $440\text{—}460^\circ$  также приводит к получению  $\text{LiNH}_2$

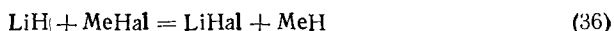


Гидрид лития — сильный восстановитель: легко восстанавливает оксиды, сульфиды, хлориды металлов. Так, уже при комнатной температуре протекает реакция [10].

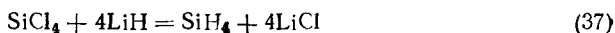


Выше  $50^\circ$  реакция завершается образованием  $\text{Li}_2\text{S}$ . Двуокись углерода восстанавливается гидридом лития до углерода [10]. При высокой температуре  $\text{LiH}$  активно взаимодействует с металлами,  $\text{SiO}_2$  и силикатами — разрушает аппаратуру из кварца, стекла и фарфора [10, 20].

Гидрид лития взаимодействует (иногда очень бурно, даже со взрывом) почти со всеми галогенидами металлов:



Реакции подобного типа могут служить основой синтеза гидридов ряда элементов, например [10]



Эти же реакции используются и для получения двойных гидридов лития, играющих важную роль в современном неорганическом и органическом синтезах [10, 18, 85, 86]. Способность образовывать двойные гидриды с рядом металлов — характерная особенность  $\text{LiH}$ . Из двойных гидридов лития наибольший практический интерес представляют его алюмогидрид и боргидрид.

Гидрид лития образуется непосредственным взаимодействием расплавленного лития с чистым водородом (присутствие примесей в исходных продуктах приводит к воспламенению или взрыву). Можно использовать и гидрирование суспензии тонкоизмельченного лития в парафине [85]. В промышленности обычно используют первый путь [28, 78]. Процесс проводят в реакционном сосуде из малоуглеродистой стали. Взаимодействие начинается при  $500^\circ$ . Оптимальная температура  $680\text{—}700^\circ$ , выход 98,5% при чистоте продукта 99,65% [28]. Промышленное использование находит и метод восстановления  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{LiOH}$  алюминем и магнием под небольшим давлением водорода [87].

## ТЕХНОЛОГИЯ ЛИТИЯ

**Важнейшие области применения.** Литий принадлежит к тем редким элементам, которые имеют исключительно важное значение для техники и ее дальнейшего прогресса. Анализ многочисленных литературных источников указывает на следующие основные области применения лития и его соединений [21, 28, 52, 87, 88—94].

1. Атомная техника: производство трития на основе изотопа  $^6\text{Li}$ ; применение изотопа  $^7\text{Li}$  совместно с другими щелочными металлами в качестве теплоносителя для охлаждения реакторов, для получения

протонов и дейтериевого водорода высокой чистоты; использование  ${}^7\text{LiH}$  в качестве замедлителя нейтронов в высокотемпературных реакторах и др.

2. Военная техника: производство консистентных смазок на основе органических производных лития; использование лития как промежуточного продукта для получения реактивного и ракетного топлива; применение  $\text{LiH}$  как портового источника водорода.

3. Силикатная промышленность: производство керамических масс, эмалей, глазури, стекла, в том числе специального назначения, и кислотоупорных покрытий с использованием неорганических соединений лития (особенно  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) и его минералов.

4. Электротехника: щелочные аккумуляторы, сухие батареи.

5. Цветная металлургия: производство двойных, тройных и других многокомпонентных сплавов цветных и редких металлов; рафинирование сплавов; применение солей лития при электролитическом получении алюминия.

6. Черная металлургия: применение лития и его сплавов для раскисления, легирования и модифицирования чугуна, стали, различных сплавов.

7. Химическая промышленность: использование лития и его соединений в реакциях Гриньяра, конденсации, ацелирования; применение в качестве катализаторов и стабилизаторов в органическом синтезе; производство фотореагентов.

8. Очистка газов, кондиционирование воздуха.

9. Сельское хозяйство: получение инсектицидов, фунгицидов, стимуляторов роста растений.

10. Прочие области применения: оптика; радиоэлектроника; легкая и пищевая промышленность; холодильная техника; УЗ-дефектоскопия; катализ; медицина.

За последние 35 лет в ряде стран возникла самостоятельная крупная литиевая промышленность, значительно увеличилась производственная мощность и расширилась номенклатура выпускаемых соединений лития и его лигатур. Помимо США (основная страна-производитель), литий и его соединения выпускают Канада, ФРГ, Англия и Франция [90]. Попадающие в печать сведения, относящиеся к производству металлического лития\* и его соединений, не могут вследствие стратегического характера продукции считаться точными как по производственным мощностям, так и по выпуску. Более надежны данные о потреблении литийсодержащих материалов. Так, годовое потребление руды и соединений лития в США и других капиталистических странах, по оценочным данным, повысилось в период 1966—1970 гг. с 9430 до 14 740 т (в пересчете на  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), причем, как и в предыдущие годы, около 70% солей лития потребляют США, хотя относительный рост потребления в Европе и особенно в Японии выше, чем в США [95].

**Сведения из геохимии и минералогии.** О геохимии лития. Литий распространен в природе достаточно широко; его кларк равен  $4 \cdot 10^{-3}$  вес. % [10, 97]. В литосфере лития  $6,5 \cdot 10^{-3}$  вес. % [98, 99].

---

\* Лишь небольшая часть добываемого лития выпускается в виде металла.

Величина кларка лития, несмотря на его заметную рассеянность в природе, выше в сравнении с такими технологически более освоенными, но встречающимися гораздо реже элементами, как Ag, Au, Hg, Sn, Pb, As, Sb и Bi.

Литий встречается в природе только в виде соединений. Типичный литофильный элемент. Входит в состав многих горных пород, преимущественно концентрируясь в кислых изверженных и осадочных породах [10]; содержится в почвах [100], каменных углях, минеральных источниках, озерах и озерных илах, подземных водах, морской воде, живых организмах и многих растениях [94, 98 100].

Характерная геохимическая особенность лития — закономерное повышение содержания в магматических породах по мере дифференциации магмы, т. е. по мере перехода от основных к кислым породам. Наибольшая концентрация лития (до  $7 \cdot 10^{-3}$  вес %) наблюдается в постмагматических образованиях гранитной магмы и главным образом на поздних стадиях пегматитового процесса [94, 98].

Наиболее крупные месторождения минералов лития известны [94] в гранитных пегматитах\* натро-литиевого типа, так как литий в природе тесно ассоциирует с натрием (в силу сходства по энергетической характеристике ионов лития и натрия), особенно в месторождениях остаточной кристаллизации [101]. Поэтому в гранитных пегматитах все важнейшие минералы лития (сподумен, лепидолит, петалит, цинвальдит, амблигонит) обычно встречаются в альбитизированных типах [10].

В меньшей степени литий концентрируется в пневматолито-гидротермальных образованиях, для которых характерна ассоциация лития и фтора с образованием ряда литиевых фторсодержащих минералов [94, 101]. Тесная связь лития с фтором на пневматолитовых этапах развития постмагматического процесса приводит к тому, что во всех пневматолитовых минералах лития (лепидолите, цинвальдите, амблигоните и др.) содержание фтора повышенное.

Все эндогенные литиевые минералы, кроме слюды, в условиях гипергенеза и гидротермальных процессов легко изменяются, вследствие чего литий выносятся водами и рассеивается. Однако вследствие адсорбции происходит некоторое концентрирование лития в глинах, верхних горизонтах почв, марганцовых окислах, глауконитах, рапе соляных озер, илах и солях [94, 101]. Этот процесс определяет образование третьего типа месторождений лития — осадочных. В них литий концентрируется преимущественно в рапе соляных озер [94].

Литий по ионному радиусу ближе не к натрию, а к магнию, железу (II), алюминию и в минералах играет роль щелочноземельного металла [94]. Поэтому изоморфизм лития с Mg, Fe (II), реже с Al (в этих случаях в природных соединениях всегда соблюдается шестерная координация) — также весьма характерная его геохимическая особенность [101]. Ею объясняется то, что литий входит в состав многих магнези-

---

\* Среднее содержание лития в минералах редкометалльных гранитных пегматитов примерно 0,45%. Около 96% его заключено в сподумене, лепидолите, монтебразите и литиофилите [101].

ально-железистых минералов (биотиты, амфиболы, турмалины)\*; известно много случаев прямого замещения магния литием, а в мусковитах (слюдах) литий может замещать и алюминий без существенного изменения их структуры [94].

**М и н е р а л ы л и т и я.** Литий обнаружен более чем в 150 минералах [94], хотя собственных минералов лития известно 28 [101]. Многие из них чрезвычайно редки и их находки единичны. Минералы лития есть на всех континентах. Их запасы в порядке убывающего значения характеризуются следующим образом [10]: С. Америка → Африка → Ю. Америка → Европа → Австралия → Азия. Известные месторождения минералов лития находятся в Канаде, США, Намибии, Южной Родезии, Мозамбике, на о. Мадагаскар, в Бразилии, Аргентине, Швеции, Испании, Португалии, ГДР, ФРГ, Франции, Австралии, Китае и СССР [10, 14, 94]. Большая часть минералов лития — силикаты и фосфаты (преобладают силикаты); лишь по одному минералу приходится на галогениды, окислы и бораты [94].

С конца прошлого столетия и до 1940 г. основными источниками получения соединений лития служили лепидолит и амблигонит (50% мировой добычи), циннвальдит (30%) и сподумен (20%). В настоящее время практическое использование находят сподумен (более 50% мировой добычи соединений лития), лепидолит (>20%), петалит (>10%), амблигонит и циннвальдит [94]. Ниже приведена характеристика промышленных минералов лития.

*Сподумен* — силикат лития и алюминия  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ , или  $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , — важнейший промышленный минерал лития как за рубежом, так и в СССР. Теоретическое содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  в нем 8,1%. В действительности чисто литиевый сподумен не существует, так как в условиях гипергенеза литий выносятся из минерала и замещается другими элементами, в результате чего в нем постоянно присутствуют натрий и в небольших количествах Mg, Ca, Fe, Sr и Mn и другие элементы [102, 103]. Поэтому фактическое содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  в сподумене в лучшем случае находится в пределах 6—7,5% [94], и его формулу правильнее писать  $(\text{Li}, \text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ , или  $(\text{Li}, \text{Na})\text{Al}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ . Сподумен кристаллизуется в моноклинной решетке; плотность кристаллов 3,13—3,20 г/см<sup>3</sup>, твердость по Моосу 6—7 [103]. В природных условиях легко изменяется, постепенно замещаясь другими минералами, и в конечном итоге может полностью перейти в глинистые минералы. Этот переход заметно отражается как на составе, так и на физических свойствах сподумена. В частности, по понижению плотности можно судить о глубине процесса его выветривания.

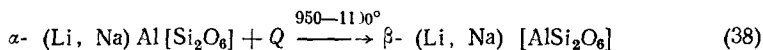
Кислоты на сподумен не действуют [10, 102]. Плавится он при 1430°, образуя прозрачное стекло [103] и окрашивая пламя в красный цвет [102]. Однако до плавления он в процессе нагревания необратимо переходит в высокотемпературную модификацию, причем переход сопровождается резким увеличением объема (расширением) кристаллов

---

\* Литий в минералах часто является спутником калия, встречается во многих полевых шпатах, лейците [63] и других минералах.

(на 24%) и, соответственно, падением плотности минерала (до 2,4), а также понижением среднего показателя преломления (с 1,66 до 1,52). Монокотропный переход природного сподумена ( $\alpha$ -модификация) в высокотемпературную форму ( $\beta$ -модификация\*) зависит от состава (месторождения) минерала и, как показали наши исследования [104—106], от ряда внешних факторов, таких, как скорость нагревания и механические примеси. Обычно монокотропный  $\alpha \rightarrow \beta$ -переход наблюдается в интервале 950—1100°.

Естественно, что глубокие изменения физических свойств сподумена при монокотропном превращении тесно связаны с изменением исходной структуры минерала. Действительно, в отличие от  $\alpha$ -сподумена  $\beta$ -сподумен имеет тетрагональную решетку [105, 106]. В настоящее время принимается, что  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение сподумена связано с переходом от силикатной структуры моноклинных пироксенов к алюмосиликатной структуре (предположительно каркасного типа) и совершается по схеме [105]

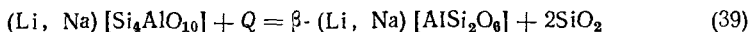


Полиморфизм сподумена — одно из важнейших свойств минерала, широко используемое (как будет показано далее) в практике обогащения сподуменных руд и в гидрометаллургии лития. Большой интерес представляет он и для изучения механизма разложения сподумена различными солевыми реагентами.

*Петалит* — алюмосиликат лития  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$  с теоретическим содержанием  $\text{Li}_2\text{O}$  4,9%. Фактическое содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  не превышает 3—4% [94], что объясняется изоморфным замещением лития на натрий. Поэтому формула  $(\text{Li, Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$  более правильно отражает состав петалита. Так как структура петалита относится к каркасному типу с трехмерной связью из тетраэдров  $[(\text{Si, Al})\text{O}_4]$ , то структурная формула петалита изображается [102] в виде  $(\text{Li, Na})[\text{Si}_4\text{AlO}_{10}]$ .

Кристаллизуется в моноклинной решетке. Плотность кристаллов 2,3—2,5 г/см<sup>3</sup> [94], твердость 6—6,5 [102]. Под влиянием гидротермальных и гипергенных процессов легко изменяется с выносом из него лития [94]. Изменения настолько сильны и обычны, что неизменные образцы минерала — редкость.

Кислоты на него не действуют. Плавится с трудом, окрашивая пламя в красный цвет [102]. Хорошо плавится в составе различных флюсов, незначительно взаимодействуя с огнеупорами. При  $680 \pm 10^\circ$  разлагается, образуя  $\beta$ -сподумен [107]:



*Лепидолит* — водный алюмосиликат из группы редких литиевых слюд  $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] (\text{F, OH})_2$ . Его можно рассматривать как обыкновенную черную слюду (биотит), в которой магний замещен литием и алюминием:  $3\text{Mg}^{2+} \rightarrow 1,5\text{Li}^+ + 1,5\text{Al}^{3+}$  [103]. Химический

\* Часто просто говорят об  $\alpha$ - или  $\beta$ -сподумене.

состав непостоянный; содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  в пределах 2—6% [94]. В виде примеси присутствуют  $\text{MgO}$  (до нескольких процентов),  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и очень ценные  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$  [103]. Кристаллизуется в моноклинной решетке; плотность кристаллов 2,8—3,3 г/см<sup>3</sup>, твердость 2,5—4,0 [10].

Кислотами разлагается только после сплавления. При плавлении (ниже 1000°) окрашивает пламя в красный цвет [103].

*Циннвальдит* — водный алюмосиликат из группы редких литиевых слюд  $\text{KLiFe}^{11}\text{Al}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] (\text{F}, \text{OH})_2$ . Является промежуточным членом непрерывного изоморфного ряда биотит — лепидолит [94]. Химический состав непостоянный; содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  в пределах 1—5% [102]. Среди многочисленных примесей следует отметить рубидий и цезий (в небольших количествах). Кристаллизуется в моноклинной решетке; плотность кристаллов 2,9—3,2 г/см<sup>3</sup>, твердость 2—3 [103].

Разлагается кислотами. Плавится при 950—1000°, окрашивая пламя в красный цвет [94, 103].

*Амблигонит* — фторсодержащий фосфат лития и алюминия, состав которого может быть выражен формулой  $\text{LiAl}[\text{PO}_4] (\text{F}, \text{OH})$ . Является крайним членом изоморфного ряда амблигонит—монтебразит  $\text{LiAl}[\text{PO}_4] (\text{OH}, \text{F})$ . Теоретическое содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  10,10%, фактическое 7—9,5% [94]. Наиболее характерная примесь (до 2%)  $\text{Na}_2\text{O}$  (натрий изоморфно замещает часть лития) [10]. Кристаллизуется в триклинной решетке; плотность кристаллов 2,98—3,15 г/см<sup>3</sup>, твердость 6 [10].

С трудом разлагается соляной кислотой [102], но полностью — серной [10]. Легко плавится, окрашивая пламя в желтовато-красный, иногда в ярко-красный цвет [102].

Наиболее крупные месторождения амблигонита известны в Испании [94, 102]. Имеется амблигонит в США, Канаде и Франции [7, 102, 103].

Минералы лития за рубежом добывают в настоящее время главным образом в США и Канаде (сподумен), Южной Родезии и Намибии (лепидолит, петалит).

Главное промышленное значение имеют месторождения гранитных пегматитов натро-литиевого типа, в которых литий связан со всеми рассмотренными минералами. Из этих пегматитов важнейшими являются сподуменовые и петалито-лепидолитовые [10, 94]. Литиевые руды гранитных пегматитов чаще всего комплексные — содержат другие полезные минералы таких элементов, как цезий (поллуцит), бериллий (берилл), ниобий и тантал (колумбит и танталит), олово (касситерит), а иногда и драгоценные камни (полихромные и розовые турмалины, воробьевит и кунцит). Так как число попутно добываемых ценных элементов может быть значительным, то даже при низком содержании каждого из них в отдельности комплексная переработка сырья месторождений гранитных пегматитов может быть вполне целесообразной [10, 107]. Месторождения гранитных пегматитов дают около 95% всего литиевого сырья, добываемого за рубежом [94].

Пневматолито-гидротермальные месторождения представлены циннвальдитовыми и амблигонитовыми рудами, однако их запасы небольшие и экономическая значимость невелика [101]. Достаточно перспек-



тивны месторождения осадочного типа. Примером может служить рапа соляных озер. В частности, уже давно используется рапа оз. Сирлс Лейк (США, штат Калифорния), в которой литий в виде  $\text{LiCl}$  ( $\sim 0,02\%$ ) находится совместно с солями натрия, калия и бора [94]. В результате переработки рапы литий извлекается (см. далее) в виде  $\text{Li}_2\text{NaPO}_4$  с содержанием  $21\% \text{Li}_2\text{O}$  попутно с добычей поташа, буры и других солей [108]. В последние годы одна из фирм в США начала извлекать соли лития из рапы подземного озера Силвер Пик [95].

**Об обогащении литиевых руд.** Приведенные выше данные показывают, что во всех минералах лития низкое содержание ценного компонента. Это определяется малым атомным весом лития и малым числом его атомов во всех природных соединениях. Еще меньше содержится лития в рудах ( $0,25\text{—}3\%$ , чаще  $1\text{—}3\%$  [109]\*), так как содержание в них литиевых минералов невелико, например в сподумене  $5\text{—}70\%$  (обычно в среднем  $15\text{—}25\%$  [10, 109]). Это вызывает необходимость обогащения литиевого сырья. В результате получают концентраты минералов лития с содержанием ценного компонента в несколько раз больше, чем в руде, хотя и меньше, чем в чистом минерале.

До второй мировой войны концентраты минералов лития получали преимущественно ручной рудоразборкой крупных кристаллов (сподумен) или мономинеральных агрегатов (лепидолит), поэтому разрабатывались главным образом крупнокристаллические месторождения [94]. Однако при рудоразборке даже крупнокристаллических залегающих извлечение лития в концентрат редко превышало  $50\%$  ввиду присутствия в кристаллах минералов многочисленных сростков. Тем не менее разборка минералов в настоящее время еще применяется для обогащения крупнокристаллического сподумена, хотя данный метод обогащения уже не имеет прежнего значения.

Для обогащения литиевых руд применяют также магнитную сепарацию, однако лишь с целью выделения циннвальдита, обладающего слабыми магнитными свойствами. Понятно, что магнитной сепарацией можно обогащать и другие минералы лития, если ее использовать для удаления посторонних магнитных минералов как операцию «доводки» концентратов в сочетании с другими методами обогащения\*\* [94].

Очень большое значение для технологии соединений лития имел метод термического обогащения (декрипитация) сподумена, основанный на использовании его монокристаллического  $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода. Идея использования этого превращения очень проста. Так как в отличие от твердого  $\alpha$ -сподумена  $\beta$ -сподумен хрупок и легко измельчается, а его образование сопровождается расширением кристаллов минерала во всех

---

\* Пока для получения концентратов сподумена применяется руда, содержащая  $\geq 1\% \text{Li}_2\text{O}$  ( $1,2\text{—}1,4\%$ ). Однако известно использование и более бедных руд (до  $0,7\% \text{Li}_2\text{O}$ ). И хотя предпочтительнее иметь дело с богатой рудой, может оказаться (при комплексном характере месторождения, большой мощности и других благоприятных обстоятельствах) экономически оправданной добыча и использование бедных руд [94].

\*\* Магнитной сепарацией удаляют, например, железосодержащие минералы при получении концентратов сподумена, предназначенных для непосредственного использования в стеклокерамическом производстве.

направлениях, то, следовательно, нетрудно в процессе нагревания руды достигнуть интенсивного разрушения вмещающей сподумен породы с выделением  $\beta$ -сподумена в виде измельченной фракции. На практике сподуменую руду нагревают при температуре, близкой к  $1100^\circ$ ; проводя необходимую выдержку (в зависимости от месторождения и партии руды), получают концентрат  $\beta$ -сподумена в виде мелкой фракции, а пустая порода (кварц, слюда, полевой шпат) не затрагивается и попадает в отвал. Отделяют  $\beta$ -сподумен от пустой породы грохочением, воздушной сепарацией и классификацией.

Первые идеи термического обогащения сподуменовой руды была осуществлена в СССР [30], затем в США [110]. В 30—40-х годах метод декрипитации был важнейшим как в нашей стране, так и за рубежом [30, 109, 110]. Хотя в настоящее время имеются более эффективные и экономичные методы обогащения, декрипитация не потеряла самостоятельного значения и в известной мере себя оправдывает, так как некоторые новые эффективные методы переработки сподумена (см. далее) на соединения лития не могут быть применены к его  $\alpha$ -модификации [28, 111], тогда как  $\beta$ -сподумен можно перерабатывать любым из известных способов.

В связи с повышенным спросом на литий и его соединения в минувшую войну, а еще в большей степени с 1950 г., выяснилась необходимость в освоении мелкокристаллических и сложных по составу руд при комплексном использовании всех полезных минералов литиевых месторождений [94]. Потребовались новые методы обогащения литиевого сырья. Лучшим оказалась пенная флотация [10], разработанная в США преимущественно на сподуменных рудах Канады [10, 112]. В настоящее время флотацией пользуются [114] как в щелочной среде (с использованием анионных собирателей — жирных кислот и их производных), так и в кислой (с применением катионных собирателей — сульфированных масел). В первом случае в пенный продукт (концентрат) выделяются литиевые минералы (прямая флотация), во втором — в пенный продукт поступают минералы пустой породы, а литиевые минералы депрессируются и выделяются в хвосты (обратная флотация) [94].

Типично для метода флотации обогащение сподуменных руд из штата Северная Каролина (США), содержащих в среднем  $1,5\%$   $\text{Li}_2\text{O}$  (при содержании в самом сподумене  $\sim 7\%$   $\text{Li}_2\text{O}$ ). Флотацию проводят в две стадии [113]. На первой стадии в пенный продукт выделяются слюда, кварц и полевой шпат, а сподумен и железосодержащие минералы селективно депрессируются. На второй стадии в пенный продукт выделяются железосодержащие минералы, а сподумен остается в «хвостах». Выделение силикатных минералов на первой стадии достигается в щелочной среде при помощи аминов с большой углеводородной цепью (собиратели) и коллоидного депрессора — крахмала, декстрина, жидкого стекла и др. Железосодержащие минералы удаляют на второй стадии, применяя натриевые соли некоторых смолистых кислот (в кислой среде) в качестве собирателей; при этом флотация сподумена предотвращается добавлением раствора  $\text{HF}$ . В подобном процессе выход концентратов сподумена  $70\%$  и более. Флотация литиевых руд, в том числе и сподуменных, в настоящее время занимает первое

место среди различных методов их обогащения как в СССР, так и за рубежом.

Значительное развитие получило обогащение в тяжелых суспензиях (суспензид — галенит или ферросилиций, иногда с добавкой магнетита), особенно в комбинированных схемах в сочетании с флотацией, магнитной сепарацией, декрипитацией и гравитацией на специальных сепараторах [94]\*. Обогащение в тяжелых суспензиях (и в тяжелых жидкостях)\*\* — один из гравитационных методов, основанных на использовании различия в плотности полезных минералов и пустой породы. Оно позволяет успешно разделять минералы, близкие по физическим свойствам, в частности при разнице в плотности минералов 0,4—0,5 и даже 0,2 г/см<sup>3</sup>.

В результате обогащения руд лития в настоящее время получают концентраты минералов с устойчивым содержанием Li<sub>2</sub>O (в %): амблигонитовые 6—8, липидолитовые, петалитовые и циннвальдитовые 3—4, сподуменовые 4—6 (часто 5—6), хотя возможна переработка и более бедных концентратов или даже (в случае сподумена) «сырой» руды [94]. Целесообразность переработки на товарные литиевые продукты необогащенной руды обсуждалась в литературе неоднократно [52, 110, 113] в связи с тем, что эффект обогащения руд лития по сравнению с рудами большинства других элементов (обогащение которых достигается в десятки и сотни раз) весьма невелик. В настоящее время за рубежом переработка необогащенных сподуменовых руд уже применяется [115] (см. далее). Сподуменовые, лепидолитовые и амблигонитовые концентраты содержат 80—90% соответствующих минералов. Их состав приведен в табл. 1 [112].

**Общие вопросы гидрометаллургии лития.** Из-за низкого содержания лития в минералах и тем более в их концентратах современные методы переработки литиевого сырья типично гидрометаллургические. Их цель — получить первоначально немногие технические соединения, которые подвергают очистке, переводят в необходимые товарные продукты или направляют в металлургический передел. В гидрометаллургической переработке можно выделить два важных самостоятельных технологических этапа: 1) разложение, сопровождающееся переводом лития в водорастворимое (реже в летучее) соединение, и 2) концентрирование лития с помощью химических методов для отделения его от сопутствующих примесей, прежде всего других щелочных элементов.

Первый этап переработки наиболее ответственный и сложный, так как большинство минералов лития — труднорастворяемые соединения, преимущественно силикаты. Сложность в данном случае объяс-

---

\* Комбинированные методы обогащения дают возможность комплексно извлекать все сопутствующие полезные минералы — колумбит, титалит, берилл, монацит, касситерит [91], иногда гранат и слюду [94]. Подробности, относящиеся к обогащению литиевых руд, изложены в [112], а общие вопросы техники обогащения руд — в [114].

\*\* Известно, что литиевые пегматиты Манано обогащают с помощью бромформа и тетрабромэтилена [10].

Химический состав концентратов литиевых минералов

Компоненты	Состав концентрата, %		
	сподуменового	лепидолитового	амблгонитового
Li <sub>2</sub> O	6,78	4,65	8,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,42	26,77	22,76
SiO <sub>2</sub>	62,21	52,89	5,16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	54,42
K <sub>2</sub> O	0,69	10,33	0,30
Na <sub>2</sub> O	0,46	0,13	1,63
MgO	0,13	0,31	Следы
CaO	0,11	0,92	0,15
FeO	0,53	0,19	0,02
MnO	—	0,59	—
F	—	3,68	2,67
Потери при прокаливании	0,28	0,66	4,80

няется большой устойчивостью молекул силикатов, большой их величиной при малом размере ионов лития и обилием пустой породы, сопровождающей и без того по своей природе бедный ценным компонентом материал. Если к этому добавить, что в технологии соединений лития всегда возникают трудности, обусловленные неполнотой выделения лития в удобной и желательной форме из растворов, содержащих натрий и калий, то понятным станет то огромное количество способов, которые предложены для переработки литиевого сырья.

Второй технологический этап гидрометаллургической переработки, как правило, заключается в первичном выделении лития из технологических растворов в форме малорастворимых соединений. Если исходным является технический раствор сульфатов лития и других щелочных элементов (а это так в большинстве современных технологических схем), то малорастворимые литиевые соли осаждают из него, как правило, непосредственно без перехода к другому типу растворов. Правда, в литературе есть рекомендации\*, указывающие на целесообразность такого перехода.

Из малорастворимых солей лития чаще всего выделяют Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, реже LiF, еще реже Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. К осаждению LiF и Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> обычно прибегают для извлечения лития из разбавленных растворов или для доизвлечения его из маточных растворов, остающихся после осаждения Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*\*.

Осаждение Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> всегда предпочтительнее, но в прямом

\* В частности [116], если раствор Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> перевести в LiCl, то литий легче отделяется от калия и полнее осаждается в виде Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Это достигается обработкой раствора Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрированным раствором KCl и означает процесс конверсии Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в LiCl с выделением относительно менее растворимого K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

\*\* Возможно также осаждение лития в виде малорастворимых бората, оксалата, стеарата, алюмината и силиката [10].

цикле оно не бывает полным; LiF и еще менее растворимый  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  обеспечивают достаточную полноту выделения, но требуют дополнительных операций для перевода их в другие, чаще применяемые соединения (стр. 14).

Как будет видно из дальнейшего, в результате создания замкнутого цикла в технологических схемах, предусматривающего использование всех оборотных растворов и прежде всего маточных растворов с операции осаждения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , удастся существенно повысить выход лития в  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , являющийся готовым продуктом производства. Это обстоятельство имеет огромное значение, так как  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в настоящее время — важнейшее соединение лития. Применяемый в большом количестве непосредственно в силикатной промышленности,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  служит исходным материалом для получения гидроокиси, галогенидов, сульфата и нитрата лития (через гидроокись), металла (через хлорид), гидрида (через металл), амида (через гидрид) и т. д. [28].

**Кислотные методы переработки.** Основа этих методов переработки литиевого сырья — разложение, включающее как непосредственное воздействие растворов различных кислот на минералы и концентраты, так и обработку их кислыми солями в процессе сплавления\*. Из применяемых обычно в химической промышленности сильных кислот больше всего подходят для разложения силикатов и других рудных материалов серная и плавиковая кислоты. Однако применение последней связано с большими техническими, преимущественно аппаратными, затруднениями. К тому же в экономическом отношении обработку плавиковой кислотой такого бедного сырья, как литиевое, нельзя признать целесообразной. Попытки заменить плавиковую кислоту на смесь  $\text{CaF}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  также не получили практического применения. Наибольшее значение для разложения литиевого сырья приобрела серная кислота, которая ранее играла большую роль в технологии переработки лепидолита, а в настоящее время с успехом используется при получении соединений лития из сподумена. Она позволяет проводить разложение минералов при относительно высокой температуре, когда ее действие максимально эффективно [10].

**Переработка лепидолита.** На ранней стадии развития литиевой промышленности, когда основным сырьем для получения различных соединений лития был лепидолит, его разлагали, нагревая

---

\* Из кислых солей для разложения амблигонита и сподумена были предложены лишь гидросульфаты натрия и калия. Они позволяют проводить разложение в расплаве, следовательно, рассчитаны на сульфатизацию при более высокой температуре по сравнению с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Но принципиального различия в применении  $\text{MeHSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нет. Сплавление сподумена с  $\text{KHSO}_4$  и последующее извлечение растворимых солей применялось в довоенной Германии, однако оно не давало каких-либо преимуществ в смысле выхода или стоимости. Процесс этот был периодическим и использовался для разового производства солей лития [10]. Способ разложения минералов лития с помощью  $\text{KHSO}_4$ , разработанный позднее в США, также нельзя считать удачным, так как при сплавлении в растворимую форму переходят многие примеси [87]. В настоящее время  $\text{KHSO}_4$  применяют только при переработке африканского лепидолита [117].

с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; получались растворимые сульфаты лития и других щелочных элементов, а также в большом количестве сульфат алюминия. Во всех случаях первоначально из растворов выделяли калиевые квасцы, первые фракции которых были обогащены менее растворимыми квасцами рубидия и цезия, а затем, после сложной очистки растворов, осаждали  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . В последующий период развития технологии соединений лития главные варианты сернокислотного метода переработки лепидолита были усовершенствованы и частично упрощены [118].

В Советском Союзе Е. С. Бурксер и др. [114, 120] также сульфатизировали измельченный плав лепидолита, выщелачивали водой и отфильтрованный раствор упаривали до плотности  $1,38 \text{ г/см}^3$ , в результате чего выделялись квасцы (для полноты их осаждения в раствор вносили соли калия). Остаточный алюминий из раствора удаляли поташом в виде гидроокиси алюминия, которую отфильтровывали. При последующем концентрировании раствора до плотности  $1,34 \text{ г/см}^3$  выделялись  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Из фильтрата содой осаждали  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , доизвлекали литий из маточного раствора в виде  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Извлекалось лития в карбонат 50—70%, а в случае предварительного сплавления концентрата лепидолита с добавками (0,1—0,2 в. ч.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  на 1 в. ч. концентрата) — до 70—82%.

В последние годы интерес к изучению и усовершенствованию сернокислотного метода переработки лепидолита значительно повысился, особенно во Франции и США. Наряду с вариантами, рассчитанными на разложение концентратов лепидолита серной кислотой, разработаны и такие, которые предусматривают переработку непосредственно бедных лепидолитовых руд [121, 122].

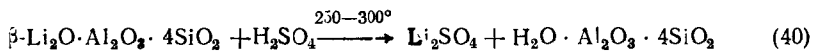
Новое направление в переработке лепидолита — использование трехоксида серы на стадии его разложения вместо  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В частности, рекомендовано [123] обрабатывать лепидолит 1—2 ч при 600—900° током трехоксида серы, получаемой непосредственно перед употреблением в результате взаимодействия  $\text{SO}_2$  и кислорода воздуха в присутствии платинового катализатора. Носителем  $\text{SO}_3$  может быть азот, аргон и другой инертный газ. Обработанный трехокисью серы материал выщелачивают водой. В дальнейшем от раствора  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  переходят с помощью  $\text{BaCl}_2$  к раствору  $\text{LiCl}$ , который упаривают досуха. Из сухого остатка хлорид лития экстрагируют амиловым спиртом, очищая таким образом соль от примесей. Извлекается ~90% лития. Растворитель легко регенерируется испарением в слабом токе сухого азота.

Переработка лепидолита на основе его разложения  $\text{H}_2\text{SO}_4$  позволяет относительно полно и просто попутно извлекать (концентрировать) рубидий и цезий; в этом его главное достоинство. В принципе он пригоден и для переработки циннвальдита и других литиевых слюд, которые являются относительно легко разлагаемыми алюмосиликатами.

**Переработка сподумена.** Применение сернокислотного метода для переработки лепидолита в довоенной Германии показало, что высокого извлечения лития в данном случае не достигалось. Еще хуже разлагался сподумен [124], который требовалось предвари-

тельно сплавлять\* с содой, измельчать плав, а затем уже обрабатывать его  $H_2SO_4$ , прокаливая массу до удаления  $SO_3$ . Разложение сподумена  $H_2SO_4$  не только не было полным, но протекало длительно и сопровождалось переходом в раствор после выщелачивания большого количества примесей, что сильно осложняло очистку растворов.

Практика, казалось, оценила сернокислотный метод переработки сподумена как бесперспективный. Однако положение резко изменилось, когда в 1950 г. исследования привели к разработке совершенно нового варианта [111] извлечения лития из сподумена с помощью  $H_2SO_4$ , основанного на использовании  $\beta$ -сподумена. Согласно Р. Эллеттеду и К. Льюту [111]  $\alpha$ -сподумен нагревают необходимое время в интервале 1000—1350° для получения  $\beta$ -сподумена, последний обрабатывают избытком (130—140% по отношению к теоретическому количеству)  $H_2SO_4$  ( $d = 1,84$  г/см<sup>3</sup>) при 250°, чтобы заместить ионы  $Li^+$  на  $H^+$ . Источником ионов  $H^+$  является, таким образом,  $H_2SO_4$ . После обработки реакционной массы водой получается кислый раствор  $Li_2SO_4$ , а вместо  $\beta$ -сподумена остается вещество состава  $H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ . Это новое минеральное образование, известное только как синтетическое соединение и в природе не найденное, по структуре не отличается от  $\beta$ -сподумена [126]. Поэтому сульфатизацию  $\beta$ -сподумена можно рассматривать как ионообменный процесс:



Исключительно большое значение для технологии имеет высокая специфичность и селективность реакции (40): так как кремний и алюминий остаются фиксированными в алюмосиликате, то растворы, содержащие  $Li_2SO_4$ , оказываются существенно чище по сравнению с теми, которые могут быть получены в любом другом сернокислотном процессе переработки минералов лития. Это позволяет говорить не о разложении  $\beta$ -сподумена, а о вскрытии его серной кислотой [127]. Исследования процесса вскрытия  $\beta$ -сподумена серной кислотой послужили основой для разработки сернокислотной схемы извлечения из него лития в промышленном масштабе. Ниже рассматривается такая схема на примере технологии завода в Миннеаполисе (США, штат Миннесота) мощностью  $\sim 900$  т  $Li_2CO_3$  в год, пущенного в 1951 г. [28, 128].

*Сернокислотная схема* (рис. 8). Исходное сырье — сподуменные руды, которые после обогащения дают концентраты с 3—5%  $Li_2O$ . Перед сульфатизацией концентраты обжигают во вращающейся трубчатой печи. Корпус печи изготовлен из стали, внутри футерован огнеупорным кирпичом. Печь работает на нефти или газе, причем поток горячих газов движется навстречу перемещающемуся концентрату. Загрузка печи (в зависимости от влажности концентрата) 1—2 т/ч, скорость вращения 1 об/мин, диаметр 1,2 м, длина 12,2 м. При 1100°

\* Разложение  $\alpha$ -сподумена серной кислотой без предварительной подготовки минерала переводит в растворимое состояние всего несколько процентов лития [125].

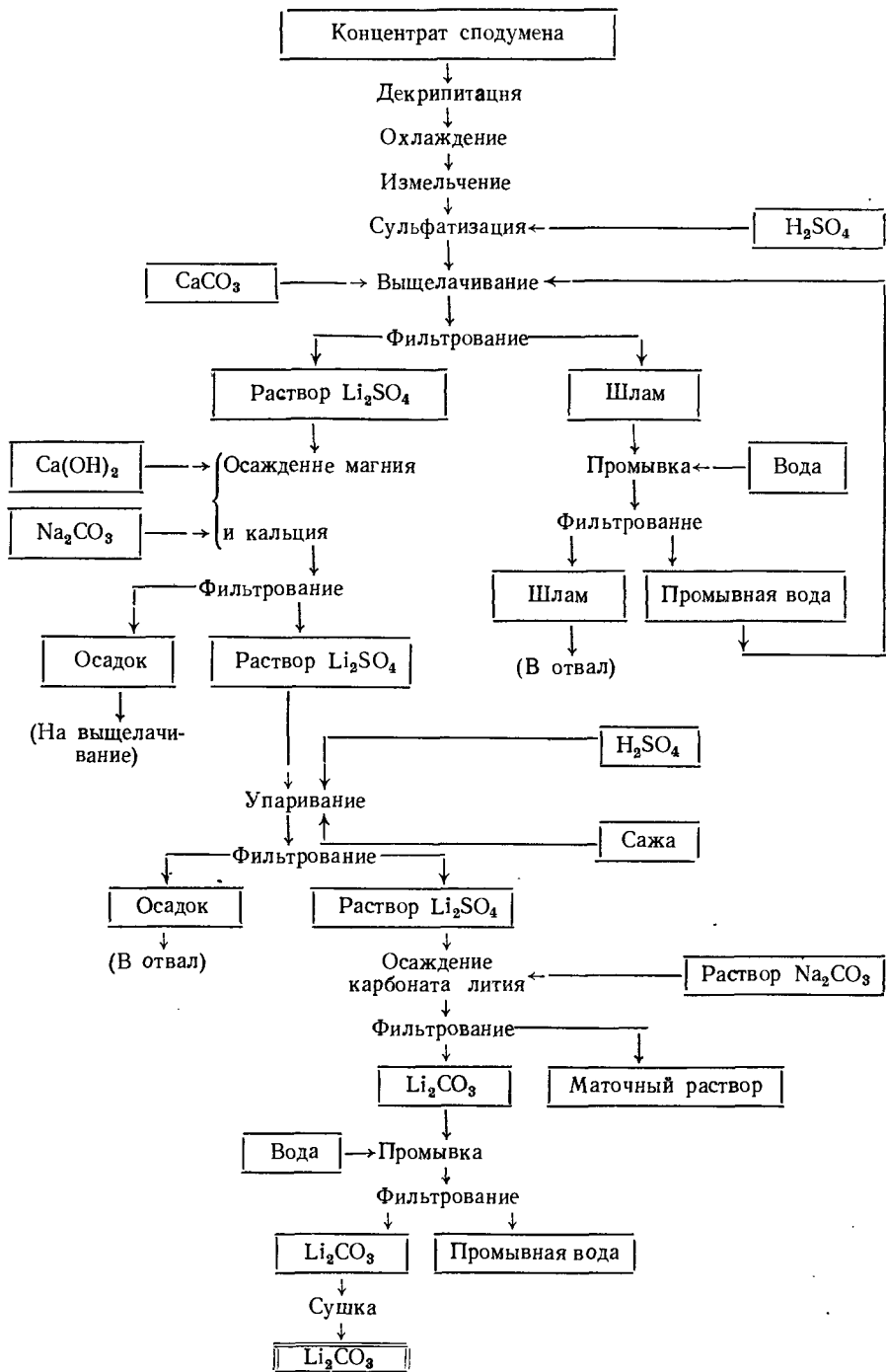


Рис. 8. Технологическая схема переработки сподумена сернокислотным методом на заводе в Миннеаполисе (США)



степень  $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода 99—100%. После обжига концентрат  $\beta$ -сподумена охлаждают до 95—120° во вращающемся стальном холодильнике с водяной рубашкой, а затем измельчают в валковой мельнице до  $\sim 0,07$  мм.

Следующий этап — орошение концентрата 93%-ной  $H_2SO_4$  и смешение с нею на горизонтальном шнековом транспортере. Расход  $H_2SO_4$  225 кг/т, что соответствует 35—40%-ному избытку по отношению к количеству, определяемому уравнением (40). Однако концентрат остается сыпучим, так как консистенция его мало меняется, и он напоминает сырой песок. Это фазовое состояние лития загружаемого в дальнейшем на сульфатизацию материала и состоянии конечного продукта сульфатизации дало основание говорить о «спекании»  $\beta$ -сподумена с  $H_2SO_4$ .

Сульфатируют концентрат  $\beta$ -сподумена во вращающейся печи ( $d = 0,9$  м,  $l = 7,9$  м, производительность  $\sim 2,7$  т/ч), которая обогревается газом, подаваемым навстречу движению концентрата. На выходе из печи температура сульфатизированного материала 250°. Его обработку водой (выщелачивание) проводят в реакторе, непрерывно перемешивая сжатым воздухом. В реакторе же нейтрализуют избыток  $H_2SO_4$  карбонатом кальция до pH 6,0—6,5. После этого масса поступает на барабанный вакуум-фильтр, на котором нерастворимый остаток промывают водой (промывные воды используют для выщелачивания новой порции спека). При влажности  $\sim 30\%$  нерастворимый остаток выводят из процесса как отвальный продукт. Потери вместе с ним водозвлекаемого лития составляют  $\ll 1\%$  содержания элемента в концентрате, а небольшие количества рубидия и цезия, которые могут быть в сподуменовом концентрате, теряются полностью [128].

Раствор, получаемый после извлечения лития из спека, содержит  $Li_2SO_4$  (до 100 г/л), сульфат натрия и ряд примесей, которые до осаждения  $Li_2CO_3$  должны быть удалены. Первоначально раствор очищают от магния, переходящего в него из рудного материала. С этой целью раствор нейтрализуют известью до pH 12—14; магний осаждается в виде  $Mg(OH)_2$ . Затем удаляют кальций в виде  $CaCO_3$ , обрабатывая раствор кальцинированной содой (12 кг/м<sup>3</sup>). Однако после отделения на фильтр-прессе осадков  $Mg(OH)_2$  и  $CaCO_3$ , которые по мере накопления выщелачивают водой для доизвлечения лития, раствор  $Li_2SO_4$  остается загрязненным алюминием (из рудного материала переходит 2—4%) и железом (из корродирующих стальных трубопроводов). Для удаления этих примесей в виде  $Me(OH)_3$  раствор нейтрализуют серной кислотой (до pH 7). Кислоту подают в питатель однокорпусного выпарного аппарата, предназначенного для концентрирования раствора до  $\sim 200$  г/л  $Li_2SO_4$ . После упаривания в раствор вносят для обесцвечивания немного газовой сажи, удаляемой затем вместе с осадками  $Al(OH)_3$  и  $Fe(OH)_3$  на рамном фильтре.

Очищенный таким образом и концентрированный раствор поступает в реактор на стадию получения  $Li_2CO_3$ . Карбонат лития осаждают насыщенным раствором кальцинированной соды при 90°. Мелкие, но легко фильтруемые кристаллы  $Li_2CO_3$  после отделения маточного раствора промывают деионизированной водой. Карбонат лития после

первой промывки содержит ~82% основного вещества, после второй — 96—97%. Такой технический продукт после отмывки и центрифугирования с влажностью ~10% подвергают вакуумной сушке при 510—635 мм рт. ст. Примерное содержание примесей в сухом  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (вес. %): 0,18 ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ), 0,04 CaO, 0,003  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , < 0,001 тяжелых металлов, 0,35  $\text{SO}_4^{2-}$ , < 0,005  $\text{Cl}^-$ , 0,01  $\text{H}_2\text{O}$ .

Несмотря на то что описанная схема применима только для  $\beta$ -сподумена, она обладает рядом достоинств. Из них отметим: резкое сокращение энергоемких операций, обычных для многих гидрOMETаллургических производств (имеется в виду отсутствие необходимости тонкого измельчения сульфатизируемого материала вследствие пористости  $\beta$ -сподумена и дополнительного самоизмельчения зерна флотоконцентрата при декрипитации, отсутствие надобности в шихтовании концентрата с твердыми реагентами и измельчении спека перед выщелачиванием); кратковременность высокотемпературных стадий (декрипитации при 1100° и сульфатизации, требующей для завершения при 250° около 10 мин); высокую скорость выщелачивания спека\*, которое может проводиться не только водой, но и умеренно концентрированными растворами  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

В то же время, хотя при работе на концентратах с содержанием 4—5%  $\text{Li}_2\text{O}$  литий в виде  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  по серноокислотной схеме извлекается на 85—90% [52, 127], выход лития в готовый продукт из руды находится в пределах 50—55%, так как при флотации в концентрат извлекается только 60—70% лития [112]. Это обстоятельство побудило изучить вопрос о применимости серноокислотной схемы к переработке непосредственно сподуменовой руды после ее обжига (перевода содержащегося в ней  $\alpha$ -сподумена в  $\beta$ -модификацию), тем более, что можно было рассчитывать на отсутствие взаимодействия  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с пустой породой в мягких условиях сульфатизации. Действительно, оказалось возможным осуществить серноокислотную схему переработки сподуменовой руды при извлечении из нее лития в  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  на 80%. В связи с этим на литиевом заводе в Бессемерно-Сити (США, штат Северная Каролина), построенном в 1955 г., была принята серноокислотная схема получения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (производительность 7500 т/год) из необогащенной сподуменовой руды, содержащей ~1,5%  $\text{Li}_2\text{O}$  [129]. Схема принципиально не отличается [112] от описанной выше, за исключением того, что оборудование в данном случае рассчитано на переработку больших объемов сырья [10].

Результаты испытаний и эксплуатации серноокислотной схемы переработки необогащенных руд показали, что затраты на единицу выпускаемой продукции по этой схеме даже ниже, чем при переработке концентратов [129]. Это дает основание оценивать серноокислотную схему переработки сподумена на соединения лития как одну из самых эффективных. Во всяком случае, данная схема единственная, которую мож-

---

\* Этот спек имеет к тому же наименьший объем по сравнению со спеками, получаемыми в других технологических схемах, так как при приготовлении шихты твердые реагенты не добавляются.

но применять непосредственно к необогащенным рудам, содержащим не менее 1%  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Заметим в заключение, что сернокислотный метод переработки по принципу спекания, вероятно, может быть применен и для некоторых других силикатных руд лития. Указывается [130], что силикатные руды с соотношением  $\text{Si}:\text{Li} \geq 2:1$  при  $1150\text{--}1230^\circ$  могут быть переведены в активно взаимодействующие с серной кислотой модификации. Примером служит петалит, при прокаливании переходящий в  $\beta$ -сподумен [131]. В частности, петалит рекомендуется [10] нагревать до  $1000^\circ$ , измельчать и обрабатывать  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $300^\circ$ . Получающийся 20%-ный раствор  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  можно переработать далее (например, как описано ранее) на  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

**Переработка фосфатов лития.** Большинство способов получения солей лития из фосфатов связано с кислотными методами их переработки [14, 112]. Разлагать серной кислотой можно любые литийсодержащие фосфаты — как встречающиеся в природе (минералы), так и искусственно получаемые химические концентраты (полупродукты). В частности, в результате обработки растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  можно получить [10] водорастворимые соли лития из смешанных нерастворимых фосфатов, таких, как  $\text{Li}_2\text{NaPO}_4$ ,  $\text{LiNa}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNaKPO}_4$  и др. В этом случае к раствору, полученному после разложения фосфатов серной кислотой, добавляют растворимую соль кальция (хлорид или нитрат), а осадок, содержащий фосфат и сульфат кальция, отфильтровывают. Для дальнейшей очистки к раствору можно добавить  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , чтобы осадить  $\text{CaCO}_3$ . После этого раствор (или соль, полученная при упаривании) может быть использован для получения желаемого соединения лития [10].

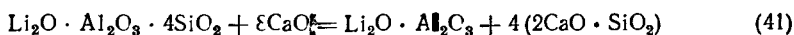
Особый интерес среди смешанных фосфатов лития представляет концентрат дилитийнатрийфосфата  $\text{Li}_2\text{NaPO}_4$  («ликонс»), получаемый с 1938 г. на комбинате Трона (США, штат Калифорния) в результате переработки ралпы оз. Сирлс. Ликонс получается [10] в качестве побочного продукта в процессе производства ценных солей бора, калия и натрия в количестве, определяемом спросом на них [112]. Состав ликонса (вес. %): 20,0—22,0  $\text{Li}_2\text{O}$ , 17,0  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2,0  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2,0  $\text{H}_2\text{O}$ , 50,0  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Хотя этот богатейший по содержанию концентрат — не руда, но методы его переработки близки к рудной технологии.

После измельчения в шаровой мельнице ликонс обрабатывают концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , получая смесь  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  в виде шлама и разбавленную  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Смесь разделяют на компоненты центрифугированием. Осадок сульфатов в дальнейшем перерабатывают с целью извлечения из него лития в виде  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Из раствора получают 70—80%-ную  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — ценный побочный продукт производства [10, 112].

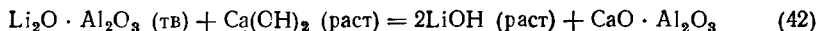
**Щелочные методы переработки.** В щелочных методах переработки литиевого сырья используются различные реагенты. Ими могут быть окислы и гидроксиды металлов, а также соли, действующие как основания (обычно карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов). Цель этих методов — разрушить минералы и освободить окись лития, которая в дальнейшем обычно извлекается в виде  $\text{LiOH}$ , но

иногда переводится в соли лития. Во втором случае щелочные методы разложения, как правило, утрачивают самостоятельный и приобретают вспомогательный характер — служат только цели подготовки сырья для последующей обработки кислотами.

Переработка силикатных минералов. Еще в 30-х годах прошлого века было показано, что лепидолит можно разлагать, прокаливая его с известью, и извлекать литий из спека не только раствором  $H_2SO_4$ , но и водой [14]. С помощью  $CaO$  оказалось возможным разлагать и другие минералы лития. После миновавшей войны большое значение в производстве соединений лития приобрела переработка сподумена разложением его концентратов при спекании с известью или известняком (принципиального различия в применении  $CaO$  и  $CaCO_3$  не существует, так как при высокой температуре  $CaCO_3$  диссоциирует, образуя  $CaO$  и  $CO_2$ ). При последующем выщелачивании спека водой получается раствор гидроксида лития, которая выкристаллизовывается после упаривания в виде  $LiOH \cdot H_2O$ . Это не означает, однако, что в спеке образуется свободная  $Li_2O$ , вытесняемая из силикатного минерала окисью кальция: для перевода лития в раствор при выщелачивании спека требуется большой избыток в нем  $CaO$  [132]. По аналогии с процессом взаимодействия алюмосиликата натрия с  $CaO$  [133] можно предположить, что сподумен разлагается по уравнению



Образование  $Li_2O \cdot Al_2O_3$  и  $2CaO \cdot SiO_2$  подтверждается работами по изучению взаимодействия  $Li_2O$ ,  $Al_2O_3$  и  $CaO$  при высокой температуре [134]. В таком случае становится понятной необходимость избытка  $CaO$  в спеке при его выщелачивании, так как только при этом условии литий из труднорастворимого алюмината может перейти в раствор в виде  $LiOH$ :



Так как в сподумене в качестве примеси постоянно присутствуют алюмосиликаты натрия и калия, дающие при спекании их алюминаты по реакции, аналогичной (41), то в соответствии с (42) при водной обработке спека в раствор вместе с  $LiOH$  переходят также  $NaOH$  и  $KOH$ \*. В процессе упаривания раствора выделяющаяся  $LiOH \cdot H_2O$  освобождается от растворимых соединений натрия и калия.

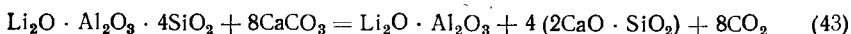
При переработке сподумена на основе разложения его известью используются богатые концентраты, содержащие 5—6% окиси лития (чтобы по возможности повысить ее долю в спеке) и высококачественный (с минимальным содержанием кремния) известняк\*\*. Важное значение для спекания имеют степень измельчения компонентов шихты и тщательность их смешения, так как реакция (36) протекает в твердой фазе. Обычно [112] перед шихтованием известняк и концентрат сподумена измельчают до минус  $\sim 0,25$  мм в шаровой мельнице мокрого помола

\* Некоторое количество натрия и калия оказывается в растворе  $LiOH$  в виде их алюминатов.

\*\* Низкое качество известняка непроизводительно повышает его расход.

(лишь при применении концентрата термического и флотационного обогащения величина частиц меньше указанной), затем совместно доизмельчают тем же путем\* и классифицируют материал из того расчета, чтобы крупность слива классификатора была не более  $\sim 0,07$  мм.

Спекают приготовленную таким образом шихту в трубчатых вращающихся печах. Сподумен в интервале  $1150\text{—}1200^\circ$  разлагается:



В процессе спекания температуру строго контролируют, так как превышение ее оптимального значения ведет к размягчению шихты и образованию настелей, нарушающих нормальный режим работы печи и уменьшающих степень извлечения лития.

По выходе из печи спек гасят водой или оборотными растворами. При гашении, естественно, спек частично выщелачивается. После измельчения спека в шаровых мельницах мокрого помола (в замкнутом цикле с классификатором) до крупности  $\sim 0,15$  мм обезвоживают его на вакуум-фильтре или сгущают. Последующее выщелачивание проводят при  $90^\circ$  длительное время и в несколько стадий при отношении  $T : Ж = 1 : 3$ . Отфильтрованный шлам после многократной противоточной промывки поступает в отвал\*\*, так как содержит не более  $0,10\text{—}0,15\%$   $\text{Li}_2\text{O}$ , а раствор  $\text{LiOH}$  с содержанием  $\geq 10$  г/л  $\text{Li}_2\text{O}$  упаривают под вакуумом в несколько стадий. На первой стадии, когда объем раствора уменьшится примерно в 10 раз, выделяются в осадок соединения кальция и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , которые отфильтровывают (и затем выщелачивают водой для извлечения лития). Раствор упаривают до плотности  $1,17\text{—}1,20$  г/см<sup>3</sup>. При охлаждении до  $40\text{—}50^\circ$  из раствора выделяется большая часть  $\text{LiOH}$  в виде моногидрата, отделяемого центрифугированием. Промывкой кристаллов  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  на центрифуге обычно достигается их очистка, хотя иногда требуется перекристаллизация. Для перекристаллизации кристаллы растворяют, нагревая в дистиллированной воде до получения раствора, содержащего 160 г/л  $\text{LiOH}$ . Раствор фильтруют в горячем состоянии, после чего кристаллизуют при  $40^\circ$ . Маточный раствор, содержащий 120 г/л  $\text{LiOH}$ , поступает на очистку перекристаллизацией следующей партии технического продукта [124].

Описанные принципы переработки сподумена положены в основу так называемой известковой схемы, нашедшей техническое воплощение на крупнейшем литиевом заводе в Санбрайте (США, штат Виргиния), производительность которого 8000 т  $\text{LiOH}$  в год [87].

*Известковая схема* (рис. 9). Концентрат сподумена ( $\sim 6\%$   $\text{Li}_2\text{O}$ ) и известняк раздельно измельчают в шаровых мельницах мокрого помола до  $\sim 0,07$  мм (85%). Пульпу их смешивают, сгущают до 65% твердого продукта и подают во вращающуюся трубчатую печь ( $d = 3,5$  м,  $l = 120$  м), работающую на пылевидном топливе. Спек измель-

\* Сухой помол шихты почти не применяют, так как при ее спекании велики механические потери в виде пыли.

\*\* Шлам содержит до 50%  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , а также  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaCO}_3$ . После дополнительной обработки он может найти применение как вяжущий строительный материал [135].

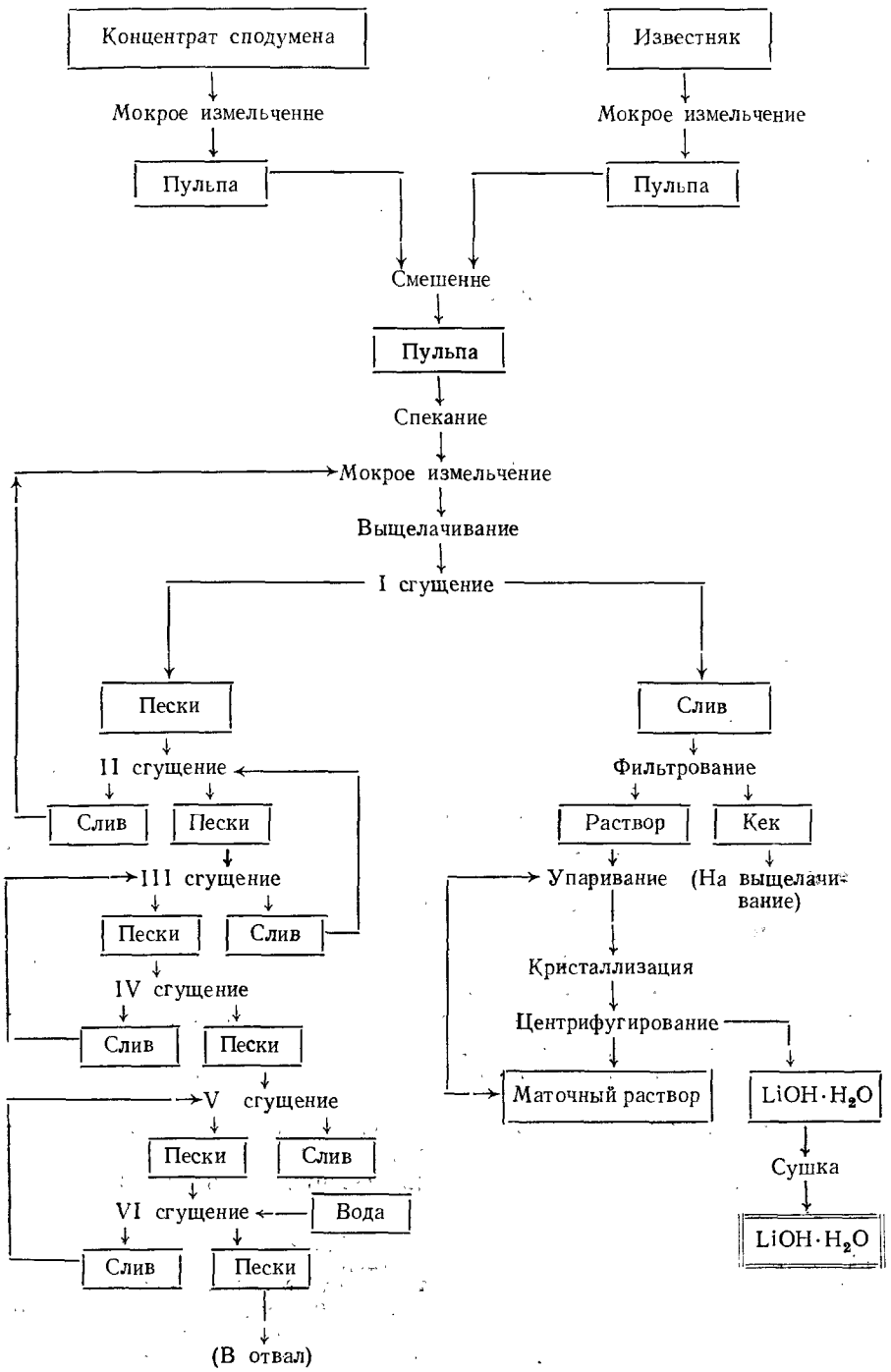


Рис. 9. Технологическая схема переработки сподумена известковым методом на заводе в Санбрайте (США)

чают в шаровой мельнице, добавляя слив сгустителя. Мельница работает в замкнутом цикле с классификатором; слив его идет на дальнейшее выщелачивание в реактор. Из реактора пульпа поступает в сгустители. При этом пески первого сгустителя промываются противотоком в пяти последовательно включенных сгустителях, а из последнего из них отмытые водой пески поступают в отвал. Концентрированный раствор  $\text{LiOH}$  из первого сгустителя после осветления направляют на упаривание и кристаллизацию  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Влажность кристаллов после центрифугирования 30%. Их обезвоживают во вращающейся печи. Маточный раствор со стадии кристаллизации возвращают на упаривание для доизвлечения лития. Так как многократным оборотом маточного раствора в нем накапливаются  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , алюминаты натрия и калия\*, то периодически надо выводить маточный раствор из цикла (с утилизацией), чтобы не загрязнять готовый продукт.

Известковая схема, рассмотренная на примере переработки сподумена, имеет ряд достоинств, из которых главное — возможность прямого получения  $\text{LiOH}^{**}$ . Схема выгодна тогда, когда  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  выпускают в качестве товарного продукта [52, 89, 128]. Другие достоинства заключаются в универсальности метода разложения известью (он применим практически для любого литиевого сырья), доступности и дешевизне применяемых реагентов, в возможности использования любого топлива и отходов производства (шламы — для производства вяжущих строительных материалов, маточные растворы со стадии кристаллизации  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  — для получения солей натрия и калия, потребляемых в керамической и стекольной промышленности). К тому же известковую схему можно осуществить на базе цементных заводов, так как для спекания шихты пригодны обычные цементные печи [112].

Известковая схема обладает и рядом серьезных недостатков. Прежде всего необходимы богатые окисью лития концентраты (во избежание обеднения и без того бедной шихты) и высококачественный известняк. Кроме того, многие технологические операции энергоемки, такие как: тонкий помол компонентов шихты и большого количества спека, очень твердого вследствие спекания при высокой температуре и с трудом поддающегося последующей переработке; упаривание большого объема разбавленных растворов, образующихся вследствие ограниченной растворимости  $\text{LiOH}$ . Из-за всего этого для известковой схемы характерен завышенный объем оборудования. К тому же аппаратуру на некоторых участках трудно обслуживать, например, вследствие способности шламов после выщелачивания схватываться [112, 136].

Несмотря на то что два важнейших современных метода переработки сподумена — серноокислотный и известковый — обеспечивают всю потребность США в  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{LiOH}$ , извлечение лития из его руд счи-

---

\* В оборотном маточном растворе концентрируются также рубидий и цезий, которые можно попутно извлекать [128].

\*\* Можно, конечно, получить по известковой схеме те или иные соединения лития, минуя стадию выделения  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Но обычно различные соли лития получают через  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Для производства же последнего предпочтительнее другие схемы — серноокислотная (рассмотрена ранее) или сульфатная (см. ниже).

тается критической проблемой. Было показано [52], что при переработке концентратов сподумена, содержащих 5—6%  $\text{Li}_2\text{O}$ , максимальный выход лития в готовый продукт по сернокислотной схеме 90%, а по известковой более 70%. Выход же от добычи руды (с учетом потерь при обогащении) соответственно 65 и более 50%. В свете требований и достижений современной металлургии такой выход, конечно, неудовлетворительный.

Однако, как отмечено выше, сернокислотную схему переработки сподумена удалось применить непосредственно к его рудам. Это большое достижение в технологии соединений лития. С переработкой же сподумена по известковой схеме дело обстоит значительно сложнее. Если мыслимо устранить частные недостатки (заменить многостадийную упарку растворов  $\text{LiOH}$  селективным осаждением лития из разбавленных растворов [112], преодолеть процессы схватывания шлама), удешевить ее за счет комплексного использования других щелочных элементов, то возможности для существенного преодоления трудностей, связанных с разложением минерала, ограничены. Отсюда настоячивые высказывания [10, 137] о том, что известковую схему целесообразнее применять к переработке не сподумена, а лепидолита. Действительно, лепидолит хорошо спекается с  $\text{CaCO}_3$  при относительно низкой (900—950°) температуре, спеки легко выщелачиваются.

В настоящее время такая переработка осуществлена на заводе в Сан-Антонио (США, штат Техас); сырье — африканский лепидолит, содержащий 3,5—4%  $\text{Li}_2\text{O}$  [137]. Лепидолит и известняк в весовом соотношении 1 : 3 совместно измельчают в шаровой мельнице мокрого помола до ~0,07 мм (200 меш). Слив мельницы с 15% твердого вещества концентрируют в сгустителе до содержания 65% твердого вещества (большой объем перерабатываемого материала неизбежно требует очень емкой аппаратуры; например, диаметр сгустителя 30 м. Сгущенный шлам подают на спекание в трубчатую печь ( $d = 3,6$  м,  $l = 99$  м), работающую на газообразном топливе. Здесь шлам спекают 4 ч. Спек, имеющий температуру 860° (на выходе из печи), гасится в потоке концентрированного щелока из системы противоточного выщелачивания\*. Далее смесь измельчают в шаровой мельнице до минус 0,07 мм и направляют на дальнейшее выщелачивание при 100° в две стадии. После этого пульпа проходит через систему противоточных промывных сгустителей, в которых спек отмывается. Слив из первого сгустителя обрабатывают известковым молоком для удаления алюминия, осаждающегося в виде гидратированного алюмината кальция, который отфильтровывают. Верхний слив второго сгустителя поступает на гашение спека. Отфильтрованный и осветленный раствор, содержащий гидроокиси всех щелочных элементов, упаривают под вакуумом в трехкорпусном выпарном аппарате. В корпусах поддерживают температуру 120, 90 и 60° соответственно. Кристаллы  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , выделяющиеся в последнем корпусе, центрифугируют и для очистки перекристаллизовывают, проводя промежуточную упарку под вакуумом.

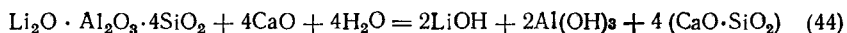
\* Это способствует удержанию  $\text{Li}_2\text{O}$  в растворимой форме и предотвращает фазовые изменения в соединениях, содержащихся в спеке.



Перекристаллизованный  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  — товарный продукт. Маточный же раствор после отделения  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  содержит, помимо  $\text{LiOH}$ , гидроксиды других щелочных элементов (преобладают  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ ). Его перерабатывают, доизвлекая литий и используя другие полезные компоненты. Чтобы выделить литий, раствор карбонизируют отходящими печными газами (осаждается  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Далее в процессе ионного обмена выделяют из раствора рубидий и цезий. Наконец, раствор упаривают. Затем, удаляя влагу в сушильном барабане из нержавеющей стали, гранулируют соли, выпускаемые под названием «алькарб». Это смесь карбонатов близких по свойствам щелочных элементов (преобладает  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Используется алькарб в керамической и стекльной промышленности [138].

Иной подход к использованию  $\text{CaO}$  для разложения сподумена содержится в исследовании Р. Штауффера [132]. Он предложил нагревать смесь сподумена с  $\text{CaO}$  (1 : 3) в вакууме (0,01 мм рт. ст.) при  $1150^\circ$ , возгоняя и конденсируя  $\text{Li}_2\text{O}$  (переход от которой к  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  не требует пояснений).

Интересна попытка заменить трудную стадию разложения сподумена известью при высокой температуре разложением известковыми растворами (автоклавный процесс). Согласно методу, разработанному в США [7], концентрат  $\beta$ -сподумена измельчают до минус 0,1 мм и смешивают с  $\text{CaO}$  (1 : 2). Шихту 2 ч обрабатывают водой при  $190\text{—}200^\circ$  в автоклаве. При этом протекает реакция



Образующийся разбавленный (1—4%) раствор  $\text{LiOH}$  загрязнен  $\text{NaOH}$ , алюминием, частично переходящим в раствор в виде  $\text{NaAlO}_2$ , (большая часть алюминия и кремний в раствор не переходят), и небольшим количеством кальция. Поэтому его очищают от примесей карбонизацией с помощью  $\text{CO}_2$ . При этом  $\text{NaOH}$  переходит в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а  $\text{NaAlO}_2$  гидролизует, образуя  $\text{NaOH}$  и осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Таким образом, алюминий практически полностью удаляется. Кальций удаляется в виде  $\text{CaCO}_3$ . После фильтрования раствор упаривают и повторно карбонизируют для выделения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Последний после отмывки горячей водой и сушки является готовым продуктом. Описанный метод дает выход лития из сподумена в готовый продукт более 80% и может рассматриваться как один из вариантов известковой схемы. Он рекомендован также в Японии [139].

Совершенно новый, оригинальный и простой способ — автоклавный вариант щелочного метода переработки  $\beta$ -сподумена. По нему  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  получают в результате автоклавного выщелачивания минерала концентрированным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при  $200^\circ$  [140]. Первичные продукты реакции —  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и алюмосиликаты натрия, которые в виде пульпы обрабатывают под давлением двуокисью углерода, переводя  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в растворимую соль  $\text{LiHCO}_3$ . Раствор  $\text{LiHCO}_3$  после отделения от нерастворимого остатка декарбонизируют, нагревая при  $90^\circ$ : выделяется  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , образующаяся  $\text{CO}_2$  возвращается в цикл. Этот вариант щелочного метода явился основой технологической схемы заводской установки мощностью 2300 т  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в год, построенной в Канаде в

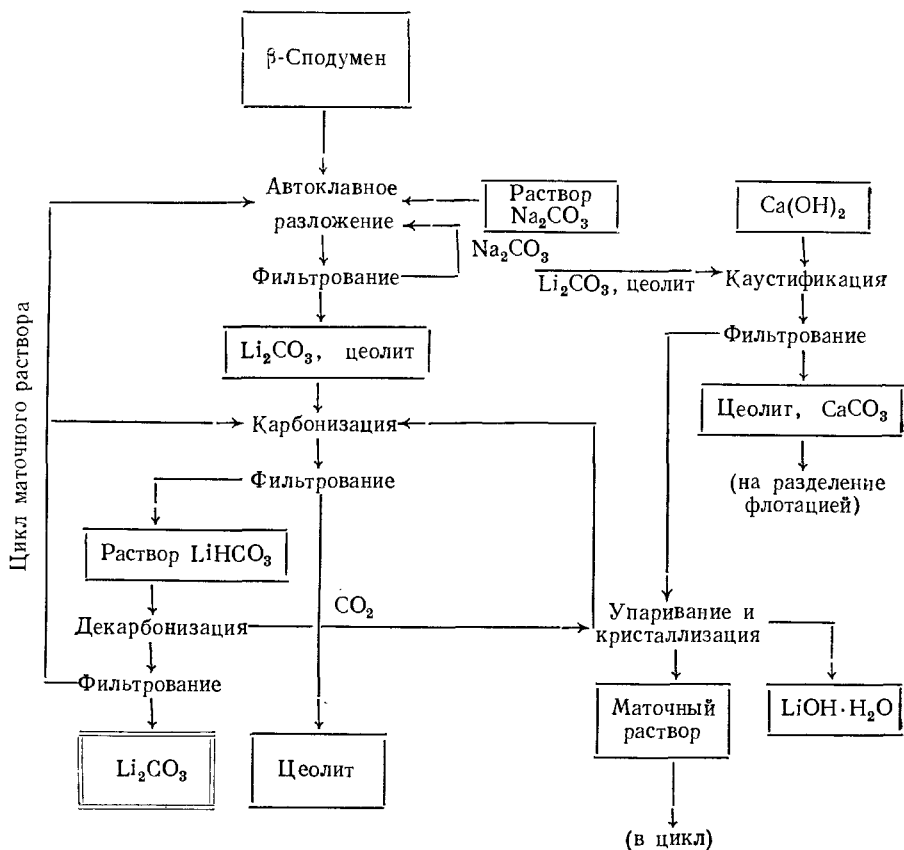


Рис. 10. Карбонатная схема переработки сподумена

1962 г. фирмой «Квебек Литиум». Фирма считает новую схему (ее, очевидно, можно назвать карбонатной) перспективной и способной обеспечить выпуск очень дешевых соединений лития с возможным экспортом их даже в США.

Для получения  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (побочная ветвь) пульпу ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и алюмосиликаты натрия) обрабатывают известковым молоком.

На рис. 10 представлена принципиальная технологическая схема переработки  $\beta$ -сподумена автоклавным выщелачиванием растворами соды [141].

Автоклавное выщелачивание лития растворами соды можно распространить [140] на любые силикатные литийсодержащие материалы и организовать на основе данного способа разложения сырья непрерывный процесс получения чистого  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с выходом более 90% и в качестве побочного продукта — алюмосиликата натрия. Форма, в которой последний получается (жадеит, канкринит, цеолиты натрия), зависит от варианта температурного режима автоклавного процесса, его дли-

тельности, соотношения между  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{O}$  в сырье и воды в загрузке [141].

**Переработка фосфатов лития.** Щелочные методы переработки фосфатных минералов лития не имеют самостоятельного значения. Все разработанные в последнее время методы получения соединений лития из нерастворимых фосфатов связаны главным образом с эксплуатацией богатств оз. Сирлс (стр. 42) — источника ежесуточной добычи более 1800 т различных солей щелочных элементов и до 680 т в год соединений лития [142]. Наибольший интерес представляет автоклавный процесс, рекомендованный для переработки «ликонса» [143].

**Методы переработки, основанные на взаимодействии со средними солями.** В этих методах для разложения литиевого сырья применимы только те соли, которые термически устойчивы в конкретных температурных условиях технологического процесса. Такие соли — хлориды и сульфаты преимущественно щелочных и щелочноземельных элементов.

Из хлоридов в качестве реагентов для разложения минералов лития испытаны наиболее доступные и дешевые  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{CaCl}_2$ . Однако применение  $\text{NaCl}$  в гидрометаллургии лития оказалось неприемлемым, так как удвоительные результаты достигаются лишь в условиях образования расплава, который после охлаждения застывает в крайне твердую камнеобразную массу, мало пригодную для последующей переработки. Использование  $\text{KCl}$  дает лучшие результаты. В диапазоне  $600\text{—}950^\circ$  он оказался достаточно эффективным реагентом для извлечения лития из лепидолита. Но  $\text{KCl}$  не обеспечивает высокой степени извлечения при переработке сподумена [10]. Хлорид кальция пригоден [144] для разложения как лепидолита, так и сподумена.

Для разложения лепидолита его смешивают с  $\text{CaCl}_2$  в количестве  $100\text{—}300$  вес. % и нагревают при  $780\text{—}940^\circ$ . После обработки остывшего плава водой получают технический раствор  $\text{LiCl}$  [145]. При переработке сподумена взаимодействие его с  $\text{CaCl}_2$  осуществляют при более высокой температуре с целью возгонки образующегося  $\text{LiCl}$ . Можно, например, нагревая сподумен с  $\text{CaCl}_2$  (4 : 1 по массе) при  $800\text{—}1200^\circ$  в вакууме (2,5—5 мм рт. ст.), перевести до 96% лития в  $\text{LiCl}$ . Хлорид лития возгоняется и далее извлекается экстракцией из сконденсированных продуктов реакции [144]. Хотя этот метод пока не нашел промышленного применения (главным образом из-за трудности улавливания продуктов реакции, содержащих  $\text{LiCl}$ , и трудности очистки  $\text{LiCl}$ ), он оценивается [92] как перспективный.

Использование сульфатов различных элементов для разложения минералов лития началось более 100 лет назад. Имелось в виду получать растворы  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , из которых после очистки можно было бы с помощью  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{K}_2\text{CO}_3$  выделить  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . В этой связи появились рекомендации спекать лепидолит с  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ , а затем и другими сульфатами щелочноземельных ( $\text{BaSO}_4$ ) и щелочных ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) металлов [10]. В 1907 г. В. Вадман [146] предложил использовать на стадии разложения лепидолита сульфат калия. Выяснилось, что при спекании лепидолита с  $\text{K}_2\text{SO}_4$  разлагается не весь комплекс

минерала. В растворе после выщелачивания спека горячей водой оказываются лишь  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и немного марганца, легко удаляемого с помощью  $\text{KOH}$ . Из такого раствора уже можно осаждают чистый  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Вадман считал, что реакция взаимодействия лепидолита с  $\text{K}_2\text{SO}_4$  типично количественная и аналогична той, которая протекает в водных растворах при пермутитной очистке воды.

Позднее спекание с  $\text{K}_2\text{SO}_4$  было распространено и на другие минералы лития [147]. Было замечено, что количество  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , пошедшего на реакцию, значительно убывает после ее окончания: калий как бы замещает литий, переходящий в  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ; разрушения же минерала с переходом кремния и алюминия в раствор не наблюдается. Реакция протекает настолько полно, что было даже высказано мнение (правда, поспешное) об использовании ее для простого и быстрого аналитического определения лития в виде  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

Наиболее дальновидная оценка метода взаимодействия минералов лития с  $\text{K}_2\text{SO}_4$  принадлежит М. Н. Соболеву [30]. Он указывал, что спекание (сплавление) с  $\text{K}_2\text{SO}_4$  приложимо ко всем минералам лития и может быть осуществлено в механических печах в диапазоне 920—1500° (в зависимости от природы и качества сырья) с извлечением лития на первой стадии ~98%. Действительно, на основе взаимодействия с  $\text{K}_2\text{SO}_4$  можно перерабатывать на соединения лития не только силикатные, но и фосфатные минералы, например амблигонит, который легко сплавляется с  $\text{K}_2\text{SO}_4$  без предварительного тщательного измельчения. После обработки плава водой раствор  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  упаривают и освобождают от большей части  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в процессе его кристаллизации. Затем литий осаждают в виде  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Если предварительно конвертировать  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  в  $\text{LiCl}$ , то литий от калия отделяется более полно и повышается его выход в  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Этого достигают, обрабатывая сульфатные растворы хлоридом калия [116, 148].

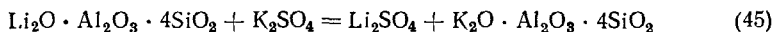
Однако наибольшие возможности рассматриваемого метода (он получил название сульфатного) выявлены применительно к сподумену, лепидолиту и циннвальдиту [30, 51, 120, 146, 147, 149—160]. На сульфатном методе 20—25 лет назад базировалось все промышленное производство первичных соединений лития [120, 160, 161]. Это один из старейших промышленных и в технологическом отношении наиболее изученных методов переработки сподумена.

**Переработка сподумена.** Важнейшие технологические и физико-химические исследования сульфатного метода переработки сподумена на соединения лития проведены в Советском Союзе. За рубежом наиболее интересные исследования выполнены под руководством К. Гирзевальда [162]. Работами М. Н. Соболева, Е. С. Бурксера и их сотрудников [30, 150, 153, 154] показано, что при 1050—1100° и соотношении по массе между  $\beta$ -сподуменом и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  1 : 1 (которое может быть доведено до 1 : 0,5 в зависимости от содержания  $\text{Li}_2\text{O}$  в концентрате) можно практически полностью перевести литий в  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Спекали 3 ч\* в пламенных печах с периодическим перемешиванием.

\* Продолжительность спекания — технологический фактор, зависящий от массы шихты. Между количеством шихты и продолжительностью спекания зависимость прямая, между температурой и продолжительностью — обычно обратная.

Позднее выявлено [155], что спекание с  $K_2SO_4$  приложимо и к  $\alpha$ -сподумену и что высокие показатели на первой стадии достигаются при  $1000\text{—}1100^\circ$ . Возможность получения соединений лития из сподумена в процессе спекания  $\alpha$ -модификации с  $K_2SO_4$  оказалась очень важной для практических целей, так как позволила перерабатывать штуфной сподумен и флотоконцентрат, не прибегая к предварительному получению  $\beta$ -сподумена.

Многие исследователи [30, 120, 149] высказали предположение, что реакция между  $\beta$ -сподуменом и  $K_2SO_4$  представляет собой обменное разложение, в результате которого образуется алюмосиликат калия — лейцит:

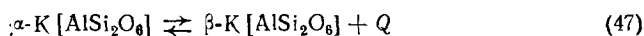
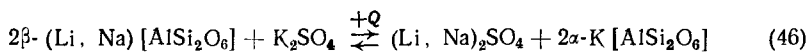
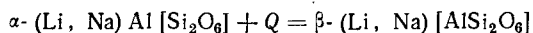


Внешняя аналогия формул сподумена и лейцита дала формальные основания рассматривать реакцию (45) как ионообменную, вследствие чего сульфатный метод оценивался как метод обмена (замещения) оснований [179]. Однако само предположение об образовании лейцита из сподумена находится в противоречии с представлением об обмене ионами в процессе взаимодействия сподумена с  $K_2SO_4$ . Уже в силу резкого различия ионных радиусов лития и калия простой обмен ионами, очевидно, невозможен.

Как окончательно установлено рядом исследований [156—158, 160, 163], выделенных автором настоящей главы, основными продуктами взаимодействия  $\beta$ -сподумена с  $K_2SO_4$  являются  $Li_2SO_4$  и искусственный лейцит. Однако о неразрушимости минерального комплекса можно говорить в данном случае только условно, поскольку в нем замещаются лишь щелочные элементы, а алюмосиликатный остов сохраняется. Фактически же протекают молекулярные преобразования, в результате которых возникает алюмосиликат новой структуры. Селективность такой реакции замещения, вскрывающей, но не разлагающей весь минерал, имеет очень важное технологическое значение, так как исключает переход в растворимое состояние кремния и алюминия и обеспечивает достаточную чистоту растворов, получаемых при выщелачивании спеков. Резкое увеличение скорости реакции между  $\beta$ -сподуменом и  $K_2SO_4$  наблюдается при  $950^\circ$ , а для практически полного завершения реакции требуется более высокая ( $1050\text{—}1100^\circ$ ) температура [158, 160].

Наряду с литием в растворимую форму переходит и натрий ( $Na_2SO_4$ ). Однако при всех условиях часть натрия удерживается образующимся в процессе спекания лейцитом [158, 160, 164]. При  $950^\circ$  и выше переход лития (и натрия) в водорастворимую форму наблюдается и при взаимодействии  $\alpha$ -сподумена с  $K_2SO_4$ . Переход достигает тех же значений, которые характерны и для  $\beta$ -сподумена [158, 160, 165]. Очевидно, что в условиях длительного нагрева при спекании обеспечивается  $\alpha \rightarrow \beta$ -переход сподумена при относительно низкой температуре по сравнению с температурой превращения чистого минерала. Уместно в связи с этим напомнить, что эффект  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения зависит [104] не только от скорости нагрева, но и от природы сопутствующих примесей (в шихте —  $K_2SO_4$ ). Таким образом,  $\alpha \rightarrow \beta$ -переход сподумена, успеш-

но используемый в методе термического обогащения его руд, не просто ценное свойство, но и важная внутримолекулярная реакция. Она увеличивает параметры и подвижность решетки минерала [106], подготавливает решетку к дальнейшим молекулярным перестройкам под влиянием высокой температуры, определяет способность  $\beta$ -сподумена реагировать с солями, в результате чего образуются не только лейцит, но и другие алюмосиликаты щелочных элементов [166, 167.] Следовательно, через стадию образования  $\beta$ -сподумена и совершается сложная реакция взаимодействия  $\alpha$ -сподумена с  $K_2SO_4$ . Так что и в данном случае температура спекания 1050—1100° оказывается необходимой и достаточной, чтобы осуществить вскрытие сподумена, характеризующее совокупностью следующих реакций [156—158, 160, 163—165]:



Эти реакции описывают переход при нагревании от моноклинного [168]  $\alpha$ -сподумена к тетрагональному [105, 106]  $\beta$ -сподумену, взаимодействие последнего с  $K_2SO_4$  (образуются растворимые сульфаты лития, натрия и кубический  $\alpha$ -лейцит), переход (при охлаждении)  $\alpha$ -лейцита в тетрагональный  $\beta$ -лейцит [169].

Учитывая состав концентратов, определяющий дозировку компонентов шихты, ее массу, характер обогрева, влияющий на продолжительность спекания, и соблюдая температурный режим, можно, перерабатывая сподумен по сульфатному методу, извлекать из него на первой стадии 95—98% лития. Чтобы достигнуть столь высоких результатов, нужно довести расход  $K_2SO_4$  на стадии вскрытия [158, 164] до 250% от теоретически необходимого на реакцию (46). Такая потребность в реагенте определяется тем, что взаимодействие между сподуменом и  $K_2SO_4$  протекает в отсутствие расплава; часть  $K_2SO_4$  расходуется и на образование  $Na_2SO_4$ . Кроме того, как видно из уравнения, реакция (46) носит обратимый характер. Это доказано прямым синтезом  $\beta$ -сподумена по реакции между природным лейцитом и  $Li_2SO_4$  (взятом в избытке) при 900° и выше [164].

Ниже рассматривается сульфатная схема переработки сподумена на карбонат лития [112], отражающая большой опыт ее эксплуатации.

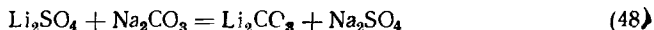
*Сульфатная схема.* Для приготовления шихты концентрат сподумена (4—6%  $Li_2O$ ) смешивают с техническим  $K_2SO_4$  в отношении 1:(0,6 ÷ 1,0), уточняемом составом исходного сырья\*. Смешение может совмещаться с мокрым измельчением (до 0,8 мм; более тонкий помол не вызывается необходимостью) при использовании оборотных промывных растворов. Измельчают в шаровых мельницах, работающих в замкнутом цикле с классификатором. После фильтрования слива классификатора шихта поступает на спекание. Спекают во вращающихся печах с внутренним обогревом, работающих на газе или жидком топ-

\* Обычно при шихтовании наряду с  $K_2SO_4$  вносят добавки смеси  $K_2SO_4$  и  $Na_2SO_4$ , регенерированных в процессе.

ливе. Температура в зависимости от состава шихты и качества содержащегося в ней сподумена меняется от 950 до 1150° (обычно 1050—1100°). Продолжительность спекания 0,5—2 ч. При соблюдении оптимальных условий спекания вскрытие сподумена в реальных производственных условиях, по данным практики, составляет 92—95%. Получающийся на стадии вскрытия спек содержит 10—15%  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и 15—20%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . В силу его хрупкости и пористости он легко измельчается и выщелачивается.

Обычно горячий спек на выходе из печи гасится, частично измельчаясь. Некоторое количество  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (вместе с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и избыточным  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) переходит в раствор. Из гасителя весь материал направляют на выщелачивание. Выщелачивают в шаровых мельницах; отношение твердого к жидкому  $T : Ж = 1 : 2$ . Одновременно полностью измельчается спек. После этого раствор сульфатов щелочных элементов отделяют декантацией или фильтрованием от нерастворимого остатка (искусственного лейцита). Остаток противоточно промывается водой при 80—90° в реакторах с механическим перемешиванием. В отвальном кеке остается лишь 0,05—0,2%  $\text{Li}_2\text{O}$  (вместо 2% до промывки). Промывные воды с содержанием до 10 г/л  $\text{Li}_2\text{O}$  направляют на гашение спека. Сульфатный раствор, получающийся на стадии выщелачивания спека, содержит 110—150 г/л  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и 150—200 г/л  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , а также  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и лишь небольшое количество сульфатов магния, алюминия (последний — за счет побочных минералов в концентрате) и железа. Очистка такого раствора несложна и состоит в осаждении  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3^*$  с помощью  $\text{NaOH}$  или  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Очищенный раствор сульфатов щелочных элементов в дальнейшем может быть переработан с целью выделения лития в форме  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  различными вариантами.

В одном из вариантов (рис. 11) используется значительное различие в растворимости  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Раствор упаривают до начала кристаллизации  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в форме глазерита ( $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ). После центрифугирования глазерит используют для приготовления шихты в качестве добавки к  $\text{K}_2\text{SO}_4^{**}$ . Из раствора после отделения основной массы  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и нагревания до 90° осаждают  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Для осаждения можно использовать насыщенный раствор (300 г/л)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или кристаллическую соду. Расход ее обычно на 10—15% выше теоретического, определяемого уравнением



После осаждения пульпу (раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и кристаллы  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) кипятят около 30 мин, отстаивают, маточный раствор декантируют. Карбонат лития центрифугируют, промывают кипящей водой\*\*\*, высу-

\* Для полиоты отделения железа необходимо предварительно предусмотреть окисление  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ .

\*\* Другой путь использования глазерита — регенерация из него  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в процессе конверсии хлоридом калия в растворе:



\*\*\* Промывную воду можно использовать для приготовления насыщенного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

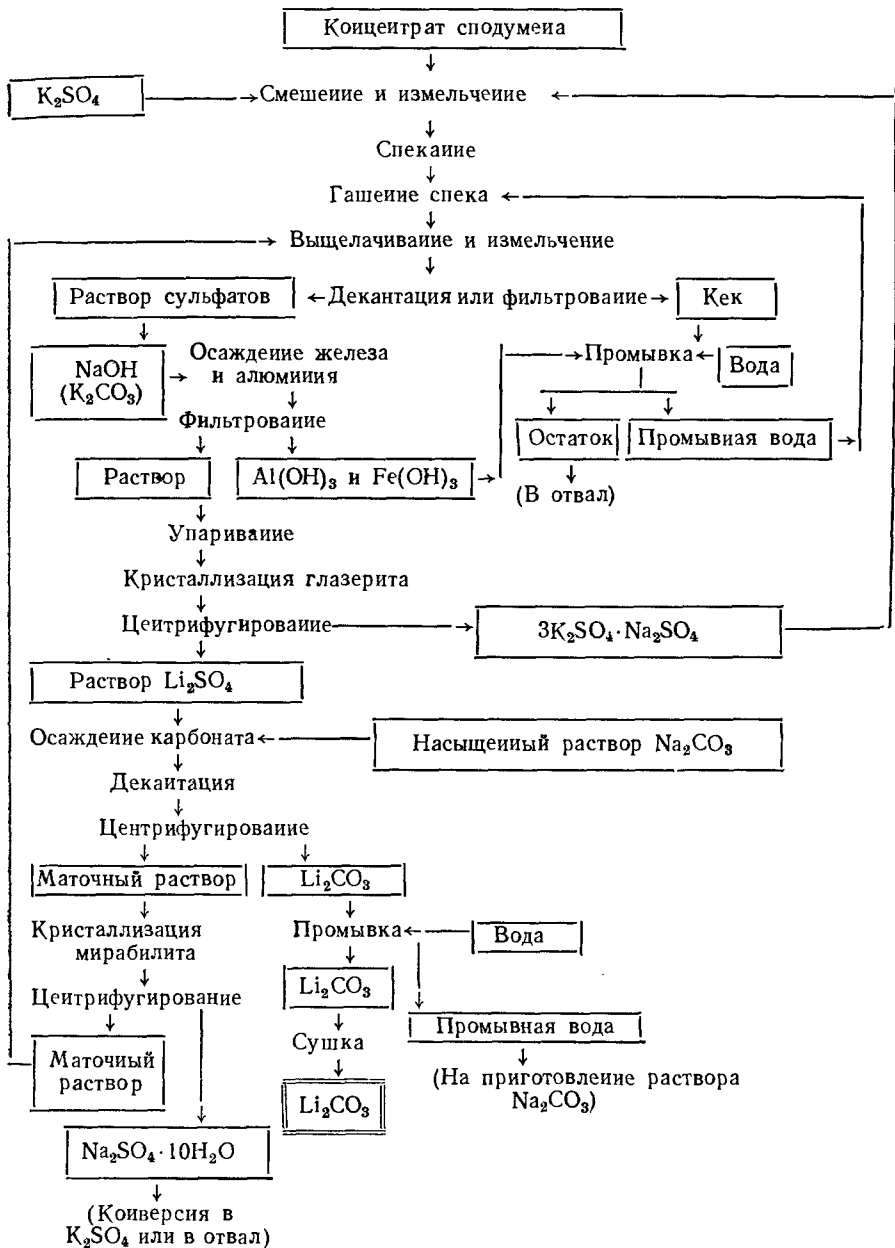


Рис. 11. Технологи́ческая схема переработки сподумениа сульфатным методом



шивают в сушильном шкафу при 130—150° до влажности 0,5—1,0%. Ввиду того, что растворимость  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в растворе сульфатов щелочных элементов при 90° составляет заметную величину (15—18 г/л), осаждение его не бывает полным. Маточный раствор после отделения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  должен быть так или иначе использован, чтобы избежать потерь лития. Лучший путь — выделение мирабилита  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  охлаждением раствора и дальнейшее использование последнего на стадии выщелачивания спека, как это и показано на схеме\*. Возможно, конечно, и доосаждение лития из маточного раствора в виде  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  или  $\text{LiF}$ .

Таким образом, в сульфатном методе переработки сподумена много достоинств. Он селективен (в смысле избирательности извлечения лития), обеспечивает высокую степень вскрытия при практически полном переходе лития в раствор в виде  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  после водной обработки спеков и высокую концентрацию лития во всех продуктах — от шихты\*\* до растворов. Специальная очистка растворов не требуется. Ко всему этому аппаратурное оформление метода простое, процесс на всех стадиях безвреден.

Как уже указывалось, сульфатный метод универсален и применим к переработке различных минералов лития. В связи с необходимостью расходования избыточного количества  $\text{K}_2\text{SO}_4$  на стадии вскрытия сподумена\*\*\* появились высказывания о том, что этот метод хотя и представляет собой значительное достижение в технологии соединений лития, недостаточно выгоден [28]. В литературе, особенно в связи с относительной дороговизной и дефицитностью в ряде стран калийных солей, неоднократно [9, 45, 170—172] обсуждался вопрос о возможности замены  $\text{K}_2\text{SO}_4$  на  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Хотя вскрытие минералов лития сульфатом натрия сильно загрязнило бы натрием производственные растворы и, следовательно, могло затруднить получение чистых солей лития, считалось, тем не менее, что процесс, основанный на разложении минералов сульфатом натрия, может оказаться выгодным, поскольку литий будет осаждаться из растворов в виде  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  содой.

Применение  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  рекомендовано для разложения амблигонита [14], лепидолита (в диапазоне 600—950°) [173] и других силикатов [174] при ~880°. На практике же оказалось, что в работе со сподуменом встречаются большие трудности из-за низкой температуры плавления сульфатной части шихты, что особенно сказывается при использовании вращающихся печей. К тому же эта температура недостаточна, чтобы достичь высокой степени взаимодействия компонентов шихты. Таким образом, выявилась необходимость поднять температуру плавления сульфатной массы за счет частичной замены  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  более тугоплавкими солями — тем же  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  и сульфатами щелочнозе-

---

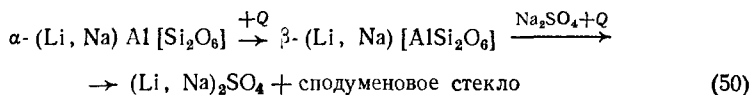
\* Мирабилит можно использовать для конверсии в  $\text{K}_2\text{SO}_4$  с помощью  $\text{KCl}$ .

\*\* Все другие промышленные методы разложения сподумена твердыми реагентами дают более бедную шихту и, соответственно, более бедный спек.

\*\*\* Следует указать, что увеличение длительности нагрева шихты и превышение температуры за 1100—1150° не уменьшает расход  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , так как возникают побочные реакции (например, растворение расплавленного  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  в силикате), уменьшающие содержание водоизвлекаемого лития в плаве.

мельных металлов [175]. В дальнейшем было показано [160], что полнота взаимодействия сподумена с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  вообще не достигается. По данным Г. П. Александрова [155], переход лития из  $\beta$ -сподумена в  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  при  $800\text{--}900^\circ$  не превышает 50%, а при более высоких температурах получается твердый спек в виде полуплавленной массы, мало пригодной для последующей переработки. Значительно лучшие результаты были получены [170] спеканием сподумена при  $900^\circ$  со смесью  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в соотношении от 4 : 6 до 6 : 4 (по массе); отношение сподумена к смеси сульфатов 1 : 1.

Изучение механизма взаимодействия  $\beta$ -сподумена с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  автором настоящей главы [176, 177] показало, что переход лития в  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  начинается около  $700^\circ$  и почти до  $900^\circ$  протекает в твердой фазе. Процесс интенсифицируется, начиная с  $900^\circ$ , что объясняется переходом от реакции в твердой фазе к реакции в расплаве. Однако в дальнейшем шихта оплавляется. Это затрудняет реакцию, так что ее выход не может быть существенно увеличен ни подъемом температуры до  $1100^\circ$ , ни повышением расхода  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Аналогичные результаты, начиная с  $950^\circ$ , получаются и в случае взаимодействия  $\alpha$ -сподумена с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [176, 177]. Итог взаимодействия сподумена любой модификации с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — образование ликвирующего расплава сульфатов и вязкой сплавленной массы; после застывания они превращаются соответственно в хрупкую солевую массу ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и весьма твердый стеклообразный продукт — сподуменное стекло:



Стеклообразный продукт реакции удерживает почти половину лития (от содержания в исходном минерале). Все попытки сдвинуть реакцию в сторону количественного перехода лития в  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  безуспешны [176, 177].

Таким образом, применение одного  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на стадии вскрытия в сульфатном методе переработки сподумена бесперспективно. Что же касается частичной замены  $\text{K}_2\text{SO}_4$  на  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , то, несмотря на достаточное число соответствующих рекомендаций в практике производства, работавших по сульфатному методу, эта замена себя не оправдала (если не считать случаев добавления небольшого количества  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в шихту в той форме, которая отмечена выше при рассмотрении принципиальной технологической схемы переработки сподумена сульфатным методом). Одна из причин та, что добавление к  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  других, даже более тугоплавких солей не достигает цели, так как  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  со многими сульфатами образует твердые растворы. В частности, по мере того как начинается реакция между сподуменом и смесью  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , образуются твердые растворы, характерные для системы  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  —  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . В силу этого температуру плавления смеси сульфатов повысить до желаемых пределов все равно не удастся. Из-за этого невозможно полностью избежать оплавления шихты [176]. Вторая причина та, что в «ретурных» солях ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ ), которые по

идеи могли бы быть возвращены на стадию спекания, все больше и больше накапливается  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  за счет извлекаемого из сподумена натрия. Это затрудняет их применение, лишает возможности создать в технологии соединений лития рациональную эффективную схему регенерации  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , ради экономии которого и предложено использовать оборотные соли. Можно добавить, что и безотносительно к этому применение ретурных солей, представляющих собой низкоплавкие смеси, допустим при общем малом содержании в шихте  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Однако такие смеси не могут, конечно, ни улучшить условия вскрытия сподумена, ни повысить эффективность процесса. Вскрытие сподумена сульфатом калия всегда лучше вскрытия любыми смесями, содержащими компонент с заметно более низкой температурой плавления, чем  $\text{K}_2\text{SO}_4$  [176].

В заключение укажем, что большие достоинства сульфатного метода переработки силикатных минералов лития на основе спекания с  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и его высокие технологические показатели (особенно в случае переработки сподумена) сохраняют за ним перспективы и на будущее, тем более, что экономически он себя оправдывает [94].

За рубежом организовано производство [178] солей лития по новой и простой технологической схеме, сущность которой сводится к следующему. Измельченный  $\beta$ -сподумен смешивают с ацетатом натрия в весовом соотношении от 1 : 1 до 1 : 2, смесь нагревают в реакторе выше температуры плавления  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ( $250^\circ$ ), но ниже температуры его разложения ( $325^\circ$ ). Реакция в расплаве протекает на 90—95%. Реакционную массу гасят в воде (1 : 2), а затем легко и быстро выщелачивают при  $90^\circ$ . Отделяют литий, содержащий раствор, и промывают кек на барабанном или рамном вакуум-фильтре. Отвальный кек с влажностью 22% содержит 0,006 вес.% растворимого лития и 0,009 вес.%  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . В нем почти полностью остаются все примеси, содержащиеся в сподуменовом концентрате, поэтому получающийся раствор не требует очистки. Его упаривают до содержания 600—650 г/л  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ . Добавлением соответствующего натрийсодержащего реагента выделяют по желанию  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  или  $\text{LiOH}$ . Получаемые товарные продукты отделяют от раствора фильтрованием. Чистота их 98% и они не нуждаются в репульсации.

Переработка лепидолита и циннвальдитов. Взаимодействие лепидолита и циннвальдита с  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (и в данном случае  $\text{K}_2\text{SO}_4$  — лучший реагент из всех средних солей) протекает при сравнительно низкой температуре. Было показано [179], что полнота вскрытия бедного содержанием  $\text{Li}_2\text{O}$  лепидолита достигается при  $720$ — $750^\circ$  и весовом соотношении 1 : 1 между минералом и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . В случае же соотношения 7 : 3 можно достичь 98—100%-ного вскрытия при  $840$ — $920^\circ$  [180]. Е. С. Бурксер [151] рекомендовал сплавлять лепидолит с  $\text{K}_2\text{SO}_4$  при  $1090^\circ$ . При выщелачивании спека водой весь литий и частично рубидий и цезий переходят в раствор, большая же часть рубидия и цезия оказывается в остатке, который специально перерабатывается ради извлечения этих элементов (см. гл. II).

Лепидолит сульфатным методом с получением  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в качестве первичного литиевого продукта ранее перерабатывали в промышлен-

ном масштабе в СССР и довоенной Германии. В настоящее время по сульфатной схеме в Чехословакии перерабатывают циннвальдит, концентрат которого в результате флотационного обогащения руды содержит 2,7%  $\text{Li}_2\text{O}$  [154]. Концентрат измельчают до 2—3 мм и смешивают с  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в весовом соотношении 1 : 0,35. Шихту спекают при 900° во вращающейся печи с прямым газовым обогревом. Если температурный режим спекания строго выдержан (при температуре выше 935° оплавляется шихта и теряется в ней литий), то шихта получается сыпучей и легко выщелачивается. Выщелачивают в железных реакторах раствором, получаемым со стадии промывки неразложившегося остатка при отношении Т : Ж = 1 : 3. Чтобы кремниевая кислота не переходила в раствор, пульпу нейтрализуют КОН до pH 7,5—8,0,  $\text{Fe}^{2+}$  окисляют в  $\text{Fe}^{3+}$  небольшим количеством твердого  $\text{KMnO}_4$ ; избыток окислителя восстанавливают метиловым спиртом до двуокиси марганца, удаляемой затем с нерастворимым остатком. После такой обработки пульпа поступает на нутч-фильтр.

Нерастворимый остаток промывают горячей водой и направляют в отвал или используют как калийное удобрение. Основной же раствор упаривают в две стадии до начала выпадения кристаллов  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Кристаллы высушивают, измельчают и возвращают на спекание. Из маточного раствора при 90° насыщенным раствором  $\text{K}_2\text{CO}_3$  осаждают  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , промывают его горячей водой, высушивают на фильтре, затем полностью обезвоживают при 105°. Готовый  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  содержит 97% основного вещества (главная примесь  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Маточный раствор со стадии осаждения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  подкисляют серной кислотой и упаривают, чтобы выделить после охлаждения раствора вторичные кристаллы  $\text{K}_2\text{SO}_4^*$ . Их объединяют с ранее выделенными первичными кристаллами, подсушивают, измельчают и возвращают на спекание (регенерированный в процессе  $\text{K}_2\text{SO}_4$  содержит до 1% лития).

Хотя прямой выход лития в  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  50% от исходного, безвозвратные потери (с нерастворимым отвальным остатком) 10%, следует учесть, что остальное количество лития остается в маточных растворах и может оборачиваться или доизвлекаться в иной форме [154]. Поэтому данные показатели процесса, примененного к такому бедному сырью, надо считать хорошими.

**Щелочно-солевые методы переработки.** В этой группе методов используются смеси окислов, гидроокисей металлов или солей, действующих как основания (карбонаты), и средних солей, характер которых определяет природу растворимого соединения лития, образующегося в спеке или расплаве. В настоящее время из возможных компонентов таких смесей имеют значение лишь соли и окись кальция\*\*. Следует различать известково-сульфатные и известково-хлоридные смеси.

---

\* Раствор после отделения вторичных кристаллов поступает на упаривание.

\*\* В старых работах можно найти рекомендацию по применению смеси  $\text{BaCO}_3 + \text{BaSO}_4$  для разложения лепидолита и петалита [14] или той же смеси с добавкой  $\text{K}_2\text{SO}_4$  [14].

Методы с применением известково-сульфатных смесей. Разлагать минералы лития смесью  $\text{CaO}$  и  $\text{CaSO}_4$  рекомендовал Л. Труст более ста лет назад. Он же разработал на этой основе метод извлечения лития из лепидолита [14]. Позднее к данной комбинации реагентов неоднократно возвращались. В наше время изучено взаимодействие сподумена [181, 182] и амблигонита [181], а также их смеси [181] со смесью извести и гипса\*. Наряду со смесью  $\text{CaO} + \text{CaSO}_4$ \*\* рекомендована смесь  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaSO}_4$  [128, 184, 185]. Показано, что применительно к австралийской сподуменной руде спеканием с этой смесью при  $1150^\circ$  можно достигнуть удовлетворительных результатов (85%-ное извлечение при расходе на 1 т сподумена 3,4 т известняка и 1,4 т гипса [128]). В результате разложения минералов лития указанными смесями и последующего водного выщелачивания спеков получают растворы  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и других сульфатов, перерабатываемые на  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Амблигонит также можно перерабатывать на основе спекания с гипсом и известью. Извлечение лития в готовый продукт до 80% (при степени разложения  $\sim 90\%$ ) достигается [189] в результате спекания при  $950^\circ$  шихты с весовым соотношением между амблигонитом, гипсом и известняком 6 : 2 : 1\*\*\*. Измельченный до  $-100$  меш спек обрабатывают водой. До выделения из раствора лития осаждают кальций в виде оксалата или карбоната, добавляя  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Разложение смесью  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{CaO}$ , или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с  $\text{CaSO}_4$  позволяет понизить температуру разложения минералов лития, хотя и приводит к получению сложных по составу растворов. Однако первое обстоятельство очень важно, так как открывает возможности для переработки легко сплавляющихся слюистых материалов, и в этом случае смеси  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaSO}_4$ , вероятно, вполне перспективны.

Методы с применением известково-хлоридных смесей. Эти методы разложения перенесены в технологию соединений лития из аналитической химии. Уже более ста лет назад было рекомендовано с целью определения лития в сподумене разлагать его смесью  $\text{CaO} + \text{NH}_4\text{Cl}$  или  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ . Наряду с этим для получения соединений лития, рубидия и цезия предлагалось разлагать лепидолит смесью  $\text{CaO} + \text{CaCl}_2$ . В результате водного выщелачивания плава литий переходит в раствор, из которого после удаления кальция последовательной обработкой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  можно осадить  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [14]. Метод не нашел применения для получения соединений лития, но был использован для разложения силикатов с целью определения в них щелочных элементов [186].

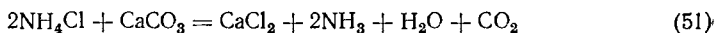
---

\* Можно применять для сподумена смесь  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и гипса [127]. Она же дает хорошие результаты [183] при переработке литиевых слюд (лепидолита, циннвальдита). Например, разложение концентрата циннвальдита (1,2% Li) при  $850-950^\circ$  позволяет получить выход лития до 85% при расходе на 1 т концентрата 0,7 т сухого отбросного гипса и 0,3 т  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

\*\* Ранее Л. Труст [14] для извлечения лития из лепидолита и петалита предложил эту же смесь с добавками  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

\*\*\* Дозировка гипса — фактор не решающий, но избыток  $\text{CaCO}_3$  сказывается отрицательно, так как способствует образованию нерастворимых двойных солей лития и кальция, очевидно, в виде фосфатов.

Разложение смесью  $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$  первоначально предлагалось для определения щелочных элементов в силикатах и широко известно как метод Смита [187]. По этому методу на 1 в. ч. силиката расходуется 1 в.ч.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 8 в. ч.  $\text{CaCO}_3$ . Первоначально при постепенном и слабом нагревании должна пройти реакция



По окончании реакции взаимодействуют между собой  $\text{CaCl}_2$  и силикат. Для полноты разложения необходимо [187] нагревание не ниже  $800^\circ$ , т. е. несколько выше температуры плавления  $\text{CaCl}_2$ . При этом, однако, требуются специальные меры предосторожности, чтобы в процессе разложения не потерять литий в виде  $\text{LiCl}$ . При точном соблюдении всех условий разложения силикатов метод Смита дает отличные результаты: после выщелачивания спека в раствор переходят хлориды щелочных металлов, небольшие количества  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а алюминий и кремний оказываются в нерастворимом остатке.

Именно эта аналитическая методика и была предложена в свое время для получения соединений лития в относительно большом количестве из слюд [14]. После обработки спека водой при кипячении получали раствор  $\text{LiCl}$  (и других  $\text{MeCl}$ ), который фильтровали, обрабатывали  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и после удаления  $\text{CaCO}_3$  упаривали. Из сухого остатка (смесь  $\text{MeCl}$ ) хлорид лития извлекали органическими растворителями.

Очень хороших результатов, как показали М. Н. Соболев и соотр. [30], можно достичь, используя принцип метода Смита при переработке сподумена. По Соболеву, измельченный концентрат сподумена смешивают с  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (1 : 3 : 1 по массе); смесь нагревают 1 ч при  $250^\circ$  (на этой стадии образуется  $\text{CaCl}_2$ , повышается его выход и общий выход реакции; выше  $250^\circ$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  заметно разлагается, не вступая в реакцию). Затем в течение 1 ч температура поднимается до  $750^\circ$ , после чего шихта спекается еще 1 ч. Рассыпчатые спекы легко выщелачиваются холодной водой, в раствор переходит 92% лития от исходного содержания в сырье (при степени разложения 97—98%; часть  $\text{LiCl}$ , таким образом, теряется с отходящими газами). В растворе помимо  $\text{LiCl}$  присутствуют  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и главным образом  $\text{CaCl}_2$  (отношение  $\text{LiCl} : \text{CaCl}_2$  от 1 : 1 до 1 : 3). Соотношение солей в растворе благоприятно, если  $\text{LiCl}$ , загрязненный  $\text{CaCl}_2$ , использовать в дальнейшем для получения  $\text{Li-Ca}$ -лигатур. Но получать из подобного раствора чистые соли лития, к тому же в большом количестве, затруднительно. Неудобен и строго регламентированный режим спекания шихты с выдержками при двух температурах. Однако главное возражение из экономических соображений вызывает применение  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в больших масштабах. Поэтому метод переработки сподумена, основанный на спекании с  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и иногда именуемый хлорирующим обжигом [112], после проверки в укрупненном масштабе не нашел промышленного применения\*.

\* В качестве хлорирующего агента рассматривался  $\text{KCl}$  с добавкой (или без добавки) небольшого количества  $\text{CaO}$  или  $\text{CaCO}_3$  [112].

Так как в конечном итоге главный реагирующий агент в методе Смита—Соболева —  $\text{CaCl}_2$ , естественно, возникает мысль заменить на стадии спекания хлорид аммония хлоридом кальция, который доступен и дешев как побочный продукт многих химических производств. Идея замены  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на  $\text{CaCl}_2$  в технологии соединений лития была впервые проверена Ф. Фраасом и О. Ральстоном [110]. Эта идея также непосредственно вытекает из аналитических методов разложения силикатных минералов с помощью  $\text{CaCl}_2$  или смеси  $\text{CaCO}_3 + \text{CaCl}_2$  [186]. Однако новым в предложении авторов [110] было то, что они предусматривали не перевод образующегося в спеке  $\text{LiCl}$  в раствор, а возгонку его и улавливание в электрофильтрах, вследствие чего разлагать минерал следовало в диапазоне  $1000\text{—}1200^\circ$ . Было показано, что при  $1100^\circ$  можно перевести в  $\text{LiCl}$  до 98% лития, содержащегося в сподумене, если весовое соотношение между минералом,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaCl}_2$  равно  $1 : 3 : 0,3$ . Расход  $\text{CaCO}_3$  в данном случае определяется стремлением связать  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , а расход  $\text{CaCl}_2$  — необходимостью полного перевода лития в  $\text{LiCl}$ . По данным авторов метода [110], количество вносимой таким образом окиси кальция в процесс необходимо и достаточно для образования  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . В этих условиях остаток, получающийся после возгонки  $\text{LiCl}$ , представляет собой в основном ценный цементный материал. Расходуемое количество  $\text{CaCl}_2$  на 20% превышает эквивалентное образующемуся  $\text{LiCl}$ , однако на практике оно оказалось выше; оптимальным следует считать соотношение между сподуменом,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaCl}_2$ , близкое  $1 : 3 : (0,5 \div 1)$ .

Несмотря на то что  $\text{LiCl}$  в парообразном состоянии очень агрессивен и для его улавливания требуются специальные материалы, а очистка возогнанного  $\text{LiCl}$  — трудная проблема, рассмотренный метод разложения сподумена представляет большой интерес. Он позволяет получить технический  $\text{LiCl}$  в одну стадию (другие методы этого не дают) и характеризуется дешевизной применяемых материалов, высокой степенью разложения минерала и извлечением лития в  $\text{LiCl}$  (90%). К тому же количество продукта, требующего дальнейшей переработки, здесь невелико\*.

Для своего времени метод возгонки  $\text{LiCl}$  из сподумена был интересен. Он позволял организовать временное производство соединений лития из сподумена на находившихся вблизи месторождений сподумена цементных заводах с тем, чтобы после получения солей лития в количестве годовой потребности (или более) снова переключить завод на производство цемента. Именно так обстояло дело в период второй мировой войны. Тогда в США, еще не имевших современной развитой литиевой промышленности, метод возгонки  $\text{LiCl}$  из сподумена был применен в крупных промышленных масштабах; клинкер использовался как высококачественный цементный материал [28]. В настоящее время метод возгонки  $\text{LiCl}$  снова оценивается как побочный при условии осуществления производства цемента в больших масштабах ( $\sim 100$  т в

---

\* Более того, переработка технического  $\text{LiCl}$  на такое соединение лития, как  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , не встретит никаких затруднений; потому что осаждение  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  из растворов хлоридов более совершенное, чем из растворов сульфатов.

сутки), ибо для него нужны большие печи из-за большого объема шихты, определяемого высоким расходом реагентов [52]. При удачном решении вопросов, связанных с аппаратурным оформлением, метод возгонки  $\text{LiCl}$  из сподумена может оказаться одним из лучших, так как в принципе он, конечно, применим для извлечения лития из лепидолита, петалита и комплексных руд, содержащих бериллий, ниобий, тантал, олово, хлориды которых (как и  $\text{LiCl}$ ) летучи в условиях процесса и могут быть разогнаны и разделены.

Из других щелочно-хлоридных смесей, предложенных для извлечения лития из его минералов, следует указать на смесь  $\text{KCl} + \text{K}_2\text{CO}_3$  [119] и  $\text{CaCO}_3 + \text{CaSO}_4 + \text{CaCl}_2$  [127]. Вторая смесь, хотя и содержит  $\text{CaSO}_4$ , обуславливает, однако, образование водоизвлекаемого  $\text{LiCl}$ , а не  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

**Переработка карбоната лития на другие технически важные соединения.** Все методы переработки литийсодержащего сырья, успешно применяемые в настоящее время (за исключением известкового), предусматривают получение готового продукта в виде  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Карбонат лития потребляется в больших масштабах непосредственно и служит источником для получения большой гаммы других соединений. Среди них особое значение имеют гидроксид лития и хлорид лития — пока единственный исходный материал для получения металлического лития. Ниже рассматриваются пути переработки  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  на  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{LiCl}$ .

**Получение гидроксида лития.** Самый простой путь для получения гидроксида лития — гидратация  $\text{Li}_2\text{O}$ . Оксид лития, в свою очередь, могла бы быть получена термической диссоциацией  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Однако разложение  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  на воздухе протекает слабо даже при температуре плавления, так как в этих условиях давление диссоциации соединения незначительно.

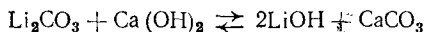
Давно известно, что при нагревании в вакууме диссоциация  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  может протекать вполне успешно, но для этого нужна температура не ниже  $1000^\circ$ . Однако в этом случае образующаяся  $\text{Li}_2\text{O}$  испаряется. Правда, температуру разложения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  можно снизить, но только за счет увеличения продолжительности процесса и более совершенного вакуума. В наше время [25] показано, что разложить  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в вакууме можно выше его температуры плавления. Но чтобы интенсифицировать процесс и облегчить удаление  $\text{CO}_2$ , нужны различные добавки, например  $\text{CaO}$ . А это нежелательно, так как в дальнейшем придется отделять литий от введенных примесей. Попыты разложения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в смеси с углем все еще не увенчались успехом. Также не привело к цели исследование разложения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в атмосфере водорода и инертных газов [10].

Интерес может представить показанная С. И. Складенко и сотр. [188, 189] возможность применения диафрагменного метода производства щелочей для получения  $\text{LiOH}$ . Исследование электролиза растворов  $\text{LiCl}$  (2,5—12,5 моль/л) в электролизере с фильтрующей диафрагмой и твердым катодом показало, что вполне возможно получать растворы  $\text{LiOH}$  вплоть до насыщенных с высоким выходом (95—99%) по току. При упаривании же католита можно выделить в виде  $\text{LiOH}$ .



· H<sub>2</sub>O до 50% образующейся гидроокиси. Это обнадеживающие результаты.

Как сказано выше, LiOH можно получить обменными реакциями и между Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и гидроокисями щелочных и щелочноземельных элементов — KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>. В этом случае разделение продуктов реакции основано на меньшей растворимости сульфатов по сравнению с LiOH. Но быстро устанавливающееся равновесие между Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и KOH или Ca(OH)<sub>2</sub> в растворе имеет следствием низкий выход LiOH. Количественно с получением очень чистой LiOH протекает только реакция с Ba(OH)<sub>2</sub>, но в больших масштабах она не оправдана экономически\*. Пока единственный промышленный метод получения LiOH — каустификация Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> известью в растворе [28, 51] по реакции, предложенной А. Арфведсоном еще в 1819 г.:



Процесс хорошо изучен как в Советском Союзе [30], так и за рубежом [51]. Растворимость при 20° [51] компонентов реакции каустификации показывает, что ее равновесие сдвинуто вправо:

Растворимость, г/100 г H <sub>2</sub> O . . . . .	0,13	0,165	12,8	1,3·10 <sup>-3</sup>
То же, г-экв/100 г H <sub>2</sub> O . . . . .	0,036	4,45·10 <sup>-3</sup>	0,535	2,6·10 <sup>-5</sup>

Однако из данных по растворимости в системе Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — Ca(OH)<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O следует, что максимальная концентрация LiOH в растворе не может быть выше 36 г/л. А это означает, что даже в оптимальных условиях можно получить в процессе каустификации Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> только разбавленные растворы LiOH. Это накладывает специфический отпечаток на технологическую схему переработки Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на LiOH [10].

Ниже рассматривается технологическая схема (рис. 12) получения LiOH·H<sub>2</sub>O из Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на заводе в Миннеаполисе [28], перерабатывающем сподумен по сернокислотной схеме (см. ранее). Суточная производительность ~1000 кг LiOH·H<sub>2</sub>O.

Исходное сырье — влажный Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Он замешивается с Ca(OH)<sub>2</sub> в реакторе. Расход CaO — 105% от теоретически необходимого по реакции (6). Для замешивания используют раствор, остающийся после промывки осадка CaCO<sub>3</sub> (шлама) от предыдущей загрузки. После тщательного перемешивания пульпу нагревают паром до кипения. По окончании реакции она отстаивается. Далее осветленный раствор декантируют (концентрированный раствор содержит от 28 до 36 г/л LiOH) и упаривают. Шлам подвергают трехстадийной противоточной промывке для доизвлечения лития. После третьей промывки жидкий шлам (CaCO<sub>3</sub>) с незначительным содержанием лития перекачивают в приемник и периодически расходуют на нейтрализацию растворов при получении Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (см. рис. 8) или направляют в отвал. Концентрация LiOH в промывных водах (в г/л): первой промывки — 8,3—11,9; второй — 3,6—5,8; третьей — 1,8—3,6. Основной раствор LiOH упаривают в однокорпусном выпарном аппарате до содержания 166 г/л LiOH (кон-

\* Недостатком реакции является также трудность отмывки отвального кека от LiOH.

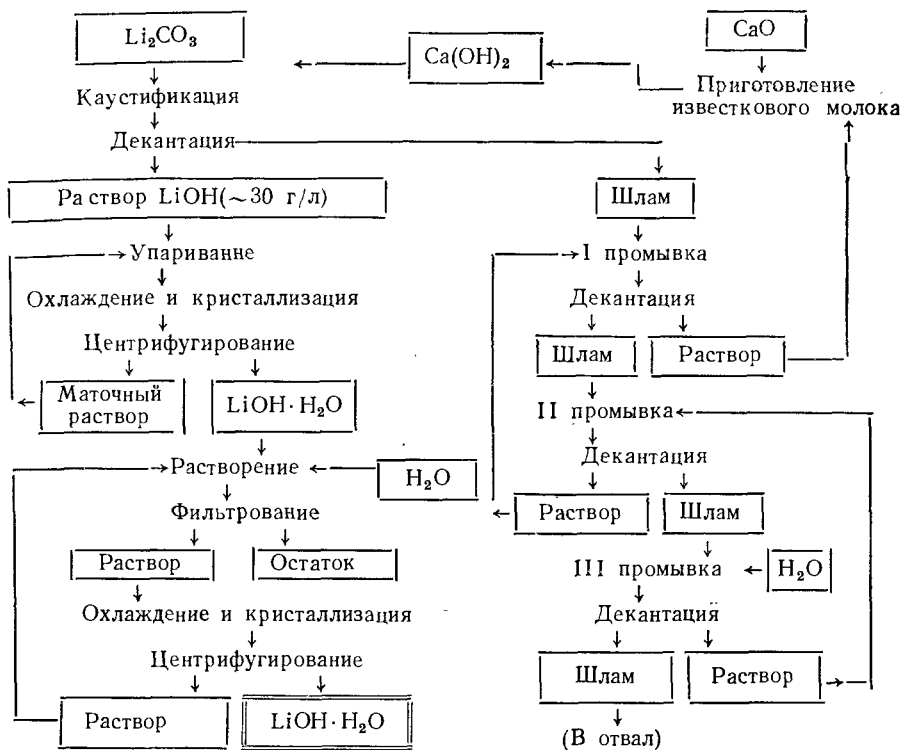


Рис. 12. Технологическая схема получения LiOH на заводе в Миннеаполисе (США)

троль — анализ пробы раствора на содержание LiOH). После этого раствор перекачивают в кристаллизатор (стальной бак), снабженный внутренним змеевиковым холодильником, где температура понижается со 100 до 40° (охлаждение длится 8 ч)\*.

Выделяется гидроокись лития в виде кристаллогидрата LiOH·H<sub>2</sub>O. Его вместе с маточным раствором подают на центрифугу и отжимают 15 мин. Маточный раствор возвращают в выпарной аппарат. Первичные кристаллы LiOH·H<sub>2</sub>O, содержащие некоторое количество извести и другие примеси, перекристаллизовывают. С этой целью их растворяют, нагревая, в маточном растворе от предыдущей кристаллизации до получения раствора с содержанием 166 г/л LiOH. Раствор обесцвечивают небольшим количеством газовой сажи. Сажа затем остается на фильтр-прессе вместе с Ca(OH)<sub>2</sub>. Фильтрат поступает на вторичную кристаллизацию в кристаллизаторах из нержавеющей стали, снабженных змеевиками для охлаждения и механическими мешалка-

\* Более глубокое охлаждение не увеличивает выхода кристаллов.

ми. Кристаллы  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  отделяют от маточного раствора центрифугированием.

Выход лития из  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  в процессе каустификации достигает 90%. Состав перекристаллизованного продукта (в вес. %):  $\text{LiOH}$  — 55,0,  $\text{CO}_3^{2-}$  — 0,2,  $\text{SO}_4^{2-}$  — 0,05,  $\text{Cl}^-$  — 0,003,  $\text{NaOH}$  — 0,05,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,005,  $\text{CaO}$  — 0,08, нерастворимый остаток — 0,01,  $\text{H}_2\text{O}$  — остальное. Аналогичная схема получения  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  принята и на упоминавшемся заводе в Бессемер-Сити.

Получение  $\text{LiOH}$  каустификацией  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  связано с расходом только доступных и дешевых материалов. Однако практика работы многих заводов выявила довольно большое число присущих процессу недостатков:

1) потребность в исходных продуктах высокой степени чистоты;  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  должен содержать возможно меньше примесей, особенно хлоридов,  $\text{CaO}$  не должна содержать алюминия, так как в противном случае образуется алюминат лития — источник безвозвратных потерь;

2) необходимость в энергоемких операциях упаривания растворов  $\text{LiOH}$  низкой концентрации;

3) трудность отмывки  $\text{LiOH}$  из объемистых осадков  $\text{CaCO}_3$ ;

4) необходимость очистки кристаллов  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  перекристаллизацией;

5) невысокий выход лития в  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , особенно если учесть, что в процессе каустификации  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  осуществляется, в сущности, одна химическая реакция.

Все эти недостатки умаляют ценность метода каустификации  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и указывают на целесообразность изыскания нового более эффективного и экономичного способа получения гидроокиси лития. В этой связи уместно напомнить о работах по изучению термической диссоциации  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (см. ранее). Возникающие при ее осуществлении преимущественно технические трудности носят, очевидно, временный характер и вполне преодолимы.

Получение хлорида лития. Для получения  $\text{LiCl}$  вполне применимо прямое хлорирование  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (или  $\text{Li}_2\text{O}$ ) хлором или хлористым водородом. Однако в промышленных масштабах пока применяется способ, основанный на растворении  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (или  $\text{LiOH}$ ) в соляной кислоте.

Технические  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , применяемые в производстве  $\text{LiCl}$ , обычно предварительно очищают, так как содержащиеся в них примеси препятствуют получению  $\text{LiCl}$ , по качеству отвечающего требованиям электрохимического процесса получения металлического лития. Для очистки  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  пригоден метод Д. Труста — перекристаллизация через хорошо растворимый  $\text{LiHCO}_3^*$ . Для очистки кристаллогидрата  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  применяют или его перекристаллизацию, или перевод в  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , пропуская  $\text{CO}_2$  через раствор  $\text{LiOH}$ . Но можно, как

---

\* По этому методу через водную суспензию  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  пропускают  $\text{CO}_2$  для получения раствора  $\text{LiHCO}_3$  с концентрацией 50—60 г/л (в пересчете на  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). После отделения нерастворившихся примесей  $\text{LiHCO}_3$  разрушают, кипятя раствор; выделяется чистый  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [10].

это часто делается, очищать раствор  $\text{LiCl}$ , образующийся при растворении  $\text{LiOH}$  в соляной кислоте.

Получение  $\text{LiCl}$  связано с двумя трудностями, относящимися к процессу упаривания его растворов и к последующему обезвоживанию образовавшейся соли. Первопричины трудностей — высокая корродирующая агрессивность  $\text{LiCl}$  и его растворов и большая гигроскопичность безводной соли. Строго говоря,  $\text{LiCl}$  при нагревании разрушает почти все металлы (кроме платины и тантала). И это сильно осложняет упаривание его растворов. Ранее растворы  $\text{LiCl}$  упаривали в железных луженых чашах, в настоящее время упаривают в оборудовании из устойчивых к действию  $\text{LiCl}$  спецсплавов. Для окончательного обезвоживания используют керамическую аппаратуру. Ниже дано краткое описание [28] схемы (рис. 13) установки (производительность 55 кг/ч) для получения безводного  $\text{LiCl}$  на заводе в Миннеаполисе, где исходный продукт —  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с влажностью 8—12%.

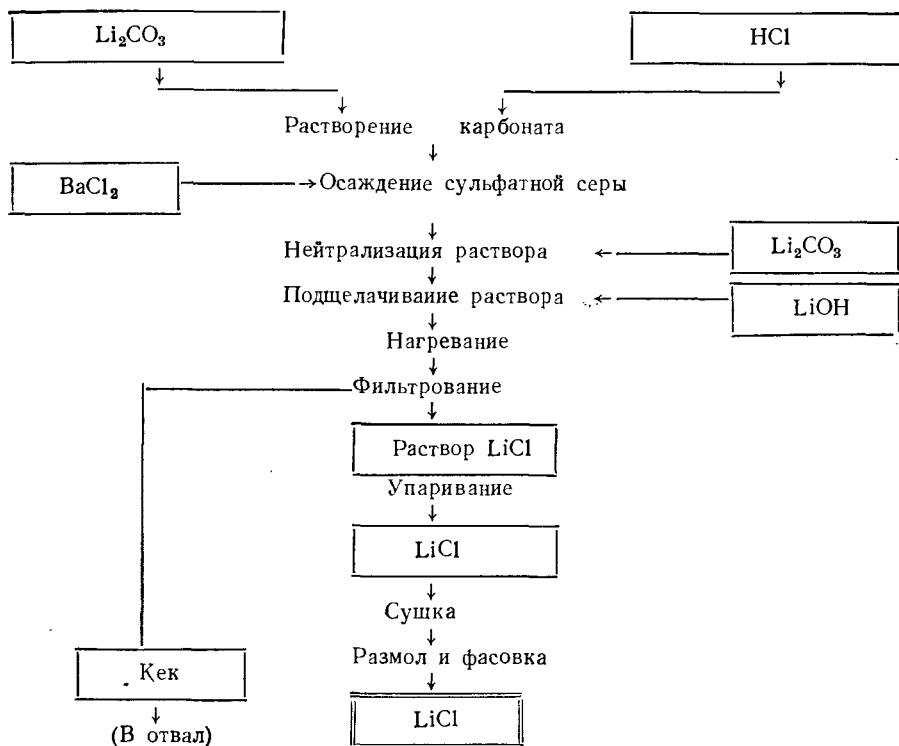


Рис. 13. Технологическая схема получения  $\text{LiCl}$  на заводе в Миннеаполисе (США)

Первый этап — растворение  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в 30%-ной соляной кислоте в гуммированном реакторе. Получается раствор с содержанием  $\sim 360$  г/л  $\text{LiCl}$  ( $d = 1,18\text{—}1,19$  г/см<sup>3</sup>). Дается небольшой избыток кис-

лоты. После краткого (0,5 ч) перемешивания из кислого раствора с помощью  $\text{BaCl}_2$  осаждают сульфат-ионы. Далее раствор нейтрализуют карбонатом лития. Добавляют еще  $\text{LiOH}$  до получения 0,01 н. (по  $\text{LiOH}$ ) раствора. При кипячении такого слабощелочного раствора примеси  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$  и других элементов выделяются в виде гидроокисей, карбонатов или основных карбонатов. После фильтрования раствора через гуммированный рамный фильтр-пресс он поступает в гуммированный сборник.

Часть  $\text{LiCl}$  в виде 40%-ного раствора находит непосредственный сбыт, а большую часть  $\text{LiCl}$  перерабатывают на безводную соль. Ее получают в последовательно соединенных выпарной башне и сушильном барабане. Выпарная башня облицована керамикой и заполнена керамической же насадкой. Снизу вверх через башню продувают горячие газы, отходящие из сушильного барабана. Упаренный раствор собирают в приемнике в низу башни. Часть его вновь поступает на верх башни, остальная часть стекает в питатель сушильного барабана. Процесс регулируется так, что твердая соль выпадает не в башне, а в сушильном барабане. Загустевший в нем  $\text{LiCl}$ , постепенно продвигаясь и превращаясь в гранулы, поступает в разгрузочный желоб на выходе сушильного барабана.

В связи с тем, что  $\text{LiCl}$  выходит из барабана в виде комков, его перед упаковкой размалывают в молотковой дробилке до минус 2,4 мм. Качество  $\text{LiCl}$  удовлетворяет следующим требованиям (содержание примесей в %): ( $\text{NaCl} + \text{KCl}$ ) — 0,5,  $\text{CaCl}_2$  — 0,15,  $\text{BaCl}_2$  — 0,01,  $\text{SO}_4^{2-}$  — 0,01,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,006,  $\text{H}_2\text{O}$  — 1,0, нерастворимый остаток — 0,015, щелочность (в расчете на  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) — 0,1.

**Получение металлического лития.** В получении металлического лития есть ряд особенностей, связанных с его высокой химической активностью. Во всех металлургических процессах его получения должна предусматриваться та или иная защита от азота, кислорода, двуокиси углерода и паров воды, снижающих выход металла, затрудняющих получение его в чистом состоянии и создающих опасность самовозгорания. Ограничен выбор материалов для аппаратуры, так как корродирующее действие расплавленного металла очень велико. Особенно сложна проблема глубокой очистки металлического лития [10].

Получить литий можно электрохимически или вакуумтермически, восстанавливая его соединения.

**Электрохимический метод.** Низкий ( $-3,02$  В) нормальный потенциал лития исключает возможность его получения из водных растворов солей\*. Электролиз растворов галогенидов лития в органических растворителях (пиридине, ацетоне, нитробензоле) дает небольшой выход по току (30—40%). Поэтому практическое значение получил только электролиз расплавленных солей.

---

\* Из водных растворов литий можно выделить лишь электролизом  $\text{LiCl}$  на ртутном катоде. Получается амальгама, содержащая 0,05% лития [31]. Из нее в процессе отгонки ртути в вакууме получают чистый литий. Однако такой путь получения лития при существующих масштабах его производства не может иметь практического значения.

Так как электролиз расплавов следует всегда проводить при возможно более низкой температуре, то относительно лучшие в этом смысле исходные соли — галогениды лития. Однако электролиз расплавов индивидуальных LiF и LiCl оказался непригодным вследствие все же высоких температур их плавления\*, при которых давление пара металлического лития становится заметным. Бромид и иодид лития — дорогие и малодоступные соли, к тому же частично разлагающиеся выше температуры их плавления.

Чтобы понизить рабочую температуру электролиза, в качестве электролита применяют только смеси LiCl, выбираемого по экономическим соображениям, с другими галогенидами. Использование смесей солей при электролизе расплавов преследует и другие цели: уменьшение летучести солей, частичное устранение анодного эффекта и в большинстве случаев увеличение электропроводности. Выбирая состав электролита, исходят из целесообразного сочетания ряда физико-химических характеристик его компонентов. Основной (расходуемый) компонент должен быть дешев, термически устойчив, нелетуч, относительно легкоплавок, негигроскопичен, обладать хорошей электропроводностью и возможно более низким потенциалом разложения. Второй компонент (солевая добавка) наряду с отмеченными свойствами должен иметь более высокий потенциал разложения при рабочей температуре электролиза и образовывать с основным компонентом системы эвтектического типа или твердые растворы с минимумом на кривой плавкости.

В промышленном масштабе литий повсеместно получают методом А. Гунтца [190], еще в 1893 г. предложившего низкоплавкий электролит в виде смеси равных весовых количеств LiCl и KCl\*\*. Это соотношение весьма близко к составу эвтектической смеси системы LiCl—KCl (58,5 мольн. % LiCl и 41,5% KCl; плавится при 361°). На основе данного метода в начале нашего века было организовано производство лития в США и Австрии [191]. В Советском Союзе электрохимический метод получения лития из расплава LiCl и KCl был исследован и освоен Н. А. Изгарышевым и С. А. Плетневым [192].

Применение смеси LiCl + KCl имеет свой недостаток — близость потенциалов разложения обоих хлоридов\*\*\*, приводящий к загрязнению лития калием. Поэтому продолжается изучение возможности использования других смесей\*\*\*\*.

В целом чистота получаемого лития зависит от чистоты исходных хлоридов, состава электролита (при обеднении его хлоридом ли-

---

\* Использование одного LiCl невозможно также вследствие его высокой летучести и большой гигроскопичности.

\*\* Только для получения особо чистого лития применяют электролиз расплава эвтектической смеси LiCl + LiBr, не содержащей посторонних катионов [191]. Однако в процессе электролиза здесь расходуется LiBr — более дорогая соль, имеющая более низкий потенциал разложения, чем LiCl [112, 121].

\*\*\* Так, при 405° потенциал разложения LiCl в эвтектическом расплаве с KCl 3,78 В, а потенциал разложения KCl в эвтектическом расплаве его с LiCl 3,89 В [41]. Следовательно, разность потенциалов разложения KCl и LiCl всего 0,11 В. Но с повышением температуры она еще уменьшается [10].

\*\*\*\* Заслуживают внимания смеси LiCl + LiF [191], LiCl + BaCl<sub>2</sub> [193].

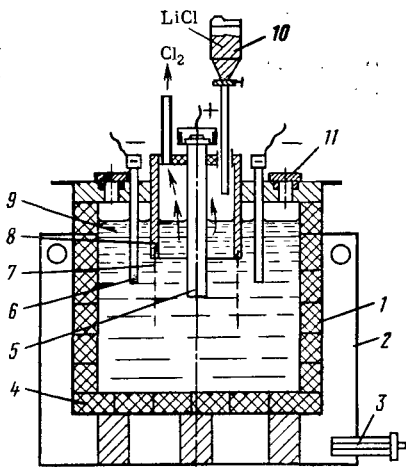


Рис. 14. Схема электролизной ванны для получения лития:

1 — стальной кожух; 2 — камера для разогрева ванны; 3 — газовая или нефтяная форсунка; 4 — футеровка; 5 — графитовый анод; 6 — стальные катоды; 7 — диафрагма из железной сетки; 8 — диафрагма из химически и термостойкого материала; 9 — жидкий литий; 10 — бункер для загрузки солей; 11 — отверстие для удаления жидкого лития

тия содержание калия в металле возрастает), материала футеровки ванн и электродов\*, режима электролиза. На современных предприятиях стремятся использовать LiCl с минимальным содержанием NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: напряжение разложения указанных солей меньше, чем у LiCl (следовательно, литий будет загрязняться натрием, магнием и кальцием), а анионы вследствие разряда на графитовых анодах нарушают процесс электролиза и увеличивают расход анодов [191].

Футеруют ванны многими материалами, обладающими различной химической стойкостью в расплавленном электролите. Алундовая и муллитовая футеровки загрязняют литий алюминием (до ~1%), тальк-магнезитовая и тальк-хлоритовая — значительным количеством магния и кремния. Более коррозионноустойчивы графит, графито-шамотные кера-

мические массы и керамика на основе двуокиси циркония [14, 112, 191]. Графитовая футеровка дает более чистый металл, так как в этом случае чистота зависит главным образом от качества исходных солей. Все же для получения металла высокой чистоты применяют металлические ванны с водоохлаждаемыми стенками, в которых футеровка образуется за счет гарниссажа из застывших солей [191].

Лучший материал для анодов графит. Однако при взаимодействии лития с ним образуется карбид лития, разлагающийся в расплавленном электролите с выделением углерода [191]. Катоды обычно выполняют из низкоуглеродистой стали (пластины, стержни), так как растворимость железа в литии мала (<0,01%). Еще более стойки к действию расплавленного лития ниобий и тантал, но они пока еще дороги.

Катодное и анодное пространство ванн обычно разделяют диафрагмами из алунда, талька или железной сетки. Защита расплавленного лития от взаимодействия с воздухом, как правило, не применяется, так как металл, всплывающий на поверхность электролита, защищен тонкой пленкой солей [191].

\* Материал футеровки ванн и электродов определяет в основном и их долговечность.

Для электролиза расплавов LiCl и KCl предложены электролизеры разных типов [14, 78, 112, 191, 192]. Представление об их конструкции в общем виде дает рис. 14.

Смесь высушенных LiCl и KCl расплавляют, нагревая всю ванну пламенем газовой или нефтяной форсунки, затем подают на электроды постоянное напряжение, после чего подогрев прекращают. В дальнейшем электролит поддерживается в расплавленном состоянии при рабочей температуре электролиза (400—460°) за счет тепла, выделяющегося в результате прохождения тока через расплав. В зависимости от размеров ванны и электродов напряжения при электролизе колеблется от 6 до 20 В, а сила тока — от 80 до 900 А (в расчете на рабочую поверхность электрода). Плотность тока на катоде 2,0—5,0, а на аноде 0,8—1,5 А/см<sup>2</sup> [112, 191, 192]. Литий, выделяющийся на катоде, собирается в расплавленном состоянии на поверхности электролита и по мере накопления удаляется из ванны. Хлор из анодного пространства отсасывают вентиляторами и направляют в отделение абсорбции. Содержание LiCl в ванне поддерживают на уровне 55—57 вес. % [191], периодически внося в анодное пространство его новые порции в виде тщательно высушенного порошка [10]. Так как футеровка и аноды со временем разрушаются, загрязняя электролит и образуя отложения шлама на дне ванн, периодически меняют электролит, который затем регенерируют [124].

На получение 1 кг лития расходуется 7—11 кг LiCl и от 40 до 144 кВт·ч электроэнергии [14, 78, 112, 121]. Выход по току 90—93% [112, 191].

В качестве основной примеси электролитический литий содержит натрий и калий. Его примерный состав (вес. %) [191]: Na — 0,3—2,5; K — 0,02—1,50; Al 0,002—0,12; Mg — 0,003; Ca, Fe, Cu — 0,001—0,04; Si — 0,004—0,8; Cl — 0,01.

На заводе в Миннеаполисе исходный LiCl содержит: 0,5% (NaCl + KCl), 0,15% CaCl<sub>2</sub>, 0,01% BaCl<sub>2</sub>, 0,01% SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 1,0% H<sub>2</sub>O. Хлорид лития используется для электролиза в составе эвтектической смеси с KCl. Ванной служит коробка (1220 × 1830 × 915 мм) из котельного железа, футерованная графитовыми блоками на углеродистом цементе. Снаружи она обложена огнеупорным кирпичом. В ней четыре графитовых анода ( $d = 204$ ,  $l = 1830$  мм каждый) и стальные катоды. Ванна потребляет ток 8600 А, напряжения 6—6,6 В. Расплавленный металл периодически вычерпывается по мере скопления его в катодном пространстве\*. Суточная производительность ванны 40 кг [28, 191]. Несмотря на близость напряжений разложения LiCl и KCl, высокое качество исходного LiCl и графитовая футеровка обеспечивают получение лития, загрязненного практически только натрием. Содержание примесей: 0,6% Na, 0,01% K, 0,02% Ca, 0,001% Fe, 0,06% N<sub>2</sub>. Выход по току 90%, извлечение 95% [191].

Близки к описанным показатели, получаемые на ряде других производств, достаточно подробно рассмотренных в специальных

---

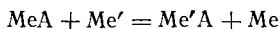
\* Электролизер работает без замены футеровки три месяца. Аноды работают столько же; их можно заменять, не нарушая хода процесса.



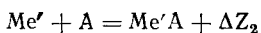
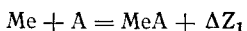
монографиях [112, 191] и руководствах по электрометаллургии [194]. Следует признать, что эти показатели характеризуют электрохимический метод получения металлического лития как вполне эффективный; другие методы пока не могут с ним конкурировать. Более того, электролиз в настоящее время единственная основа для получения различных сплавов лития, приобретающих все большее значение в качестве лигатур, раскислителей и дегазаторов [10, 112].

Однако электрохимический метод имеет немало недостатков. Прежде всего исходный безводный LiCl высокой чистоты получается с трудом и дорого. Некоторое загрязнение выделяющегося при электролизе лития натрием вызывает дополнительные операции по очистке. Далее, потребляется постоянный ток низкого напряжения, что увеличивает стоимость металла. Наконец, необходимо обезвреживать выделяющийся на аноде хлор [112]. Из-за всего этого проводятся многочисленные поисковые работы, в частности, вызывают большой интерес металлотермические методы получения лития. Начатые в конце прошлого века исследования металлотермических процессов получения лития в настоящее время сильно расширились. Правда, ряд встретившихся затруднений все еще не позволяет, несмотря на большие достижения вакуумной техники, использовать новые методы получения лития в промышленном масштабе. В связи с этим укажем только на имеющиеся возможности.

**Метод вакуумтермического восстановления.** Разработка методов металлотермического получения редких щелочных металлов целиком основывается на достижениях вакуумной техники. Необходимость в специальных вакуумтермических установках [195, 196] определяется заметным давлением пара этих металлов при температуре их восстановления, изменяющим давление в системе в целом, а значит, и влияющим на направление и скорость реакции. Для вакуумтермического процесса исключительно важное значение имеет выбор восстанавливаемого соединения и восстановителя. С этой целью сопоставляют изобарно-изотермические потенциалы реакций восстановления [195, 197]:



Каждую подобную реакцию можно представить в виде алгебраической суммы двух частных реакций:

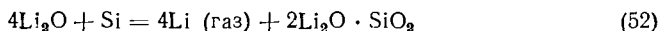


Разность  $\Delta Z = \Delta Z_1 - \Delta Z_2$  и есть мера способности вытеснения одних металлов из их соединений другими. Чем больше при данной температуре отрицательное значение  $\Delta Z$ , тем легче протекает реакция восстановления.

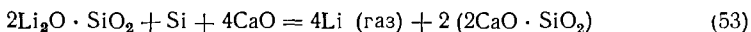
Эффективность вакуумтермического восстановления зависит также от ряда других физико-химических факторов, таких, как способность к образованию между восстановителем и получаемым металлом интерметаллидов, твердых растворов или сплавов; гигроскопичность исход-

ного соединения и т. п. Многие неудачи при освоении металлургического восстановления редких щелочных металлов были связаны с недооценкой именно этих факторов [10]. Из многочисленных соединений лития хорошие результаты при вакуумтермическом восстановлении [78, 112, 198] дают лишь его окись и моноалюминат.

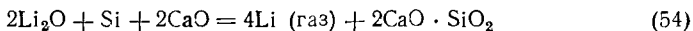
Вакуумтермическое восстановление окиси лития. Исходную окись лития получают из  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , прокаливая в вакууме при  $850^\circ$  брикетированную смесь  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CaO}$  в весовом соотношении 1 : 1,5. Добавка  $\text{CaO}$  к  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  предотвращает расплавление последнего и этим облегчает выделение  $\text{CO}_2$  [25]. Восстановителями служат кремний и алюминий. Процесс проводят в присутствии окиси кальция, которая связывает образующиеся в результате реакции окислы, предотвращая непроизводительный расход  $\text{Li}_2\text{O}$  [78, 112, 198]. Так, в случае восстановления одним кремнием протекает реакция, в результате которой половина лития остается связанной:



Поэтому потребовалось бы дополнительное восстановление силиката лития:

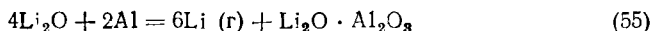


Восстановление  $\text{Li}_2\text{O}$  кремнием в присутствии  $\text{CaO}$  может быть выражено уравнением

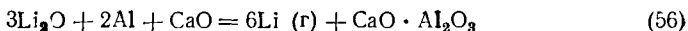


Для вакуумтермического восстановления  $\text{Li}_2\text{O}$  смесь ее с  $\text{CaO}$  измельчают до 100 меш, брикетируют вместе с порошком кремния, взятого с 10%-ным избытком по сравнению с количеством, предусматриваемым уравнением (52), и нагревают в вакууме (0,001 мм рт. ст.) при  $950$ — $1000^\circ$ . Литий возгоняется и конденсируется. Выход его более 75%\*. Основные примеси: 0,01% Si и 0,04% Ca.

Если  $\text{Li}_2\text{O}$  восстанавливать алюминием, то протекает реакция



В присутствии извести литий восстанавливается полностью:

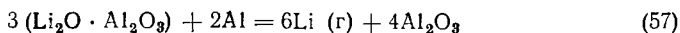


Если в качестве восстановителя берут порошкообразный алюминий, то высокий выход лития (80—85%) достигается при более низкой температуре нагрева шихты [25].

*Вакуумтермическое восстановление моноалюмината лития.* Исходный моноалюминат лития  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  получают взаимодействием в вакууме  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , взятых в мольном соотношении 1 : 1 [112, 198], или спеканием  $\text{LiOH}$  с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $800^\circ$  и атмосферном давлении [196].

\* Увеличением температуры нагрева шихты выход можно повысить до 93% [25].

Имеются [112] данные о том, что весьма чистый литий можно получить из  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  восстановлением с помощью алюминия:



Восстанавливают по реакции (57)\* в вакууме (0,1—0,5 мм рт. ст.) при 1150—1200°. Выход лития 95—98% [78, 112, 196].

*Вакуумтермическое получение лития из сподумена.* Металлотермические методы получения лития представляют особый интерес в применении непосредственно к минеральному сырью. Пока в полупромышленном масштабе применяется только прямое получение лития из сподумена при нагревании его в смеси с восстановителем и карбонатом кальция [10, 78, 112, 132]. По этому способу измельченные до 200 меш сподумен и ферросилиций (75% Si) тщательно смешивают с  $\text{CaCO}_3$  в весовом соотношении 3,55 : 1 : 8,3 [112, 132], брикетируют и загружают в реторту. Восстанавливают в вакууме (0,01—0,03 мм рт.ст.) при 1050—1150°; выход ~90%. Дистиллированный литий собирается в конденсаторе в виде компактного слитка чистотой до 90%. Основная примесь в нем — магний, переходящий в черновой металл из природного известняка [132]. Такой же выход лития (94%) получен [78, 132] при нагревании в вакууме (0,01 мм рт. ст.) до 1100° гранулированной смеси состава (вес. %): сподумена — 40, алюминия — 5, окиси кальция — 55. Содержание примесей в черновом металле (вес. %): Mg — 5—38, Na — 0,6—7,5, K — 1—2.

**Рафинирование лития.** Первичный металлический литий содержит примеси Na, K, Mg, Ca, Al, Si, Fe и других элементов, продукты коррозии лития и механические включения.

Чтобы удалить механические примеси, жидкий литий фильтруют через титановую, молибденовую или железную перфорированную жесть. С той же целью переплавляют литий при температуре, близкой к его плавлению, затем разделяют металл и примеси на основе различия в плотности. Переплавляют в железных тиглях\*\* под слоем парафинового, вазелинового или трансформаторного масла, под защитой паров керосина, или в атмосфере инертного газа [28, 112, 121] (этим расплавленный металл предохраняется от действия воздуха).

От кислорода и азота очищают с помощью геттеров — металлов с большим сродством к этим элементам и одновременно малорастворимых в литии при высокой температуре (титан, цирконий). Выдерживая в расплавленном литии при 800° 24 ч титановую губку, получают металл, содержащий лишь следы кислорода и азота. Применимо и длительное вымораживание [191]. Такие примеси, как Na, Mn, Ca, Fe, Cu (но не Mg), можно удалять зонной плавкой [199].

Наибольшее значение среди всех методов рафинирования лития приобрела вакуумная дистилляция [10, 78, 112, 196], которая позво-

---

\* Другие алюминаты лития восстанавливаются труднее, требуют более высоких температур.

\*\* Особо чистый металл получают, переплавляя литий в тиглях из  $\text{ZrO}_2$ , футерованных LiF, который устойчив против действия расплавленного лития до 800° [112].

ляет очистить литий от примесей щелочноземельных, тяжелых металлов и магния. Примерный состав примесей после дистилляции лития [10]: 0,01—0,06% Na (0,3—1,4), 0,001—0,015% K (0,03), 0,002% Mg (0,06—0,18), <0,005% Ca (0,04), 0,001—0,0004% Fe (0,003—0,005)\*. Для полноты удаления примесей из лития методом вакуумной дистилляции (при достигнутом в системе вакууме) большое значение имеет правильный выбор степени нагрева камеры испарения и конденсатора. Так, при 600—800° и остаточном давлении  $10^{-3}$ — $10^{-5}$  мм рт. ст. содержание, например, натрия снижается с 0,5 до 0,001—0,003%, если температура конденсатора 340—420°; выход очищенного металла 85—90% [10].

Качество очищенного лития в значительной степени определяется также конструкционным материалом дистилляционной установки. В интервале от 250 до 900° вполне устойчивы против действия расплавленного лития титан, ниобий, молибден и чистое железо; до 800° достаточно устойчивы хромистые (17% Cr) стали [10].

**Правила обращения с литием. Упаковка. Хранение.** Особенно пожароопасны плавка, разлив и переплавка лития. Загоревшийся металл засыпают [10] заготовленной смесью, состоящей на 80—98% из инертного материала (графит, хлорид натрия), органических веществ (твердая смола, смешанная с полиэтиленом) и небольших добавок (остальное) стеаратов и талька. Тушат пламя сухим NaCl или Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (но не NaHCO<sub>3</sub>). Горящий металл (до нескольких килограммов) заливают четырехкратным по объему количеством минерального масла. Поэтому, работая с литием, надо поблизости всегда иметь наготове большие контейнеры с минеральным маслом [10].

Расфасованный литий хранят в герметически закрытых стальных коробках под слоем пасты из парафина и минерального масла [14, 78, 112]. Допускается хранение под газOLIном или петролейным эфиром в заполненных доверху и герметизированных сосудах [19]. Кратковременное хранение предусматривает защиту металла слоем масла (вазелинового, парафинового) или керосина.

В настоящее время литий выпускают в виде гранул, прутков, слитков, стержней, проволоки\*\*. Правила обращения и хранения распространяются на все товарные формы лития. Новый способ хранения лития заключается в упаковке его (запрессовке) в герметичные тонкостенные оболочки (трубы) из алюминия или меди. Это упрощает пользование литием (можно отрезать кусок любой величины, не нарушая герметичность остатка), особенно когда его применяют для легирования, получения сплавов или раскисления металлов [112, 191]. Перед применением лития защитные вещества смывают петролейным эфиром или бензолом, следы которых удаляют испарением в вакууме.

Для утилизации лития остатки его обрабатывают этиловым спиртом; полученный алкоголь лития разрушают водой.

---

\* В скобках указано исходное содержание примеси.

\*\* Прутки и проволоку получают, выдавливая металл на гидравлическом прессе при пропускании изделий через ванну с расплавленным вазелином. Затем их режут на куски.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Физический энциклопедический словарь, т. II. «Советская энциклопедия», 1962, с. 607—609 («Литий»).
2. Э. Э. Шпильрайн и др. Теплофизические свойства щелочных металлов. Изд-во Стандартов, 1970.
3. М. А. Филянд, Е. И. Семенова. Свойства редких металлов. «Металлургия», 1964.
4. Краткая химическая энциклопедия, т. II. «Советская энциклопедия», 1963, с. 295—298 («Потенциал ионизации»).
5. Н. В. Белов. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд-во АН СССР, 1947.
6. Г. Б. Бокый. Введение в кристаллохимию. Изд-во МГУ, 1954.
7. О. А. Сонгина. Редкие металлы. «Металлургия», 1964.
8. Химия и технология редких и рассеянных элементов, т. I. Под ред. К. А. Большакова. «Высшая школа», 1965, с. 9—56.
9. Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, Syst.-№ 20, Lithium, 8 Auflage. Berlin, 1960.
10. В. Е. Плющев, Б. Д. Степин. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. «Химия», 1970.
11. Краткая химическая энциклопедия, т. II. «Советская энциклопедия», 1963, с. 201—205 («Изотопы»).
12. М. Мот, П. Фрост. Литий и его сплавы. Материалы для атомных реакторов. ИЛ, 1956.
13. Ядерные реакторы. Ч. II. Техника ядерных реакторов. Материалы КАЭС США. ИЛ, 1957.
14. Ф. И. Шамрай. Литий и его сплавы. Изд-во АН СССР, 1952.
15. D. L. Martip. Proc. Roy. Soc., **254**, 444 (1960).
16. А. Буркхарт. Механические и технологические свойства чистых металлов. Metallurgizdat, 1941.
17. И. Е. Вилькомирский, М. Б. Рейфман. Цветные металлы, № 4, 63 (1946).
18. Краткая химическая энциклопедия, т. II. «Советская энциклопедия», 1963, с. 977—984.
19. А. И. Белов, Л. А. Фирсанова, Н. Н. Померанцев. Труды Московского института цветных металлов имени М. И. Калинина. Вып. 25. Metallurgizdat, 1955, с. 172—179.
20. В. К. Гришин, М. Г. Глазунов, А. Г. Аракелов и др. Свойства лития. Metallurgizdat, 1963.
21. В. Е. Плющев. Сб. «Литий». ИЛ, 1959, с. 7—18.
22. M. Hansen, K. Anderko. Constitution of Binary Alloys, 2nd. ed. New-York, 1958.
23. H. Smith, T. Sugden. Proc. Roy. Soc., **A219**, 204 (1953).
24. H. Vetter. Euro ceramik, **6**, 48 (1956).
25. В. Кроль, А. Шлехтен. Сб. «Литий». ИЛ, 1954, с. 47—55.
26. C. H. Shomate, A. J. Cohen. J. Amer. Chem. Soc., **77**, 285 (1955).
27. А. Н. Крестовников, А. С. Шахов. Физико-химические и термодинамические свойства редких элементов. Metallurgizdat, 1943.
28. Р. Хедер, Р. Нильсен, М. Херре. Сб. «Литий». ИЛ, 1954, с. 5—22.
29. W. Feitp. Bull. Amer. Ceram. Soc., **27**, 492 (1948).
30. М. Н. Соболев, В. В. Лотов, П. И. Асоков. Редкие металлы. Вып. 3, 47; вып. 4—5, 41; вып. 6, 33 (1932).
31. С. И. Скляренко, Б. А. Сахаров. ЖПХ, **20**, 406 (1947); ЖОХ, **17**, 1385 (1947); ЖФХ, **21**, 97 (1947).
32. D. C. Hodgman. Handbook of Chemistry and Physics, 38th ed. Cleveland, 1956.
33. В. И. Спицын, М. А. Мееров. ЖОХ, **22**, 2079 (1952).
34. Ху Кэ-юань. ЖНХ, **4**, 1910 (1959).
35. Н. К. Воскресенская, Н. Н. Евсеева, С. И. Беруль, И. П. Вещетина. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей, т. I. Двойные системы. АН СССР, 1961.

36. А. Б. Здановский, Е. И. Ляховская, Р. Э. Шлеймович. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем, т. I. Трехкомпонентные системы. Госхимиздат, 1953.
37. В. И. Спицын, М. А. Мееров. ЖОХ, 22, 1282 (1952).
38. Chemical and Physical Properties of Lithium Compounds. Foote Mineral Company, Philadelphia, 1957.
39. A. N. Campbell, E. M. Kartzmark. Canad. J. Chem., 34, 1405 (1956).
40. П. С. Киндяков, А. В. Хохлова. Тр. МИТХТ имени Ломоносова. Вып. 6, 9 (1956).
41. Г. Париссакис, В. Тредвелл. Сб. «Литий». ИЛ, 1959, с. 171—177.
42. J. Zeman. Acta Cryst., 10, 664 (1957).
43. W. M. Latimer. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, 2nd ed. New-York, 1953.
44. Г. Реми. Курс неорганической химии, Т. I. ИЛ, 1963.
45. F. Ullmann. Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 11, 3 Auflage. München—Berlin, 1960.
46. A. Seidell. Solubilities of Inorganic and Metalorganic Compounds, v. 1. New-York, 1940.
47. В. Е. Плющев, В. В. Тулинова. ЖНХ, 2, 467 (1957); сб. «Химия редких элементов». Вып. 3. АН СССР, 1957, с. 3—5; Научные доклады высшей школы. Сер. «Химия и химическая технология», № 1, 9 (1958).
48. Г. Г. Уразов, З. И. Лифатова. ЖПХ, 17, 16 (1944).
49. Ю. И. Остроушко, И. В. Музалевская, В. С. Крупко. ЖНХ, 6, 229 (1961).
50. В. Е. Плющев, Л. В. Куртова. ЖНХ, 8, 2381 (1963).
51. Я. Шнейдер. Сб. «Литий». ИЛ, 1959, с. 148—155.
52. П. Ландольт. Сб. «Литий». ИЛ, 1959, с. 296—302; 305—311.
53. Н. П. Коцупало, И. В. Гусева, О. Г. Евтеева, И. С. Лилеев. Сб. «Редкие щелочные элементы». «Наука», Новосибирск, 1967.
54. T. W. Richards, H. H. Willard. J. Amer. Chem. Soc., 32, 5 (1910).
55. J. F. Suttle. The alkali metals. New-York, 1957.
56. C. J. Smithells. Metals Reference Book. v. 2, 2nd ed. London, 1955.
57. G. Petit, A. Stremieu. Compt. rend., 243, 360 (1956).
58. А. М. Евсеев, Г. В. Пожарская, Ан. Н. Несмеянов, Я. И. Герасимов. ЖНХ, 4, 2189 (1959).
59. И. В. Таианаев. Сб. «Химия редких элементов». Вып. 1. АН СССР, 1954, с. 33—39.
60. В. И. Спицын, В. И. Шостак, М. А. Мееров. ЖОХ, 22, 758 (1952).
61. В. И. Спицын, В. И. Шостак. ЖОХ, 22, 1063 (1952).
62. В. И. Спицын, М. А. Мееров. ЖОХ, 22, 1071 (1952).
63. М. И. Равич, Л. Ф. Ястребова. ЖНХ, 8, 202 (1963).
64. В. Е. Плющев, И. В. Шахио, Л. Н. Комиссарова, Г. В. Надеждина. Научные доклады высшей школы. Сер. «Химия и химическая технология», № 2, 279 (1958); Тр. МИТХТ имени Ломоносова. Вып. 7, 45 (1958).
65. В. Е. Плющев, И. В. Шахио. ЖАХ, 8, 293 (1953).
66. C. A. Jacobson. Encyclopedia of Chemical Reactions, v. 1 Y, VI. New-York, 1959.
67. I. R. Neiks, A. V. Gargrett. J. Amer. Chem. Soc., 76, 2587 (1954).
68. И. В. Тананаев, С. М. Петушкова, Г. В. Шпинева. ЖНХ, 3, 1071 (1958).
69. Я. А. Фиалков. Межгаллоидные соединения. АН УССР, 1958.
70. Н. И. Пирогова, Б. В. Эршлер. ЖПХ, 29, 1128 (1956).
71. W. B. Pearson. Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. London—New-York—Los Angeles, 1958.
72. R. Juza, W. Giegen, J. Haug. Z. anorg. allg. Chem., 300, 61 (1959).
73. R. Juza, J. Haug. Z. anorg. allg. Chem., 309, 276 (1961).
74. R. Juza, K. Opp. Z. anorg. allg. Chem., 266, 325 (1951).

75. Е. И. Ахумов. Авт. свид. СССР 46909 (1936); Chem. Abstr., **33**, 3273 (1939).
76. E. C. Ever s. J. Amer. Chem. Soc., **73**, 2038 (1951).
77. П. И. Федоров, Су Меэ н - ц з е н. Хуасюэ Сюебао, **23**, 30 (1957).
78. В. М. Гуськов. Литий. Основы металлургии. Т. III. Металлургияздат, 1963, с. 341—352.
79. В. Клемм, М. Штрук. Сб. «Литий». ИЛ, 1959, с. 75—79.
80. П. И. Федоров, А. А. Иоффе. Изв. вузов СССР. «Цветная металлургия», № 1, 127 (1962).
81. Э. Пелл. Сб. «Литий». ИЛ, 1959, с. 244—250.
82. Э. Масдюпюи. Сб. «Литий». ИЛ, 1956, с. 80—82.
83. E. Stargitsky, D. Walker. A n a l y t. Chem., **28**, 1055 (1956).
84. Ch. E. Messer, L. G. Fasolino, C. E. Thalmayer. J. Amer. Chem. Soc., **77**, 4524 (1955).
85. Д. Херд. Введение в химию гидридов. ИЛ, 1955.
86. В. Минович, М. Михайлович. Алюмогидрид лития и его применение в органической химии. ИЛ, 1957.
87. D. P. Eigo, J. W. Franklin, G. H. Cleaver. Engng. Mining J., **156**, 9, 75 (1955).
88. Б. И. Коган. Литий. Области освоениого и возможного применения. ВИНТИ АН СССР, 1960.
89. Б. А. Сахаров. Хим. наука и промышленность, **1**, 529 (1956).
90. Д. Г. Кочергина. Редкие металлы капиталистических стран. Статистический справочник. ЦИИИЦветмет, 1958.
91. Б. И. Коган. Цветные металлы, № 6, 55 (1955); № 10, 89 (1956); Хим. наука и промышленность, **1**, 564 (1956).
92. А. Шрек. Сб. «Литий». ИЛ, 1959, с. 321—322.
93. В. Клемм. Сб. «Литий». ИЛ, 1959, с. 323—329.
94. Б. И. Коган. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Справочник для геологов. Вып. 41. Литий. Госгеолтехиздат, 1959.
95. Engineering and Mining Journal, **172**, 3, 94 (1971).
96. Amer. Metal Market, **78**, 53, 24 (1971).
97. А. Е. Ферсман. Геохимия. Т. III. ОНТИ, 1937.
98. А. П. Виоградов. Геохимия, № 1, 6 (1956).
99. В. Масон. Principles of Geochemistry. New-York, 1952.
100. А. П. Виоградов. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. АН СССР, 1957.
101. А. И. Гинзбург. Тр. Минералогического музея АН СССР. Вып. 8, 29, (1957); вып. 9, 53 (1959).
102. Н. А. Смольянинов. Практическое руководство по минералогии. Госгеолтехиздат, 1955.
103. А. Г. Бетехтин. Минералогия. Госгеолтехиздат, 1950.
104. Г. Г. Уразов, В. Е. Плющев, И. В. Шахно. ДАН СССР, **113**, 361 (1957).
105. Г. Г. Уразов, В. Е. Плющев, Ю. П. Симанов, И. В. Шахно. Сб. «Редкие щелочные элементы». СО АН СССР, 1960, с. 5—14.
106. В. Е. Плющев, Ю. П. Симанов, И. В. Шахно. ДАН СССР, **125**, 334 (1959).
107. А. И. Гинзбург. Разведка и охрана недр, № 1, 5 (1950).
108. W. A. Gale. Chem. a. Ind., **57**, 442 (1945).
109. J. R. Guitegas. U. S. Dept. of Commerce. Bureau of Mines. Inf. circ., 7084, 16 pp (1939).
110. F. Fraas, O. Ralston. U. S. Dept. Inter. Bureau of Mines. Rept. Invest., 3336, 13 pp (1937).
111. R. V. Ellestad, K. M. Leute. Патент США 2516109 (1950); Chem. Abstr., **44**, 1064 (1950). Канадский патент 504477 (1954) РЖХ, № 19, 300 (1959).
112. Ю. И. Остроушко, П. И. Бучихини др. Литий, его химия и технология. Атомиздат, 1960.
113. М. Бэнкс, У. Мак-Даниель, Ф. Сейлз. Сб. «Литий». ИЛ, 1954, с. 23—36.

114. С. И. Митрофанов. Техника обогащения руд. Основы металлургии Т. I. Металлургиздат, 1961, с. 263—384.
115. А. К. Лившиц. Цветные металлы, № 6, 84 (1956).
116. Н. Weidmann. Герман. пат. 413722 (1923) Chem. Zbl., II, 596 (1925).
117. M. Schofield. Metallurgia, 70, 422, 278 (1964).
118. Т. Г. Кенпагд, А. J. Ратбо. Amer. J. Sci., (5) 28, 102 (1934).
119. Е. С. Бурксер, А. М. Бауман, Е. В. Гернет. ЖХП, № 7, 42, (1932).
120. А. А. Голицынский. Литиевые соли и металлический литий. Утилизация отходов в тяжелой промышленности. Т. III. ОНТИ, 1936, с. 307—317.
121. Франц. пат. 1256646 (1961); РЖХим., № 7, 7К87 (1962); РЖХим., № 10, 10Л115 (1965).
122. Франц. пат. 1334411 (1963); РЖХим., № 11, 11Л79 (1965).
123. L. K. Frevel, L. J. Kressley. Пат. США 3032389 (1962); РЖХим., № 18, 18Л33 (1963).
124. М. Н. Соболев. Минеральное сырье, № 11—12, 1585 (1930).
125. Л. И. Джиухейзиан. Сб. «Извлечение и очистка редких металлов». Атомиздат, 1960, с. 89—110.
126. Ю. И. Остроушко, К. И. Филиппова, Л. А. Игиатьева. ЖНХ, 7, 244 (1962).
127. R. B. Ellstad, F. F. Clarke. Mining Engng., 7, 1045 (1955).
128. I. J. Veag. Chem. Engng. and Mining Rev., 50, 5, 40 (1958).
129. H. J. Andrews. Chem. Engng. Progr., 54, 1, 54 (1958).
130. R. Michels, R. Schneider. Пат. ФРГ 958470 (1957); РЖХим., № 6, 319 (1958).
131. R. Rooy, D. Rooy, E. Osborn. J. Amer. ceram. Soc., 33, 152 (1950).
132. Р. Штауффер. Сб. «Литий». ИЛ, 1954, с. 37—46.
133. В. А. Мазель. Основные процессы и аппараты глиноземного производства. Metallurgizdat, 1941.
134. Е. И. Маслова, И. С. Лилеев. Изв. СО АН СССР, № 1, 63; № 4, 67; № 8, 71 (1958).
135. А. Т. Логвиненко, Г. Д. Урываева. Сб. «Редкие щелочные элементы». СО АН СССР, 1960, с. 51—61.
136. А. П. Зефирова, М. А. Маковецкая, М. И. Заргарова. Сб. «Металлургии и металловедение чистых металлов». Атомиздат, 1960, с. 159—170.
137. Новый вклад в производство LiOH. Сб. «Литий». ИЛ, 1959, с. 162—165.
138. H. T. Shagr. Chem. Engng., 64, № 1, 107, 110 (1957).
139. Y. Ohya. Япон. пат. 1126 (1950); Chem. Abstr., 46, 8337 (1952).
140. M. Argshambault. Канад. пат. 643843 (1962); Chem. and Engng. News, 40, N 40, 51 (1962).
141. В. Е. Плющев. Сб. «Редкие щелочные элементы». Изд. Пермского политехнического ин-та, 1969, с. 271—279.
142. Соединения лития. Сб. «Литий». ИЛ, 1959, с. 141—147.
143. L. J. Milplick, C. H. R. Brown. Англ. пат. 63300 (1949); Chem. Abstr., 44, 4644 (1950); пат. США 2548037 (1951); Chem. Abstr., 45, 7757 (1951).
144. H. W. Erasmus. Пат. США 2561439 (1951), Chem. Abstr., 46, 1423 (1952).
145. R. J. Kerfer, R. Pfapstel. Пат. США 2022003 (1934); Chem. Zbl., I, 3195 (1936).
146. W. E. Wadman. Герм. пат. 207845 (1907), Chem. Zbl., I, 1280 (1909).
147. G. E. Baily, A. E. Sedgwick. Пат. США 1430877 (1921); Chem Zbl., II, 87 (1923).
148. H. Weidmann. Герм. пат. 431257 (1925); Chem. Zbl., II, 1172 (1926).
149. J. H. Frydender. Rev. produits chim., 33, 97, 161 (1930).
150. Е. С. Бурксер, А. П. Рутман. Укр. хемічн. ж., 9, 446 (1934).
151. Е. С. Бурксер. Труды VI Менделеевского съезда, 2, ч. 1, ОНТИ, 1935, с. 605.
152. Е. С. Бурксер, Р. В. Фельдман, З. М. Лисинская. Редкие металлы. Вып. 1—2, 52 (1932).



153. З. М. Лисянская, Т. В. Иванова. Редкие металлы. Вып. 3, 38 (1933).
154. Е. С. Бурксер. Редкие металлы. Вып. 5, 39 (1935).
155. Г. П. Алексаидров. ЖПХ, 17, 183 (1944).
156. В. Е. Плющев. Записки Всес. минералог. общ., 82, 32 (1953).
157. В. Е. Плющев. ДАН СССР, 124, 642 (1959).
158. В. Е. Плющев. ЖПХ, 32, 1413 (1959).
159. R. M. Santsygers. U. S. Dept. of Commerce. Bureau of Mines. Inf. Circ., 6215, 17 pp (1930).
160. В. Е. Плющев. Сб. «Редкие щелочные элементы». СО АН СССР, 1960, с. 15—24.
161. H. Osborg. Trans. Amer. Electrochem. Soc., 66, 91 (1935).
162. C. Girsowald. Period. Rev. Metall. Ges. A. I., XI, 15 (1929).
163. В. Е. Плющев. Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, № 1, 116 (1961).
164. В. Е. Плющев. ДАН СССР, 131, 584 (1960).
165. В. Е. Плющев. Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, № 2, 265 (1961).
166. В. Е. Плющев, Ю. П. Симанов, И. В. Шахно. ЖНХ, 3, 2133 (1958).
167. В. Е. Плющев. Записки Всес. минералог. общ., 88, 152 (1959); Научные доклады высшей школы. Химия и хим. технология, № 2, 284 (1959).
168. В. Е. Waгgen, J. Viscoe, Z. Kryst., 80, 391 (1931).
169. J. Wуart. Compt. rend., 203, 938 (1936); 205, 1077 (1937).
170. A. R. Lindblad, S. J. Walldep, K. A. Sivander. Швед. пат. 99 139 (1938); Chem. Zbl., II, 2798 (1940); пат. США 2 331 838 (1943); Chem. Abstr., 38, 1615 (1944).
171. Bolidens Gruvaktiebolag. Франц. пат. 845 831 (1938); Chem. Zbl., I, 3309 (1940).
172. K. A. Sivander, S. J. Walldep. Пат. США 2 230 167 (1941); Chem. Abstr., 35, 3043 (1941).
173. C. Girsowald. Пат. США 1 710 556 (1927); Chem. Zbl., II, 85 (1929).
174. Bolidens Gruvaktiebolag. Англ. пат. 521 210 (1940); Chem. Abstr., 36, 1146 (1942).
175. H. H. Hütte. Англ. пат. 409 636 (1933); Chem. Zbl., II, 2118 (1934); герм. пат. 60 074 (1934); Chem. Abstr., 28, 7439 (1934); герм. пат. 616379 (1935); Chem. Abstr., 30, 826 (1936).
176. В. Е. Плющев. ЖПХ, 33, 3 (1960).
177. В. Е. Плющев. Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, № 3, 463 (1961).
178. J. Tichon. 31 Congr. internat. chimie industr., Liege 1958, v. I. Bruxelles, 1959, p. 752—757; РЖМет., № 11, 79 (1960).
179. Metallbank und Metallurgische Gesellschaft. Франц. пат. 632225 (1927); Chem. Zbl., I, 1692 (1928).
180. Metallgesellschaft A.—G. Франц. пат. 673 046 (1929); Chem. Zbl., I, 2144 (1932).
181. L. H. Kalenowski, S. M. Runke. U. S. Bureau of Mines. Rept. Invest., 4863, 5 pp (1952).
182. J. B. Cunnigham, C. H. Gorski. U. S. Bureau of Mines. Rept. Invest., 4321, 35 pp (1948).
183. Z. Jerman, V. Jàra, E. Kordik. Чехослов. пат. 106 327 (1963); РЖХим., № 7, 7Л49 (1964).
184. E. T. Hayes, F. P. Williams, W. M. Sternberg. Пат. США 2 533 246 (1950); Chem. Abstr., 45, 2640 (1951).
185. W. M. Sternberg, E. T. Hayes, F. P. Williams. U. S. Bureau of Mines. Rept. Invest., 3844, 10 pp (1946).
186. W. Pukaill. Sprechsaal, 66, 231 (1933).
187. А. Лясьер. Анализ силикатов. ИЛ, 1954.
188. С. И. Скляренко, И. В. Смирнов. ЖПХ, 37, 557 (1964).
189. С. И. Скляренко, И. В. Смирнов, А. П. Рысев. ЖПХ, 37, 568 (1964).

190. A. Guntz. *Compt. rend.*, 117, 73 (1893).
191. Г. Е. Каплан, Г. Ф. Силина Ю. И. Остроушко. Электролиз в металлургии редких металлов. Металлургиздат, 1963.
192. Н. А. Изгарышев, С. А. Плетнев. Цветные металлы, № 4, 536 (1932).
193. А. А. Колотий, Ю. К. Делимарский. *ЖПХ*, 30, 406 (1957).
194. А. И. Беляев. Очерки по металлургии легких металлов. Металлургиздат, 1950.
195. В. А. Пазухин, А. Я. Фишер. Вакуум в металлургии. Металлургиздат, 1956.
196. А. С. Микulinский. Вакуумные электрические печи для получения щелочных и щелочноземельных металлов. Энергоиздат, 1962; сб. «Применение вакуума в металлургии». АН СССР, 1963, с. 195.
197. А. Н. Крестовников, Л. П. Владимиров, Б. С. Гуляницкий, А. Я. Фишер. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. Металлургиздат, 1963.
198. Ф. И. Шамрай, Т. Ф. Федоров. Сб. «Редкие щелочные элементы». СО АН СССР, 1960, с. 137.
199. И. Г. Дьяков, И. Р. Хведчук. Физика металлов и металловедение, 17, 303 (1964).

Рубидий (Rubidium) и цезий (Caesium) — химические элементы главной подгруппы I группы периодической системы Д. И. Менделеева. Некоторые их атомные характеристики представлены в табл. 2.

Таблица 2

Некоторые атомные характеристики рубидия и цезия

Свойство	Рубидий	Цезий	Литература
Порядковый номер . . . . .	37	55	
Атомный вес . . . . .	85,47	132,905	
Конфигурация внешних электронов . .	5 s <sup>1</sup>	6 s <sup>1</sup>	
Атомный объем, см <sup>3</sup> /г-атом . . . . .	55,9	69,95	[1]
Атомный радиус, Å . . . . .	2,43	2,62	[1]
Первый потенциал ионизации, В . . . .	4,176	3,893	[3]
Поляризуемость атомов α, Å <sup>3</sup> . . . .	44±5	52±6	[4]

Ионный радиус рубидия 1,49Å, цезия — 1,65Å [5]. В соединениях оба элемента находятся в степени окисления 1+.

Из всех стабильных щелочных элементов\* рубидий и цезий имеют наибольшие атомные радиусы и, соответственно, наименьшие первые потенциалы ионизации. Это определяет их наиболее ярко выраженный электроположительный характер, высокую химическую активность и малую устойчивость к внешним воздействиям. В группе щелочных элементов они выделяются высокой поляризуемостью атомов и незначительной способностью оказывать поляризующее действие на другие атомы и ионы. Отсюда большая термическая устойчивость их солей по сравнению с соединениями других щелочных элементов и способность образовывать прочные соединения с комплексными анионами.

По всем основным физико-химическим свойствам рубидий и цезий — прямые аналоги калия.

\* Подразумеваются Li, Na, K, Rb и Cs. Франций, полученный в 1939 г. искусственным путем и мало изученный, из всех сопоставлений исключается.

## ХИМИЯ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

Цезий открыт в 1860 г. немецкими химиками Р. Бунзеном и Г. Кирхгоффом в результате изучения спектров солей щелочных элементов, выделенных из вод минеральных источников. Новый элемент получил свое название по цвету двух ранее неизвестных голубых линий спектра (лат. caesius — небесно-голубой). Цезий — первый элемент, открытый методом спектрального анализа. Год спустя, в 1861 г., те же ученые в тех же водах, а также в минерале лепидолите (гл. I) обнаружили еще один неизвестный элемент, названный ими рубидием (лат. rubidius — темно-красный) — по цвету двух спектральных линий, лежащих в самой дальней красной части спектра. Содержание вновь открытых элементов в исследованных образцах выделенных осадков солей было ничтожным. По свойствам они оказались типично щелочными элементами, особенно близкими широко распространенному калию. Эта близость наиболее ярко проявляется в том, что подавляющее большинство известных соединений калия, рубидия и цезия изоморфны.

Первооткрыватели рубидия и цезия проделали огромную работу по концентрированию рубидия и цезия в процессе многократной фракционированной кристаллизации хлороплатинатов  $Me_2[PtCl_6]$  и из наименее растворимой фракции получили хлориды рубидия и цезия. В дальнейшем Бунзен получил карбонаты, тартраты, некоторые другие соли и изучил их свойства.

Металлический рубидий впервые получил Бунзен (1863) восстановлением гидротартрата рубидия углем. Металлический цезий получил позднее (1882) К. Сеттерберг электролизом расплава цианида цезия [6—10].

Природный рубидий радиоактивен. Он состоит из двух изотопов: стабильного Rb - 85 (72,15%) и  $\beta$ -активного Rb - 87 (27,85%), с периодом полураспада  $5 \cdot 10^{10}$  лет [11]; продукт его распада Sr-87. Получены искусственные малоустойчивые изотопы рубидия; изотопы с массовым числом менее 85 обладают позитронной активностью, более 85 —  $\beta$ -активностью [10].

Цезий встречается в природе только в виде одного стабильного изотопа Cs-133. Искусственно полученные радиоактивные изотопы цезия с массовыми числами менее 133 обладают позитронной активностью, а более 133 —  $\beta$ -активностью. Среди искусственно полученных изотопов цезия встречаются не только крайне неустойчивые, но и такие, период полураспада которых измеряется многими днями и даже годами; примером может служить Cs-137, имеющий  $T/2$  — 33 года [6, 12].

**Физические и химические свойства.** Компактные рубидий и цезий — серебристо-белые металлы, мгновенно окисляющиеся на воздухе с воспламенением и образованием перекисей и надперекисей.

Рубидий и цезий — наиболее тяжелые щелочные металлы; их плотность при 20° соответственно 1,5 и 1,90 г/см<sup>3</sup> [2, 10], а при температуре плавления 1,47 и 1,84 г/см<sup>3</sup> [2, 10, 13]. В сравнении с другими щелочными металлами они наиболее легкоплавкие и низкокипящие, наименее твердые: при обычной температуре рубидий имеет пастообразную консистенцию, цезий — полужидкий металл.

Твердые рубидий и цезий — одноатомные металлы. При сильном охлаждении кристаллизуются в кубической объемно-центрированной решетке [14]; при 5°K значение  $a$  соответственно 5,585 и 6,045 Å [2, 10, 15]. Температура плавления соответственно 39,0 и 28,5°, температура кипения 705 и 688° [2]. Летучесть их на воздухе значительна; давление пара (мм рт. ст.): рубидия — 1 (294°), 100 (519°), 200 (569°), 400 (628°), 760 (705°), цезия 1 (278°), 100 (515°), 200 (570°), 400 (635°), 760 (688°) [10]. Оба весьма пластичные металлы: твердость по Моосу соответственно 0,3 и 0,2 [10]. Их пары зеленовато-синие. Данных о составе пара нет.

Теплота плавления соответственно 6,3 и 3,9 кал/г; увеличение объема при плавлении 2,5 и 2,6% [2, 10]. Теплота испарения 212 и 146 кал/г [2]. Критическая температура 1650 и 1585°K [16], критическое давление 130 и 103 атм. Теплоемкость и электропроводность рубидия и цезия много ниже, чем у других щелочных металлов. Рубидий весьма слабо парамагнитен, цезий диамагнитен [10].

Хорошо изучены [17] оптические свойства атомов рубидия и цезия. В их спектрах в ближайшей инфракрасной области очень яркие резонансные линии [18, 19] 7947,60 и 7800,227 Å (рубидий) и 8943,50 и 8521,10 Å (цезий). Интенсивность линий 7800,227 и 8521,10 Å (а также линии калия 7664,907 Å) — наибольшая среди всех химических элементов; эти линии имеют важное значение для определения рубидия и цезия спектральным методом [10].

Легкая возбудимость атомов рубидия и цезия (следствие небольшой разницы в энергии атомных орбиталей 4d и 5s, 5d и 6s) непосредственно проявляется не только в низком потенциале ионизации и хорошей электропроводности, но и в фотоэлектрическом эффекте. Ценные фотоэлектрические свойства — основа для применения (особенно цезия) в фотоэлементах.

Рубидий и цезий — самые реакционноспособные металлы; их нормальные потенциалы имеют весьма высокое отрицательное значение (—2,93). Соединяются с кислородом мгновенно, воспламеняясь; взаимодействие начинается при весьма низком давлении; основные продукты реакции — перекисные соединения. С водой реагируют чрезвычайно бурно, образуя гидроокиси MeOH и вытесняя водород, который моментально вспыхивает. Эта реакция с заметной скоростью протекает даже ниже —100° [6]. Таким образом, они вытесняют водород не только из жидкой воды, но и из льда.

Реакция с галогенами сопровождается взрывом. Со взрывом идет реакция с серой, двуокисью углерода и четыреххлористым углеродом [10]. При нагревании взаимодействуют с углеродом (графитом), красным фосфором и кремнием [10]. Выше 300° разрушают стекло, восстанавливая кремний из SiO<sub>2</sub> и силикатов [6]. Оказывают сильное корродирующее действие на многие металлы и материалы. Гидриды их MeH образуются при нагревании расплавов в атмосфере водорода. RbH и CsH менее устойчивы, чем LiH, и во влажном воздухе окисляются, воспламеняясь [10]. С азотом рубидий и цезий непосредственно не реагируют; их нитриды Me<sub>3</sub>N, получаемые взаимодействием паров металлов с азотом в поле тихого электрического разряда [6], менее устойчивы, чем Li<sub>3</sub>N.

Рубидий и цезий весьма бурно реагируют со всеми кислотами, вытесняя из них водород и образуя соли. Растворяются в жидком аммиаке, образуя амиды MeNH<sub>2</sub> [10].

Рубидий и цезий образуют между собой и с другими металлами, в том числе и щелочными, сплавы, из которых наиболее изучены бинарные сплавы с литием, натрием и калием. Они представляют собой эвтектические смеси, твердые растворы, но могут содержать и интерметаллические соединения [10, 20, 21]. Однако последние характерны главным образом для систем, образованных рубидием и цезием с тяжелыми металлами (Au, Hg, Bi, Sb). Известны, например, RbAu, RbAu<sub>2</sub>, RbAu<sub>4</sub> и CsAu [10, 22]. Установлено существование восьми меркуридов (Me<sub>n</sub>Hg<sub>m</sub>) рубидия и четырех — цезия [20, 23]. Практический интерес представляют соединения с висмутом и сурьмой типа MeBi<sub>2</sub>, Me<sub>3</sub>Bi, Me<sub>3</sub>Sb. Соединения первого типа при низкой температуре (от —271 до —268°) обладают сверхпроводимостью [24], остальные — высокой фотоэлектрической чувствительностью [10]. Многие интерметаллиды рубидия и цезия уже нашли применение в народном хозяйстве [25], в частности, важное значение имеет антимонид цезия Cs<sub>3</sub>Sb, используемый при изготовлении сурьмяно-цезиевых фотоэлементов в качестве светочувствительного слоя фотокатодов [6].

Выбор рассматриваемых далее соединений рубидия и цезия определяется их значимостью для технологии и техники.

**Соединения с кислородом.** Рубидий и цезий в зависимости от условий их окисления образуют с кислородом окиси Me<sub>2</sub>O, перекиси Me<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, триоксиды Me<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, надперекиси MeO<sub>2</sub> и озониды MeO<sub>3</sub>. При сгорании металлов на воздухе или в кислороде образуются MeO<sub>2</sub>, всегда содержащие примеси Me<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> и Me<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Все упомянутые кислородсодержащие соединения рубидия и цезия энергично взаимодействуют с парами воды и двуокисью углерода из воздуха, а надперекиси и озониды окисляют органические вещества с воспламенением или взрывом, вследствие чего требуют хранения в герметичной таре [26]. Изучены кислородные соединения рубидия и цезия недостаточно.

Окиси (монооксиды) Me<sub>2</sub>O — прозрачные кристаллические вещества бледно-желтого (Rb<sub>2</sub>O) и оранжево-красного (Cs<sub>2</sub>O) цвета, обратимо изменяющие при нагревании до 200° (Rb<sub>2</sub>O) и 150° (Cs<sub>2</sub>O) окраску на золотисто-желтую и, соответственно, на карминово-красную, а затем на черную. Кристаллизуется Rb<sub>2</sub>O в кубической гранцентрированной решетке типа флюорита CaF<sub>2</sub>; Cs<sub>2</sub>O имеет вид игольчатых кристаллов [6, 10].

Под действием света Me<sub>2</sub>O разлагаются, выделяя металлы. В вакууме (<10<sup>-5</sup> мм рт. ст.) при нагревании до 500° (Rb<sub>2</sub>O) и 350—450° (Cs<sub>2</sub>O) происходит сублимация Me<sub>2</sub>O без разложения. При 500° и выше наступает диссоциация [27]:



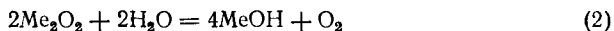
Соединения Me<sub>2</sub>O весьма гигроскопичны и расплываются на воздухе; энергично соединяются с водой, образуя MeOH. С влажной двуокисью углерода реагируют, воспламеняясь уже при комнатной температуре. Водород, фтор и хлор взаимодействуют с ними только при 150—200° [10]. В расплавленном состоянии Me<sub>2</sub>O вследствие выделения

атомного кислорода активно разрушают стекло, никель, серебро, платину и частично золото [10].

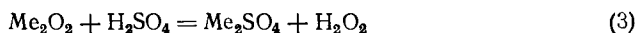
Получаются  $\text{Me}_2\text{O}$  при взаимодействии металлов с особо чистым кислородом в специальных условиях (вакуум, узкий температурный режим, строгая дозировка кислорода) [10, 28, 29].

Перекиси  $\text{Me}_2\text{O}_2$  — производные перекиси водорода — бледно-желтые кристаллические вещества ромбической сингонии. Плавятся инконгруэнтно при  $570^\circ$  ( $\text{Rb}_2\text{O}$ ) и  $594^\circ$  ( $\text{Cs}_2\text{O}$ ). При нагревании диссоциируют; давление диссоциации  $\text{Rb}_2\text{O}_2$  при  $1069^\circ$  равно 10 мм рт. ст.,  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  при  $1103^\circ$  — 17 мм рт. ст. [29].

Соединения  $\text{Me}_2\text{O}_2$  крайне гигроскопичны и устойчивы только в сухом воздухе. Ледяная вода ( $0^\circ$ ) растворяет их без выделения кислорода, выше  $25^\circ$  протекает реакция [10]



Кислоты разлагают  $\text{Me}_2\text{O}_2$  с выделением перекиси водорода [10]:



Расплавленные  $\text{Me}_2\text{O}_2$  так же агрессивны, как и  $\text{Me}_2\text{O}$ . Достаточно устойчив против их действия алюминий [10].

Получение чистых перекисей рубидия и цезия требует специальных условий синтеза [10].

Т р и о к с и д ы  $\text{Me}_4(\text{O}_2)_3$  [10, 29, 30] — кристаллические вещества, содержащие на один ион  $\text{O}_2^{2-}$  два иона  $\text{O}_2^-$ . Сильные окислители. При нагревании диссоциируют на  $\text{Me}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ . Для их получения требуются специальные условия синтеза.

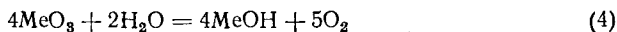
Н а д п е р е к и с и  $\text{MeO}_2$  — желтые кристаллические вещества тетрагональный сингонии, при нагревании выше  $180$ — $200^\circ$  обратимо изменяющие цвет на оранжевый. В кристаллах  $\text{MeO}_2$  установлено наличие иона  $\text{O}_2^-$ , содержащего один неспаренный электрон, который участвует в образовании химической связи  $\text{Me}^+ - \text{O}_2^-$  [30]. Плавятся надперекиси при  $412^\circ$  ( $\text{RbO}_2$ ) и  $432^\circ$  ( $\text{CsO}_2$ ) [31], однако до плавления начинают разлагаться.

Надперекиси рубидия и цезия — очень сильные окислители, способные иногда реагировать со взрывом [31]. Получить их можно, сжигая чистые металлы в избытке очищенного кислорода [26].

О з о н и д ы  $\text{MeO}_3$  — мелкокристаллические вещества оранжевого ( $\text{RbO}_3$ ) и оранжево-красного ( $\text{CsO}_3$ ) цвета [26, 32—34].

Устойчивость озонидов щелочных металлов повышается в их ряду от натрия\* к цезию. При комнатной температуре  $\text{RbO}_3$  мало устойчив, а  $\text{CsO}_3$  в этих условиях не обнаруживает признаков разложения в течение нескольких дней. При нагревании до  $70$ — $100^\circ$   $\text{CsO}_3$  разлагается на  $\text{Cs}_2\text{O}$  и  $\text{CsO}_2$  [33].

Озониды рубидия и цезия — очень сильные окислители. Крайне неустойчивы к действию паров воды и  $\text{CO}_2$  из воздуха. С водой реагируют бурно [10]:



\* Озонид лития в чистом виде неизвестен.

Для получения  $\text{MeO}_2$  имеется несколько прецизионных методов, рассмотренных И. И. Вольновым [26].

Гидроокиси  $\text{MeOH}$  — бесцветные кристаллические вещества с кубической гранцентрированной решеткой типа  $\text{NaCl}$  [10, 35]. Плотность их при  $11^\circ$  соответственно 3,203 и 3,675 г/см<sup>3</sup> [29], температура плавления  $328^\circ$  и  $346^\circ$ . При охлаждении расплавов до  $235^\circ$  ( $\text{RbOH}$ ) и  $215^\circ$  ( $\text{CsOH}$ )  $\alpha$ -модификации  $\text{MeOH}$  переходят в  $\beta$ -модификации [10, 29, 36]. Весьма гигроскопичные вещества, на воздухе быстро распыляются и карбонизируются, образуя  $\text{Me}_2\text{CO}_3$ . При  $400$ — $500^\circ$  взаимодействуют с кислородом, образуя  $\text{Me}_2\text{O}_2$  [10], и с  $\text{CO}$ , образуя формиаты и оксалаты [10, 37].

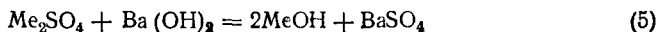
Гидроокиси рубидия и цезия — сильнейшие основания; растворимость их в воде высокая, температурный коэффициент ее отрицательный. При  $15^\circ$  растворимость  $\text{RbOH}$  и  $\text{CsOH}$  соответственно 64,17 и 79,41 вес. %, при  $30^\circ$ —63,39 и 75,18 вес. %. Данные о растворимости при  $15^\circ$  (17,9 и 25,8 моль/л) указывают, что она выше, чем у  $\text{KOH}$ , хотя и ниже, чем у  $\text{NaOH}$  [8, 31]. Из водных растворов  $\text{RbOH}$  можно выделить в виде пяти гидратов:  $\text{RbOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RbOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RbOH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RbOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $3\text{RbOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Только  $\text{RbOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , выделяющийся выше  $100^\circ$ , плавится конгруэнтно при  $145^\circ$ . Дигидрат  $\text{RbOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (образуется в результате медленного испарения раствора над  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $15^\circ$ ) плавится при  $47^\circ$ , образуя  $\text{RbOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  [10].

Гидроокись цезия можно выделить из водных растворов в виде гидратов  $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CsOH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Наиболее устойчив  $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , плавящийся при  $226^\circ$  [10, 36]. Дигидрат  $\text{CsOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при  $2,5^\circ$  переходит в  $\beta$ - $\text{CsOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который при  $10^\circ$  превращается в  $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  [10].

Гидроокиси рубидия и цезия и их концентрированные растворы при обычной температуре разрушают стекло. Расплавы  $\text{MeOH}$  подвергают коррозии многие окислы, разрушают  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pt}$  и постепенно —  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ; наиболее устойчив против действия  $\text{MeOH}$  родий и его сплавы с платиной [10].

Гидроокиси рубидия и цезия растворяются в этаноле и заметно — в жидком аммиаке [10].

В лабораторной практике для получения  $\text{MeOH}$  наиболее часто используют обменную реакцию в водном растворе [10]:



Вместо сульфатов по аналогичной реакции можно использовать карбонаты или алюмоквасцы рубидия и цезия. Другой путь — ионообменный с применением анионитов в  $\text{OH}$ -форме и растворов  $\text{Me}_2\text{SO}_4$ . Для получения  $\text{MeOH}$  высокой чистоты в лабораторных и промышленных масштабах используют электролитический метод с применением жидкого (ртутного) катода. Электролитом служат концентрированные водные растворы  $\text{Me}_2\text{CO}_3^*$ , к которым во время работы постепенно добавляють твердые  $\text{Me}_2\text{CO}_3$ . В процессе электролиза образуются амаль-

\* Применение хлоридов рубидия и цезия вместо карбонатов приводит в конечном итоге к получению менее чистых соединений.



гамы, разлагаемые в дальнейшем водой. Метод позволяет получить 6,5 М растворы MeOH с содержанием не  $\geq 0,01\%$   $\text{Me}_2\text{CO}_3$ . Растворы затем поступают на кристаллизацию в вакуум-аппаратах [10].

**Соли кислородсодержащих кислот.** Сульфаты  $\text{Me}_2\text{SO}_4$  — бесцветные кристаллические вещества, изоморфные друг другу и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Сульфат рубидия имеет две модификации; при обычной температуре устойчива ромбическая (при  $640\text{—}650^\circ$  обратимо переходит в гексагональную [39—42]. Сульфат цезия, возможно, триморфный; температуры перехода  $660$  и  $712^\circ$  [42]. Плотность  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  при  $20^\circ$  соответственно 3,615 и 4,246 г/см<sup>3</sup> [10, 29], температура плавления  $1074$  и  $1019^\circ$  [10, 43, 44]. Заметное улетучивание  $\text{Me}_2\text{SO}_4$  без изменения их состава наблюдается при нагревании выше  $1400^\circ$  [10, 43]. При прокаливании в токе водорода или аммиака  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  ( $670\text{—}790^\circ$ ) и  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  ( $620\text{—}770^\circ$ ) восстанавливаются до сульфидов  $\text{Me}_2\text{S}$  [10, 43].

$\text{Rb}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  очень хорошо растворяются в воде; температурный коэффициент растворимости положительный. В табл. 3 [10, 38] видно значительное увеличение растворимости  $\text{Me}_2\text{SO}_4$  в ряду  $\text{K}_2\text{SO}_4$  —  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  —  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ .

Таблица 3

Растворимость сульфатов калия, рубидия и цезия, г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{Me}_2\text{SO}_4$	Температура, $^\circ\text{C}$					
	0	20	40	60	80	100
$\text{K}_2\text{SO}_4$	7,33	11,15	14,79	18,20	21,29	24,10
$\text{Rb}_2\text{SO}_4$	36,4	48,2	58,5	67,4	75,0	81,8
$\text{Cs}_2\text{SO}_4$	167,1	178,7	189,9	199,9	210,3	220,3

Из водных растворов выделяются только безводные  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ . В большинстве органических жидкостей они практически не растворяются [10]. Образуют двойные и типично комплексные соли с  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , сульфатами двух- и трехвалентных металлов, среди которых наиболее известны соединения типа квасцов и шенитов [10].

**Квасцы.** К квасцам относят соединения с общей формулой  $\text{MeMe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . В данном случае: Me — Rb, Cs;  $\text{Me}^{\text{III}}$  — Al, Ga, In, Tl, Ti, V, Mn, Fe, Co. Особый интерес для технологии представляют алюмоквасцы рубидия и цезия  $\text{MeAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (или  $\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ), кристаллизующиеся в виде больших, прозрачных, изотропных октаэдрических кристаллов, имеющих кубическую гранцентрированную решетку типа NaCl. При нагревании они ( $109^\circ$  и  $122^\circ$  соответственно) постепенно обезвоживаются; полное обезвоживание наступает при  $225\text{—}230$  и  $235^\circ$ , а разложение с выделением  $\text{SO}_3$  — при  $710$  и  $730^\circ$  соответственно [10, 29, 40].

Растворимость квасцов калия, рубидия и цезия, г/100 г H<sub>2</sub>O

MeAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *	Температура, °C					
	0	20	40	60	80	100
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,96	6,01	13,6	25,5	70,6	154,0
RbAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,72	1,51	3,32	7,39	21,61	140,9 (107°)
CsAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,21	0,46	0,89	2,00	5,49	22,9

\* Растворимость дана в пересчете на безводные соединения; твердой фазой в системах MeAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O являются двенадцативодные кристаллогидраты [10].

Алюмоквасцы рубидия и цезия среди других квасцов наименее растворимы в воде [31], являются аналогами калиевых и аммониевых\* квасцов, но растворимость в воде алюмоквасцов рубидия и цезия значительно меньше (табл. 4, рис. 15). Из табл. 4 [10] можно сделать вывод о том, что растворимость алюмоквасцов уменьшается с увеличением порядкового номера щелочного элемента. Аналогично изменяется растворимость подавляющего большинства двойных и типично комплексных солей калия, рубидия и цезия (растворимость средних сульфатов в направлении от калия к цезию изменяется в обратном порядке; см. табл. 3).

Твердые растворы квасцы образуют только в тех случаях, когда соответствующие им простые сульфаты также образуют твердые растворы [46]. Поэтому, например, алюмокалиевые и алюмоцезиевые квасцы не дают твердых растворов [40].

Сравнительно малая растворимость алюмоквасцов рубидия и цезия и ее высокий температурный коэффициент давно используются для отделения этих металлов от калия и для разделения рубидия и цезия.

**Шениты.** Шенитами, получившими свое название от минерала шенита K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, называют соединения с общей формулой Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Me<sup>II</sup>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (Me — Rb, Cs; Me<sup>II</sup> — Cu, Mg, Cd, Mn, Co, Ni), образующие изоморфные бесцветные или яркоокрашенные кристаллы моноклинной сингонии [10, 47—50]. При нагревании шениты, проходя через стадию образования дигидратов (70—100°), обезвоживаются (140—200°). Безводные соединения не разлагаются даже при нагревании до 1000° [10, 51, 52].

По растворимости рубидиевые и цезиевые шениты занимают, в общем, промежуточное положение между простыми сульфатами и квасцами рубидия и цезия. Для медных, кобальтовых и никелевых шенитов характерна меньшая растворимость рубидиевых соединений

\* Соли аммония (ионный радиус NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1,43 Å наиболее близок к ионному радиусу рубидия) по ряду свойств и растворимости занимают промежуточное положение между солями калия и рубидия. Однако алюмоквасцы калия растворимы менее, чем алюмоквасцы аммония [45], что видно на рис. 15 [6].

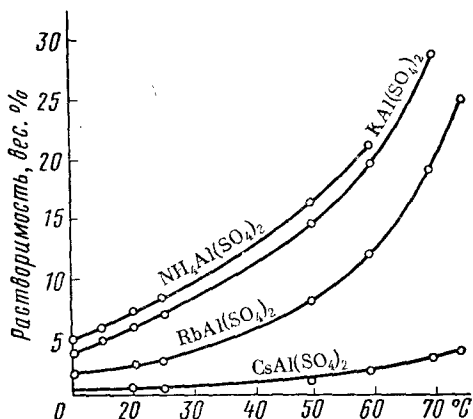


Рис. 15. Политермы растворимости алюмоквасцов рубидия, цезия, калия и аммония в воде

по сравнению с калиевыми и цезиевыми. Поэтому шениты рассматривались как возможные промежуточные соединения для получения чистых солей рубидия методом фракционированной перекристаллизации. Однако эффективность использования шенитов оказалась невелика [48, 53].

Сульфаты рубидия и цезия получают нейтрализацией 50%-ной серной кислоты 30–40%-ным водным раствором соответствующих MeOH или  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  до pH 8–9 с последующим упариванием до появления первых кристаллов [10].

Наряду со средними сульфатами рубидий и цезий образуют кислые соли — гидросульфаты  $\text{MeHSO}_4$ , а также многочисленные соли с другими кислородсодержащими кислотами серы.

Н и т р а т ы  $\text{MeNO}_3$  — бесцветные кристаллические вещества гексагональной сингонии при обычной температуре. Кристаллы крупные призматические или игольчатые. При  $164^\circ$  ( $\text{RbNO}_3$ ) и  $154^\circ$  ( $\text{CsNO}_3$ ) претерпевают переход в кубическую модификацию. Для  $\text{RbNO}_3$  известны еще две модификации с точками перехода  $219$  и  $291^\circ$  [10, 54]. Плотность при  $20^\circ$  ( $\text{г/см}^3$ ):  $3,112$  ( $\text{RbNO}_3$ ) и  $3,643$  ( $\text{CsNO}_3$ ), температура плавления соответственно  $313$  и  $414^\circ$  [55], теплота образования  $\Delta H_{298}^\circ = -117,04$  и  $-118,1$  ккал/моль, теплота плавления  $1,34$  и  $3,37$  ккал/моль [56].

Термическое разложение  $\text{MeNO}_3$  с образованием нитритов  $\text{MeNO}_2$  и выделением кислорода начинается при  $430^\circ$  ( $\text{RbNO}_3$ ) и  $490^\circ$  ( $\text{CsNO}_3$ ) [10]. При нагревании выше  $700^\circ$  образуется  $\text{Me}_2\text{O}$  и выделяются азот и кислород\*. В вакууме ( $5 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.) при  $450$ – $500^\circ$  возгоняются без разложения, что позволяет использовать вакуумную дистилляцию  $\text{MeNO}_3$  для получения весьма тонких и чистых эпитаксиальных пленок и для выращивания монокристаллов из газовой фазы [10].

Нитраты рубидия и цезия гигроскопичны, обладают высокой растворимостью в воде, склонны к образованию пересыщенных водных растворов и твердых растворов с  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{TlNO}_3$ . Растворимость в воде (табл. 5) резко увеличивается с повышением температуры [10, 38].

\* Расплавленные  $\text{MeNO}_3$  — сильные окислители, разрушающие кварц, платину и многие металлы.

Растворимость нитратов калия, рубидия и цезия, г/100 г H<sub>2</sub>O

MeNO <sub>3</sub>	Температура, °C					
	0	25	40	60	80	100
KNO <sub>3</sub>	13,9	38,0	61,3	106,2	166,6	245
RbNO <sub>3</sub>	19,5	68,97	116,7	200	309	452
CsNO <sub>3</sub>	9,33	28,84	47,2	83,8	134,0	197,0

Теплота растворения при 25° (ккал/моль): 8,74 (RbNO<sub>3</sub>) и 9,51 (CsNO<sub>3</sub>) [57]. Кристаллогидратов MeNO<sub>3</sub> не образуют. В спиртах, эфире, кетонах, пиридине и диоксане растворяются незначительно [10].

В азотной кислоте MeNO<sub>3</sub> легко растворяются, образуя низкоплавкие кислые соли типа MeNO<sub>3</sub>·HNO<sub>3</sub> (гидронитраты) и MeNO<sub>3</sub>·2HNO<sub>3</sub> (дигидронитраты).

Нитраты рубидия и цезия получают нейтрализацией соответствующих MeOH или Me<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> разбавленной азотной кислотой с последующим упариванием раствора досуха и нагреванием сухого остатка до плавления [29].

**Фосфаты.** Рубидий и цезий образуют ряд фосфатов, среди которых имеются цепные, кольцевые и разветвленные полимеры на основе тетраэдров [PO<sub>4</sub>]. Наиболее изучены производные орто- и метафосфорной кислот.

**Ортофосфаты** Me<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> выделяются из водных растворов в виде бесцветных очень мелких призматических кристаллов Me<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, расплывающихся во влажном воздухе и растворяющихся в воде; реакция среды в растворе щелочная [10]. Получают Me<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> нейтрализацией 3 н. растворов Me<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3 н. раствором H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при 70°C с последующим упариванием до сиропообразной консистенции и длительной выдержкой над H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [10].

**Гидроортофосфаты** Me<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> выделяются в виде бесцветных, несколько гигроскопичных, неопределенной формы кристаллов, очень хорошо растворяющихся в воде [29].

Получают Me<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> нейтрализацией водных растворов MeOH или Me<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3 н. раствором H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> до обесцвечивания фенолфталеина с последующим упариванием до появления пленки кристаллов. К еще нагретому раствору добавляют, интенсивно перемешивая, абсолютный этанол. Смесь охлаждают. Образовавшийся маслянистый слой отделяют и обрабатывают, нагревая, абсолютным этанолом. При охлаждении раствора начинается кристаллизация; кристаллы отфильтровывают и сушат при 100° [10].

**Дигидроортофосфаты** MeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> — бесцветные кристаллические вещества, выделяющиеся из водных растворов в виде четырехгранных призм (RbH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) или ромбических пластинок (CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) со стеклянным блеском\*. Соединение рубидия имеет две модификации: тетрагональ-

\* Этанол осаждает MeH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> из водных растворов в виде объемистого мелкокристаллического осадка.

ную и моноклинную. Кристаллы первой, устойчивые при обычной температуре и обладающие пьезоэлектрическими свойствами, выделяются при медленном охлаждении упаренных водных растворов  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  [10, 58]. Плотность их при  $25^\circ$   $2,858 \text{ г/см}^3$  [10], параметры кристаллической решетки:  $a = 4,91$ ;  $b = 6,35$ ;  $c = 15,06 \text{ \AA}$  [58]. Кристаллы моноклинной сингонии выделяются при упаривании водного раствора  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ , содержащего избыточное количество  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , и при быстром охлаждении водного концентрированного раствора [10, 58]. Соединение  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  изучено мало; плотность его при  $20^\circ$   $3,268 \text{ г/см}^3$  [10].

При нагревании  $\text{MeH}_2\text{PO}_4$  теряют часть конституционной воды, превращаясь в метафосфаты  $(\text{MePO}_3)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$  и дигидропирофосфаты  $\text{Me}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; последние далее переходят в пирофосфаты  $\text{Me}_4\text{P}_2\text{O}_7$  [70].

Дигидроортофосфаты рубидия и цезия очень хорошо растворяются в воде (табл. 6) [10]; растворы их имеют кислую реакцию (рН 4—5).

Получают  $\text{MeH}_2\text{PO}_4$  несколькими способами [10]. Наиболее распространен метод нейтрализации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  растворами  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  до рН 4,5 с последующим упариванием до начала кристаллизации.

Таблица 6

Растворимость дигидрофосфатов калия, рубидия и цезия, г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{MeH}_2\text{PO}_4$	Температура, $^\circ\text{C}$					
	0	25	40	50	60	80
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	14,8	25,1	33,6	40,8	50,2	70,4
$\text{RbH}_2\text{PO}_4$	43,3	78,9	103,7	123,8	137,2	162,9
$\text{CsH}_2\text{PO}_4$	105,9	147,5	169,5	185,3	199,8	259

*Метафосфаты*  $(\text{MePO}_3)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$  — белые волокнистые кристаллические вещества моноклинной сингонии; плотность при  $20^\circ$  соответственно  $3,30$  и  $3,78 \text{ г/см}^3$  [59, 60]. Параметры кристаллической решетки [60]: соединение рубидия —  $a = 12,12$ ;  $b = 4,23$ ;  $c = 6,48 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 85^\circ$ ; соединение цезия —  $a = 12,71$ ;  $b = 4,32$ ,  $c = 6,83 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 83^\circ$ . При нагревании метафосфаты рубидия и цезия полимеризуются, образуя кольцевые структуры. В отличие от  $(\text{NaPO}_3)_n$  и  $(\text{KPO}_3)_n$  метафосфаты рубидия и цезия растворимы в воде [10].

Получают  $(\text{MePO}_3)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$  дегидратацией  $\text{MeH}_2\text{PO}_4$  или сплавлением  $\text{MeCl}$  со стехиометрическим количеством  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  при  $770^\circ$  [10].

**К а р б о н а т ы**  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  — белые непрозрачные кристаллические вещества. В зависимости от условий осаждения выделяются в виде длинных плоских игл или в мелкокристаллическом виде. Кристаллическая структура  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  не изучена. В атмосфере двуокиси углерода плавятся без заметного разложения при  $873^\circ$  ( $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ) и  $792^\circ$  ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) [10, 61, 62]; при нагревании выше температуры плавления, особенно в вакууме, диссоциируют. Давление диссоциации при  $1000^\circ$  равно  $18$  ( $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ) и  $44$  ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) мм рт. ст. [10, 29]. В расплавленном состоянии разрушают кварц, стекло и керамические материалы.

Карбонаты рубидия и цезия весьма гигроскопичны; для них характерна высокая растворимость в воде (табл. 7), увеличивающаяся с повышением температуры [10, 29]. Водные растворы их имеют щелочную реакцию вследствие гидролиза, максимальная степень которого (15%) достигается в 0,009—0,07 н. растворах [10].

Таблица 7

Растворимость карбонатов калия, рубидия и цезия, г/100 г H<sub>2</sub>O

Me <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Температура, °C			
	0	20	35	50
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106,3 (5°)	118,8 (25°)	115,6	121,4
Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	234,7	249,3 (25°)	296,5 (40°)	301,1
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	273,0	308,3	331 (30°)	347 (40°)

Из водных растворов Me<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> выделяются в виде кристаллогидратов; точный состав их окончательно не установлен. Для Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> описаны кристаллогидраты с 0,5; 1,5; 8 и 9 молекулами воды [10, 63]. Стабильный при обычной температуре Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·1,5H<sub>2</sub>O (или 2Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O), при 162° переходит в полугидрат Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·½H<sub>2</sub>O, существующий до 190° — температуры полного обезвоживания [10, 61, 63]. Для Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> было найдено [64], что при низкой температуре существуют октагидрат (плавится при —32° и переходит при —15,6° в тригидрат Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) и метастабильный пентагидрат Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (разлагается при —18° на Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и воду). Согласно [65], политермы растворимости в системах Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O и Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O имеют только три ветви, соответствующие трем твердым фазам: льду, Me<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·(5 ÷ 6)H<sub>2</sub>O и Me<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·(3—4)H<sub>2</sub>O. Точка перехода одного гидрата в другой у Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> около 0°, у Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при —5,5°. Очевидно, что необходимы дальнейшие более прецизионные исследования карбонатов рубидия и цезия.

При пропускании CO<sub>2</sub> через 13—20%-ные водные растворы Me<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> из них выделяются гидрокарбонаты рубидия и цезия MeHCO<sub>3</sub> в виде призм или игл ромбической сингонии [10, 29]. Эти соединения менее устойчивы и менее растворимы, чем Me<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. При нагревании выше 170—180° они разлагаются, выделяя CO<sub>2</sub> [29]. Растворимость при 20° 116,1 (RbHCO<sub>3</sub>) и 245,6 (CsHCO<sub>3</sub>)\* г/100 г H<sub>2</sub>O [10].

Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в отличие от Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> растворяется в спирте. Так, в кипящем этаноле Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> практически нерастворимы, а содержание Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 20,1 г на 100 г C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. При кристаллизации из кипящего этанола выделяется 3Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O, растворимость которого в 100 г воды при 25° 15,47 г [10].

Основной метод получения Me<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — прокалывание гидрооксалатов MeH<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [10] (см. далее). Возможен и ионообменный метод получения [10, 66, 67]. Для получения Me<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> широко использовалась

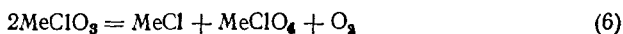
\* Растворимость KHCO<sub>3</sub> при 20° только 36,6 г/100 г H<sub>2</sub>O.

реакция между  $\text{Me}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  в растворе с последующей карбонизацией образующихся сначала  $\text{MeOH}$  [10].

Карбонаты рубидия и цезия — важные соединения, служащие источником для получения ряда других соединений этих металлов и совершенно необходимые для синтеза многочисленных солей кислородсодержащих, прежде всего органических, кислот.

Соли кислородных кислот галогенов. Кислородсодержащие соединения рубидия и цезия с фтором неизвестны. Кислородсодержащие соединения с другими галогенами являются солями типа  $\text{MeHalO}_n$  ( $n = 1, 2, 3$  или  $4$ ). С увеличением  $n$  (при данном галогене) увеличивается устойчивость солей и уменьшается их растворимость в воде. В ряду солей типа  $\text{MeHalO}_3$  термическая устойчивость возрастает, а растворимость в воде уменьшается от хлоратов к иодатам. При этом соли рубидия по сравнению с солями калия и цезия наименее растворимы в воде, а различие в растворимости уменьшается от хлоратов к иодатам. Аналогично изменяется растворимость перхлоратов калия, рубидия и цезия.

Хлораты  $\text{MeClO}_3$  — бесцветные кристаллы ромбической сингонии, имеющие вид табличек ромбической формы или призм; изоморфны бромату калия  $\text{KBrO}_3$  [10]\*. Изучение систем  $\text{KClO}_3 - \text{RbClO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KClO}_3 - \text{CsClO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ$  подтвердило отсутствие изоморфизма между хлоратом калия и хлоратами рубидия и цезия;  $\text{RbClO}_3$  и  $\text{CsClO}_3$  при совместной кристаллизации образуют непрерывный ряд твердых растворов [68]. В твердом состоянии  $\text{MeClO}_3$  при обычной температуре вполне устойчивы. При нагревании выше температуры плавления разлагаются [10]\*\*:



Хлораты рубидия и цезия обладают [10, 38, 68] высоким температурным коэффициентом растворимости (табл. 8), что в сочетании с минимальной растворимостью  $\text{RbClO}_3$  используется для получения чистых препаратов рубидия [10, 69].

Таблица 8

Растворимость хлоратов калия, рубидия и цезия, г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{MeClO}_3$	Температура, $^\circ\text{C}$					
	0	20	30	50	80	100
$\text{KClO}_3$	3,3	7,4	10,5	19,3	38,5	57,0
$\text{RbClO}_3$	2,1	5,4 (19,8°)	8,0	16,0	34,1 (76°)	62,0 (990°)
$\text{CsClO}_3$	2,5	6,2	9,5	19,4	45,0	79,0

\* Хлорат калия кристаллизуется в моноклинной сингонии.

\*\* Быстрое нагревание  $\text{MeClO}_3$  выше температуры их разложения приводит к взрыву.

Обычно  $\text{MeClO}_3$  получают обменной реакцией между  $\text{Me}_2\text{SO}_4$  и хлоратом бария [69] или нейтрализацией  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  (также  $\text{MeOH}$ ) хлорноватой кислотой [10].

**Перхлораты**  $\text{MeClO}_4$ — бесцветные кристаллические вещества. При обычной температуре стабильна ромбическая модификация  $\text{MeClO}_4^*$ ; параметры ее решетки при  $20^\circ$  (в Å) [10]:  $a = 9,24$ ;  $b = 5,81$ ;  $c = 7,53$  ( $\text{RbClO}_4$ ) и  $a = 9,82$ ;  $b = 6,00$ ;  $c = 7,79$  ( $\text{CsClO}_4$ ). При  $281^\circ$  ( $\text{RbClO}_4$ ) и  $224^\circ$  ( $\text{CsClO}_4$ ) обратимо переходят в кубическую модификацию с уменьшением плотности кристаллов.

Перхлораты рубидия и цезия устойчивы на воздухе и могут быть нагреты до плавления без заметного разложения. Быстрое их разложение начинается сразу же после плавления и протекает по реакции (7). В [55] приводятся температуры плавления:  $606^\circ$  ( $\text{RbClO}_4$ ) и  $575^\circ$  ( $\text{CsClO}_4$ ). Однако по другим данным при  $408^\circ$  начинается разложение  $\text{RbClO}_4$ , а при  $473^\circ$  оно сопровождается взрывом и заканчивается около  $530^\circ$ ; полная потеря кислорода у  $\text{CsClO}_4$  наблюдается около  $677^\circ$  [10].

Растворимость  $\text{MeClO}_4$  приведена в табл. 9 [71].

Таблица 9

Растворимость перхлоратов калия, рубидия и цезия, г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{MeClO}_4$	Температура, $^\circ\text{C}$					
	0	20	40	50	60	80
$\text{KClO}_4$	0,76	1,67	3,63	5,15	7,18	13,38
$\text{RbClO}_4$	0,50	0,99	2,39	3,55	4,85	9,20
$\text{CsClO}_4$	0,80	1,60	4,0	5,40	7,30	14,40

Теплота растворения при  $25^\circ$ , ккал/моль [10]: 13,57 ( $\text{RbClO}_4$ ) и 13,26 ( $\text{CsClO}_4$ ). Низкая растворимость  $\text{MeClO}_4$  в воде определила интерес к ним со стороны аналитической химии ввиду возможности определения макроколичеств рубидия и цезия.

Перхлораты рубидия и цезия можно получить: обменной реакцией между  $\text{Me}_2\text{SO}_4$  и перхлоратом бария; нейтрализацией растворов  $\text{MeOH}$  или  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  хлорной кислотой; обменными реакциями между  $\text{MeCl}$  и  $\text{NaClO}_4$ ; обработкой водных растворов  $\text{MeCl}$  или  $\text{MeNO}_3$  хлорной кислотой при нагревании до выделения паров  $\text{HClO}_4$  [10].

**Броматы**  $\text{MeBrO}_3$ — бесцветные кристаллы гексагональной\*\* сингонии [10]; температура плавления  $430^\circ$  ( $\text{RbBrO}_3$ ) и  $420^\circ$  ( $\text{CsBrO}_3$ ) [10]. Плавятся, разлагаясь на  $\text{MeBr}$  и кислород. Растворимость в 100 г воды [10]: при  $25^\circ$  8,0 г ( $\text{KBrO}_3$ ), 2,93 г ( $\text{RbBrO}_3$ ) и 3,66 г ( $\text{CsBrO}_3$ ); при  $35^\circ$  11,3 г ( $\text{KBrO}_3$ ), 4,28 г ( $\text{RbBrO}_3$ ) и 5,32 г ( $\text{CsBrO}_3$ ).

\* Перхлораты рубидия и цезия изоморфны с перхлоратами и перманганатами калия, аммония, таллия (I) и с  $\text{BaSO}_4$  [10].

\*\* Бромат калия кристаллизуется в ромбической сингонии [10].



Обычный метод получения  $\text{MeBrO}_3$  — нейтрализация бромноватой кислоты водными растворами  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  или  $\text{MeOH}$ . Кристаллы солей после перекристаллизации высушивают при  $115^\circ$  [10].

*Иодаты*  $\text{MeIO}_3$  [10] — бесцветные кристаллы псевдокубической структуры типа перовскита. Мало растворимы в воде; растворимость на 100 г воды 2,41 г  $\text{RbIO}_3$  ( $25^\circ$ ) и 2,6 г  $\text{CsIO}_3$  ( $24^\circ$ ) [10].

Для их получения можно использовать: обменную реакцию между  $\text{Me}_2\text{SO}_4$  и иодатом бария; нейтрализацию  $\text{HIO}_3$  растворами  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  или  $\text{MeOH}$ ; взаимодействие иода с нагретыми концентрированными растворами  $\text{MeOH}^*$  и другие методы [10].

*Периодаты*  $\text{MeIO}_4$  — бесцветные кристаллы, имеющие различную структуру (явление крайне редкое среди простых солей рубидия и цезия). Кристаллы  $\text{RbIO}_4$ , изоморфные с  $\text{KIO}_4$ , относятся к тетрагональной сингонии ( $a = 5,87$ ,  $c = 12,94 \text{ \AA}$ ). Кристаллы  $\text{CsIO}_4$ , изоморфные  $\text{CsReO}_4$ , относятся к ромбической сингонии [10, 72] ( $a = 5,84$ ,  $b = 6,01$ ;  $c = 14,36 \text{ \AA}$ ). Соединения  $\text{MeIO}_4$  малоустойчивы, при нагревании разлагаются, часто со взрывом.

Растворимость в 100 г воды [10]: 0,65 г  $\text{RbIO}_4$  ( $13^\circ$ ) и 2,15 г  $\text{CsIO}_4$  ( $15^\circ$ ).

Получают  $\text{MeIO}_4$  нейтрализацией концентрированного водного раствора  $\text{H}_5\text{IO}_6$  водными растворами  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  или  $\text{MeOH}$  [10].

Прочие соли кислородсодержащих кислот. Из других солей кислородсодержащих кислот заслуживают внимания монокроматы, дихроматы, перманганаты и перренаты рубидия и цезия. Хроматы и дихроматы имеют значение для получения металлических рубидия и цезия, остальные соединения интересны в связи с их низкой растворимостью в воде.

*Монокроматы*  $\text{Me}_2\text{CrO}_4$  — желтые кристаллические вещества ромбической сингонии, изоморфные с  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SeO}_4$ . Параметры решетки  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ :  $a = 6,29$ ,  $b = 10,70$ ;  $c = 7,98 \text{ \AA}$ ;  $\text{Cs}_2\text{CrO}_4$ :  $a = 6,23$ ;  $b = 11,14$ ;  $c = 8,36 \text{ \AA}$  [73]. Термически достаточно устойчивы, плавятся при  $994$  и  $982^\circ$  соответственно. При  $705^\circ$  ( $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ ) и  $770^\circ$  ( $\text{Cs}_2\text{CrO}_4$ ) претерпевают полиморфные превращения [74, 75]. Растворимость их мало изменяется с температурой и возрастает от  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  к  $\text{Cs}_2\text{CrO}_4$  [10, 76].

Получают  $\text{Me}_2\text{CrO}_4$  на основе реакции между нагретым 25%-ным водным раствором хромового ангидрида и 30%-ными растворами  $\text{MeOH}$  [10].

*Дихроматы*  $\text{Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  — оранжево-красные кристаллические вещества.  $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  диморфен [10, 77]; температура перехода модификаций (низкотемпературной моноклинной в триклинную)  $63^\circ$ . При этой температуре растворимость в воде обеих модификаций оказывается равной. Так как скорость превращения одной формы  $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в другую незначительна, они могут длительное время сосуществовать в растворе при комнатной температуре [77]. Переход полиморфных форм  $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  определяется не только температурой, но и pH растворов:

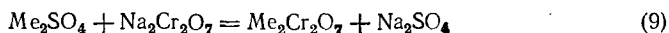
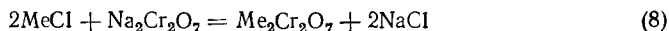
---

\* Первоначально образуются очень неустойчивые гипоиодиты  $\text{MeIO}$ , переходящие в  $\text{MeIO}_3$  уже при обычной температуре.

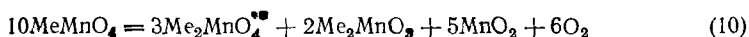
из кислых растворов выделяется преимущественно триклинная модификация, а из слабощелочных — моноклинная\* [10]. При 306° установлено [78] еще одно полиморфное превращение  $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  протекающее вблизи температуры плавления (390° [77]). Дихромат цезия обладает полиморфизмом с точкой перехода при 352° [78].

Растворимость  $\text{Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в воде приведена в табл. 10 [10, 76, 79, 80].

Наиболее эффективный метод получения  $\text{Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  основан на обменном разложении солей рубидия и цезия с  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в растворе [80]:



*Перманганаты*  $\text{MeMnO}_4$  — черно-зеленые кристаллические вещества с фиолетовым блеском, ромбической сингонии, изоморфные с  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Химические свойства  $\text{RbMnO}_4$  и  $\text{CsMnO}_4$  аналогичны таковым  $\text{KMnO}_4$ . При нагревании  $\text{RbMnO}_4$  выше 240—295° и  $\text{CsMnO}_4$  выше 260—320° [81] наблюдается образование смеси манганатов и манганитов и выделение кислорода:



Термическое разложение  $\text{MeMnO}_4$  вследствие образования твердых растворов этих солей никогда не заканчивается полностью.

Перманганаты рубидия и цезия мало растворимы [10, 81, 82] в воде (табл. 10). При 1° насыщенный раствор  $\text{CsMnO}_4$  имеет слабофиолетовую окраску, произведение растворимости  $1,5 \cdot 10^{-5}$  [82].

Получение  $\text{MeMnO}_4$  основано на обменных реакциях растворимых в воде солей рубидия и цезия с  $\text{NaMnO}_4$  или  $\text{KMnO}_4$  при 60—80° с последующим охлаждением растворов до 0° [81, 83].

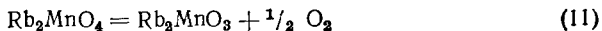
*Перренаты*  $\text{MeReO}_4$  — бесцветные кристаллические вещества тетрагональной ( $\text{RbReO}_4$ ) или ромбической ( $\text{CsReO}_4$ ) сингонии [84]. Параметры решетки: у  $\text{RbReO}_4$  (изоморфен с  $\text{KReO}_4$ )  $a = 5,80$  и  $c = 13,17$  Å, у  $\text{CsReO}_4$   $a = 5,73$ ,  $b = 5,98$ ,  $c = 14,26$  Å [29]. У перрената цезия несколько модификаций. Плотность  $\text{RbReO}_4$  и  $\text{CsReO}_4$  при 20° соответственно 4,73 и 4,76 г/см<sup>3</sup>, а температура плавления 598 и 606° [85]. Они мало растворимы [86, 87] в воде (см. табл. 10).

Перренаты рубидия и цезия получают взаимодействием  $\text{MeCl}$  с ренийевой кислотой или обменной реакцией  $\text{MeCl}$  с  $\text{NaReO}_4$  [10].

**Соли органических кислот.** Примечательной особенностью органических производных рубидия и цезия является значительная растворимость их средних солей ряда органических кислот, в то время как растворимости соответствующих им кислых солей малые. Поэтому в форме кислых солей органических кислот рубидий и цезий могут быть сконцентрированы и выделены из растворов различного происхождения. Большое достоинство подобных соединений — возможность получения

\* Обе формы моноклинны.

\*\* Выше 500°  $\text{Rb}_2\text{MnO}_4$  переходит в манганит:



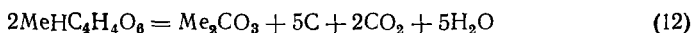
Растворимость дихроматов, перманганатов и перренатов калия, рубидия и цезия, г/100 г H<sub>2</sub>O [76, 79—82, 86, 87]

Соль	Температура, °С									
	0	10	20	25	40	50	60	70	75	100
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		7,0		15,1	26,5	37,7		52,0		89,4
Rb <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (моноклин.)			5,74 (18°)	7,45 (24°)	15,2	23,4	39,1 (65°)			
Rb <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (триклин.)			5,20 (18°)	7,01 (24°)	14,8	23,1	37,5 (65°)		54,1	
Cs <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,09			3,6	8,03	12,4*	22,6			38,5*
KMnO <sub>4</sub>	2,83		6,4		12,56	16,89	22,2			
RbMnO <sub>4</sub>	0,41		1,08		2,31	3,25	4,68			
CsMnO <sub>4</sub>	0,093		0,23		0,54	0,84	1,31			
KReO <sub>4</sub>	0,494 (2,01°)			1,158 (23,8°)	1,541 (30,9°)	3,128 (50,4°)				9,48 (100,3°)
RbReO <sub>4</sub>	0,389		1,05 (19°)			3,52 (50,3°)				
CsReO <sub>4</sub>	0,329		0,78 (19°)			2,45 (50,3°)				

\* Данные [79], вероятно, недостаточно прецизионные.

из них карбонатов рубидия и цезия в результате лишь одной операции — термического разложения. Это было известно еще первооткрывателям рубидия и цезия, использовавшим при изучении химии новых элементов производные винной кислоты\*.

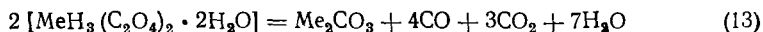
**Гидротартраты**  $\text{MeHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  — бесцветные кристаллические вещества, изоморфные с гидротартратами калия, аммония и таллия (I). Выделяются в виде иглообразных анизотропных кристаллов с большим двуупреломлением. Соединения устойчивы только до  $100^\circ$ , выше разлагаются с образованием при  $500\text{—}600^\circ$  соответствующих карбонатов [10]:



Гидротартраты рубидия и цезия — наименее растворимые соли винных кислот. Растворимость гидротартратов калия, рубидия и цезия (г/100 г воды) при  $25^\circ$  соответственно 0,645; 1,18\*\* и 9,66, при  $100^\circ$  — 6,96; 11,78 и 98,0 [38].

Гидротартраты получают взаимодействием растворов солей рубидия и цезия с гидротартратом натрия.

**Гидрооксалаты**  $\text{MeH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  — бесцветные кристаллические вещества. Выделяются из водных растворов в виде прозрачных, хорошо ограненных призм кристаллогидратов  $\text{MeH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , относящихся к триклинной сингонии и изоморфных гидрооксалатам калия и аммония. Плотность гидрооксалатов рубидия и цезия при  $12,5\text{—}17^\circ$  соответственно 2,124 и 2,352 г/см<sup>3</sup>. На воздухе  $\text{MeH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  устойчивы, при нагревании до  $100^\circ$  начинают терять воду, при  $180\text{—}195^\circ$  переходят в безводные соединения, а при  $241\text{—}245^\circ$  — в средние оксалаты. Выше  $420\text{—}450^\circ$  образуются  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  [10]:



На практике гидрооксалаты прокаливают при  $600\text{—}700^\circ$ .

Растворимость гидрооксалатов калия, рубидия и цезия при  $21^\circ$  соответственно 2,46; 3,03 и 4,34 г в 100 г воды [88]. Их часто используют как промежуточные соединения в процессах очистки различных солей этих элементов ввиду легкости перехода к карбонатам, а следовательно, и к другим солям после завершения стадии очистки. Они выделяются при действии на нагретые растворы солей рубидия и цезия твердой щавелевой кислоты, взятой из расчета, чтобы раствор был насыщен ею после охлаждения и выделения осадка  $\text{MeH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [10].

**Соединения с галогенами.** Соединения рубидия и цезия с галогенами, особенно с хлором, имеют большое значение в технологии и относительно хорошо изучены. Галогениды рубидия и цезия  $\text{MeHal}$  — бесцветные кристаллические вещества кубической сингонии. Все  $\text{RbHal}$ , а также и  $\text{CsF}$  имеют кубическую гранцентрированную решетку.

\* Позднее в виде гидротартрата выделяли рубидий при извлечении его из карналита.

\*\* Интересно, что растворимость среднего тартрата  $\text{Rb}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при обычной температуре 66,7% в пересчете на безводную соль [6].

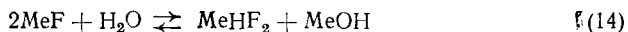
ку типа NaCl, а CsCl, CsBr и CsI — объемно-центрированную решетку типа CsCl. При увеличении давления, а также при очень низкой температуре у RbHal и CsF кристаллическая решетка типа NaCl энантиотропно (с уменьшением мольного объема на 15—20% и увеличением плотности) переходит в решетку типа CsCl. При высокой же температуре у CsCl, CsBr и CsI решетка типа CsCl переходит в решетку типа NaCl [10, 29].

Температуры плавления и кипения MeHal высокие; температуры плавления уменьшаются от фторидов к иодидам. В этом же направлении уменьшается их термическая устойчивость и возрастает способность к сублимации. В целом летучесть MeHal невелика, и по термическим свойствам они близки к соответствующим соединениям калия. Для них характерна высокая растворимость в воде; ее температурный коэффициент положительный.

Общее положение о том, что растворимость большинства простых солей увеличивается с повышением атомного номера щелочного элемента, соблюдается только для MeF и MeCl. Среди галогенидов рубидия (как и галогенидов калия) наименьшая растворимость в воде у RbCl; среди галогенидов цезия растворимость увеличивается от CsI к CsF. При кристаллизации из водных растворов выделяются безводные MeHal. Только MeF известны в виде кристаллогидратов [89].

**Фториды MeF** характеризуются следующими параметрами кристаллической решетки ( $a$ ) при 20° [10, 29]: 5,63 Å (RbF) и 6,01 Å (CsF). Плотность при той же температуре 2,88 и 3,59 г/см<sup>3</sup> [10, 29] соответственно, температура плавления 790 и 694° [90, 91], температура кипения 1408 и 1251° [10, 91], теплота образования  $\Delta H_{298}^\circ = -131,3$  и  $-126,9$  ккал/моль [56, 92], теплота плавления 6,15 и 5,19 ккал/моль [10, 56]. До 800—900° MeF достаточно устойчивы, выше заметно возгоняются; в парообразном состоянии молекулы их частично димеризуются.

Фториды рубидия и цезия весьма гигроскопичны. Растворимость в воде их очень высокая: при 25° в 100 г воды растворяется 289,8 г RbF и 530 г CsF. При 50 и 75° растворимость MeF повышается до 573 и 608 г соответственно [10]. Водные растворы MeF имеют щелочную реакцию вследствие образования гидрофторидов:



Фториды рубидия и цезия растворяются в метаноле, гидразине, трифториде брома, не растворяются в эфире, пиридине, ацетоне, нитробензоле [10].

С фторидами других щелочных металлов RbF и CsF образуют преимущественно эвтектические смеси или твердые растворы [90, 93]. И только в системе CsF — LiF установлено [93] образование конгруэнтно плавящегося при 494° соединения LiF·CsF.

Обычно для получения MeF применяют реакцию между Me<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и избытком плавиковой кислоты с последующим упариванием раствора досуха и прокаливанием при 300—600° образующихся гидрофторидов до постоянной массы [10]. Можно использовать для получения MeF и ионообменный метод: через катионит в Rb- (или Cs-) форме пропус-

кают плавиковую кислоту, фильтрат упаривают досуха, остаток прокачивают в вакууме при 600° [10].

Помимо средних фторидов, рубидий и цезий образуют гидрофториды различного состава ( $\text{MeF} \cdot \text{HF}$ ,  $\text{MeF} \cdot 2\text{HF}$ ,  $\text{MeF} \cdot 3\text{HF}$ ,  $\text{RbF} \cdot 3,5\text{HF}$ ,  $\text{RbF} \cdot 4,5\text{HF}$ ,  $\text{CsF} \cdot 6\text{HF}$ ) — бесцветные кристаллические вещества с невысокими температурами плавления [10].

Хлориды  $\text{MeCl}$  имеют следующие параметры кристаллической решетки ( $a$ ) при 20° [10, 29]: 6,59 Å ( $\text{RbCl}$ ) и 4,11 Å ( $\text{CsCl}$ ). Выше 454°  $\text{CsCl}$  обратимо переходит в высокотемпературную модификацию (см. выше), способную образовывать твердые растворы с  $\text{KCl}$  и  $\text{RbCl}$  [10, 90]. Плотность  $\text{RbCl}$  и  $\text{CsCl}$  при 25° 2,798 и 3,983 г/см<sup>3</sup> соответственно [29], температура плавления 719 и 645° [29, 91, 94], температура кипения 1381 и 1302° [10, 29].

Хлориды рубидия и цезия достаточно термически устойчивы: плавятся без разложения с незначительным улетучиванием, которое наступает несколько ниже температуры их плавления [95]. Полная картина изменения давления паров  $\text{MeCl}$  в интервале 800—1400° представлена на рис. 16 [31]. В вакууме при 440° скорость сублимации  $\text{CsCl}$  значительно выше, чем  $\text{RbCl}$ , и тем более выше, чем  $\text{KCl}$ . Это может представить интерес в плане разделения трех близких по свойствам щелочных металлов в виде их хлоридов [6].

$\text{MeCl}$  — негигроскопичные соединения, имеющие высокую растворимость в воде (табл. 11 [29]) и выделяющиеся из водных растворов в виде кристаллов ромбической формы, иногда — ромбических додекаэдров, а при быстром охлаждении — в виде перообразных сростков. Значительное увеличение растворимости  $\text{RbCl}$  и  $\text{CsCl}$  (а также  $\text{KCl}$ ) с повышением температуры (в отличие от  $\text{NaCl}$ ) благоприятствует от-

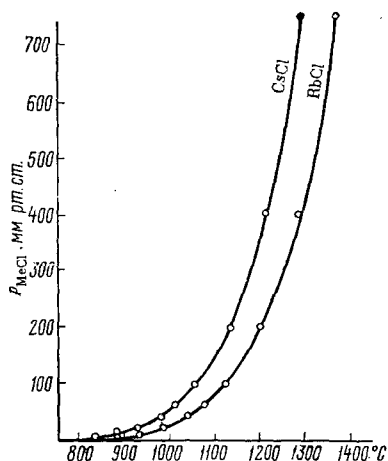


Рис. 16. Давление пара  $\text{RbCl}$  и  $\text{CsCl}$  в интервале 800—1400°.

Таблица 11

Растворимость хлоридов калия, рубидия и цезия, г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{MeCl}$	Температура, °C			
	0	25	40	60
$\text{KCl}$	28,15	35,98	40,3	45,6
$\text{RbCl}$	76,16	94,41	103,5	115,6
$\text{CsCl}$	162,29 (0,7°)	191,87	207,7	229,4

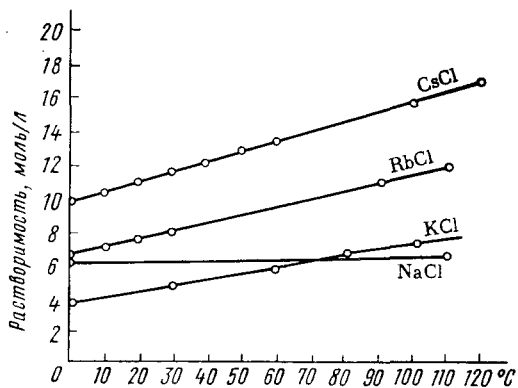


Рис. 17. Политермы растворимости хлоридов натрия, калия, рубидия и цезия

Растворимость  $\text{RbCl}$  и  $\text{CsCl}$  во многих органических растворителях (этилацетате, бутилацетате, метилэтилкетоне, ацетофеноне) незначительна, а в некоторых — пиридине, ацетоне, хлорбензоле и ацетонитриле — они практически не растворяются. В алифатических спиртах растворимость уменьшается по мере увеличения молекулярного веса растворителя; при этом растворимость  $\text{MeCl}$  в нормальных спиртах ниже растворимости в соответствующих изоспиртах. При  $25^\circ$  в 100 г метанола растворяется 1,29 г  $\text{RbCl}$  и 3,17 г  $\text{CsCl}$  [97], а в изоамиловом спирте 0,027 и 0,038 вес. % соответственно [97]. Интересна высокая растворимость  $\text{RbCl}$  и  $\text{CsCl}$  в муравьиной кислоте.

В соляной кислоте растворимость  $\text{RbCl}$  и  $\text{CsCl}$  значительная, но уменьшается с повышением концентрации  $\text{HCl}$  и понижением температуры (рис. 18 [98].) Так как  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  имеют ничтожную растворимость в соляной кислоте, уменьшающуюся с повышением ее концентрации, то нетрудно осуществить первичное отделение  $\text{RbCl}$  и  $\text{CsCl}$  или каждого из них от  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ . Газообразный  $\text{HCl}$  при  $-78,5^\circ$  взаимодействует с сухим  $\text{CsCl}$ , образуя соединения  $4\text{CsCl} \cdot 3\text{HCl}$  и  $\text{CsCl} \cdot \text{HCl}$  [10].

делению натрия от рубидия и особенно от цезия (рис. 17 [6]). Как показало исследование системы  $\text{NaCl} - \text{CsCl} - \text{H}_2\text{O}$  [96], уже одно упаривание растворов, содержащих  $\text{NaCl}$  и  $\text{CsCl}$ , позволяет выделить большую часть  $\text{NaCl}$  в донную фазу. Благодаря этому раствор обогащается цезием, так как за счет высаливающего действия более растворимого  $\text{CsCl}$  создаются условия для отделения менее растворимого  $\text{NaCl}$ .

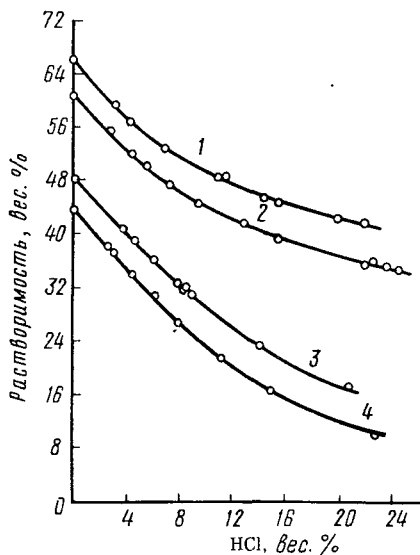


Рис. 18. Изотермы растворимости  $\text{RbCl}$  и  $\text{CsCl}$  в соляной кислоте: 1 —  $\text{CsCl}$  при  $25^\circ$ ; 2 —  $\text{CsCl}$  при  $0^\circ$ ; 3 —  $\text{RbCl}$  при  $25^\circ$ ; 4 —  $\text{RbCl}$  при  $0^\circ$

Хлориды рубидия и цезия образуют двойные и многочисленные типично комплексные соединения с хлоридами многих элементов. Из двойных хлоридов отметим карналлиты (комплексные хлориды рассматриваются ниже).

**Карналлиты**  $\text{MeCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — соединения, в форме которых рубидий и цезий, как изоморфные примеси, встречаются в природе в калиевом минерале карналлите  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Рубидиевый и цезиевый карналлиты малорастворимы (особенно  $\text{RbCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и в отличие от обычного (калиевого) карналлита стабильны по отношению к воде (растворяются конгруэнтно, без отщепления  $\text{MeCl}$ ). Это используется в промышленной переработке природного карналлита: его разлагают водой, выделяя  $\text{KCl}$  (с незначительным содержанием рубидия и цезия) и получая обогащенный рубидием и цезием так называемый искусственный карналлит.

Для получения хлоридов рубидия и цезия часто, особенно в лабораторной практике, используют метод нейтрализации  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  соляной кислотой. Метод универсален, так как большинство солей рубидия и цезия можно перевести, обрабатывая их растворы щавелевой кислотой, в гидрооксалаты, а последние, прокаливая по (13), — в карбонаты [10, 29].

**Бромиды**  $\text{MeBr}$  имеют следующие параметры кристаллической решетки ( $a$ ) при  $20^\circ$  (в  $\text{Å}$ ) [10, 29]: 6,890 ( $\text{RbBr}$ ) и 4,287 ( $\text{CsBr}$ ). Плотность при  $25^\circ$  (в  $\text{г/см}^3$ ) [10, 29]: 3,35 ( $\text{RbBr}$ ) и 4,43 ( $\text{CsBr}$ ). Температура плавления  $\text{RbBr}$  и  $\text{CsBr}$   $690$  и  $636^\circ$  [10, 29, 90], температура кипения  $1352$  и  $1300^\circ$  [10]. При нагревании выше температур плавления  $\text{MeBr}$  заметно улетучиваются, частично разлагаясь с выделением  $\text{Br}_2$  и  $\text{HBr}$ . Давление пара  $\text{RbBr}$  при  $1100^\circ$   $94,9$  мм рт. ст.,  $\text{CsBr}$  при  $1103^\circ$  —  $141,5$  мм рт. ст. [10, 29].

Бромиды рубидия и цезия — негигроскопичные соединения, очень хорошо растворимые в воде (табл. 12) и выделяющиеся из водных растворов в виде блестящих кубиков или ромбических додекаэдров. Очень хорошо растворяются в муравьиной кислоте. В метаноле и этаноле растворяются умеренно [10].

Таблица 12  
Растворимость в воде бромидов рубидия и цезия

MeBr	Температура, °C			
	0	25	40	60
$\text{RbBr}$ , г/100 г $\text{H}_2\text{O}$ [38]	89,6	114,1	132,0	155,0
$\text{CsBr}$ , вес. % [99]	45,00	55,20	60,81	66,10

Растворимость  $\text{MeBr}$  в бромистоводородной кислоте при  $25^\circ$  значительная, но понижается с повышением концентрации  $\text{HBr}$ . При одинаковой концентрации  $\text{HBr}$  растворимость  $\text{KBr}$  составляет наимень-



шую, а CsBr — наибольшую величину. Растворимость RbBr в HBr более близка к растворимости CsBr, чем KBr [100].

Основной метод получения RbBr и CsBr — нейтрализация  $Rb_2CO_3$  и  $Cs_2CO_3$  бромистоводородной кислотой — аналогичен методу получения хлоридов рубидия и цезия. Описан также ряд других методов [10].

Иодиды MeI имеют следующие параметры кристаллической решетки ( $a$ ) при  $20^\circ$  (Å) [10, 29]: 7,325 (RbI) и 4,567 (CsI). Плотность при  $25^\circ$  (г/см<sup>3</sup>) [29]: 3,550 (RbI) и 4,509 (CsI), температура плавления RbI и CsI  $655$  и  $634^\circ$  [10, 90], температура кипения  $1304$  и  $1280^\circ$  [10].

Среди галогенидов щелочных металлов RbI и CsI обладают при высокой температуре наибольшим давлением пара, но их возгонка на воздухе сопровождается частичной диссоциацией — выделяется иод [10]. RbI и CsI — негигроскопичные соединения. Очень хорошо растворяются в воде. Выделяются из водных растворов в виде кубических кристаллов. Растворимость RbI в воде (г/100 г H<sub>2</sub>O) следующая [10]:  $124,8$  ( $0^\circ$ ),  $163$  ( $25^\circ$ ),  $183,4$  ( $35,6^\circ$ ),  $219$  ( $59,4^\circ$ ),  $271$  ( $93^\circ$ ). Растворимость CsI в воде (вес. %) [101]:  $27,6$  ( $0^\circ$ ),  $46,1$  ( $25^\circ$ ),  $50,82$  ( $30^\circ$ ),  $55,09$  ( $40^\circ$ ),  $58,30$  ( $50^\circ$ ),  $62,03$  ( $60^\circ$ ),  $64,95$  ( $70^\circ$ ). На свету водные растворы RbI и CsI постепенно желтеют вследствие выделения иода. Под действием бромной воды, азотистой кислоты и других окислителей легко выделяется иод даже из разбавленных растворов MeI.

Иодиды рубидия и цезия растворяются в метаноле, этаноле, гидразине, малорастворимы в нитробензоле, нитрометане, ацетонитриле, фурфуроле [10, 38].

Растворимость MeI в иодистоводородной кислоте при  $25^\circ$  значительная, но понижается с повышением концентрации HI. При постоянной концентрации HI растворимость иодидов уменьшается в ряду RbI — KI — CsI [102].

Для получения RbI и CsI можно использовать метод нейтрализации  $Rb_2CO_3$  и  $Cs_2CO_3$  иодистоводородной кислотой, обменную реакцию между  $Me_2SO_4$  и  $BaI_2$  в растворе и некоторые другие методы [10].

**Соединения с серой.** Рубидий и цезий, как установлено при изучении систем Rb — S и Cs — S [10, 103], образуют с серой нормальный сульфид (моносульфид)  $Me_2S$  и полисульфиды. И тот и другие гигроскопичны, растворимы в воде; из водных растворов выделяются в виде гидратов.

Для получения безводных сульфидов рубидия и цезия необходимы специальные методы синтеза [6, 43, 10].

**Соединения с азотом.** Нитриды  $Me_3N$  — серовато-зеленые или синие, весьма гигроскопичные и малоустойчивые соединения, на воздухе воспламеняются. Легко взаимодействуют с хлором, серой и фосфором. При нагревании взрываются, выделяя азот [10]. Водой разлагаются — образуется MeOH и аммиак [10]. Могут быть получены в жидком азоте при электрическом разряде между электродами, изготовленными из рубидия или цезия.

Азиды  $MeN_3$  (соли азотистоводородной кислоты  $HN_3$ ) — желтовато-белые кристаллические вещества. Выделяются из водных растворов или расплавов в виде небольших прямоугольных хорошо ограниченных кристаллов тетрагональной сингонии [104]. В чистом виде не

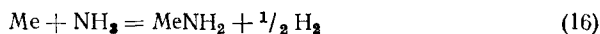
взрываются\*. При нагревании в высоком вакууме выше температуры плавления ( $RbN_3$  до  $395^\circ$ , а  $CsN_3$  до  $390^\circ$ ) разлагаются на металл и азот [10], что используют в методах получения рубидия и цезия высокой чистоты [8]. Растворимость их в воде высокая [10]; в 100 г воды растворяется 224,2 г ( $0^\circ$ ) и 307,4 г ( $16^\circ$ )  $CsN_3$ , 107,1 ( $16^\circ$ ) и 114,1 г ( $17^\circ$ )  $RbN_3$ . Растворимость  $KN_3$  заметно ниже.

Азиды рубидия и цезия могут быть получены при нейтрализации водных растворов  $MeOH$  или  $Me_2CO_3$  азотистоводородной кислотой. Чаще используют обменную реакцию между растворами  $Me_2SO_4$  и азидом бария  $Ba(N_3)_2$  [10].

А м и ды  $MeNH_2$  — белые, расплывающиеся на воздухе вещества, образующие мелкие пластинчатые или призматические кристаллы. Температура плавления  $309^\circ$  ( $RbNH_2$ ) и  $262^\circ$  ( $CsNH_2$ ) [10, 105]. Расплавленные  $MeNH_2$  сильно разрушают стекло и фарфор; испаряются при  $400^\circ$  [10]. С парами воды из воздуха взаимодействуют, воспламеняясь [10]:



Наиболее распространенный метод получения  $MeNH_2$  — взаимодействие расплавленного металла с сухим аммиаком [10, 105]:



Температура реакции  $200$ — $300^\circ$  ( $RbNH_2$ ) и  $120^\circ$  ( $CsNH_2$ ). Можно получать  $MeNH_2$  в виде иглообразных кристаллов, постепенно удаляя аммиак из растворов металла в жидком аммиаке [10].

**Соединения с углеродом\*\*.** А ц е т и л и д ы  $Me_2C_2$  — белые порошкообразные вещества с неясно выраженной кристаллической структурой. В вакууме при  $500$ — $600^\circ$  разлагаются, выделяя металл и аморфный углерод. Устойчивость уменьшается в ряду [10].



Ацетилены рубидия и цезия разлагаются водой со взрывом, образующийся при этом ацетилен сразу распадается, выделяя уголь [10].

Ацетилены рубидия и цезия получают при нагревании до  $300^\circ$  в вакууме однозамещенных ацетилдов  $MeHC_2$ , образующихся первоначально при взаимодействии металлов с ацетиленом.

**Соединения с кремнием.** М о н о с и л и ц и д ы  $MeSi$  — кристаллические вещества темного ( $RbSi$ ) или желтого ( $CsSi$ ) цвета. Весьма чувствительны к парам воды, воспламеняются на воздухе. Получают их прямым синтезом из порошкообразного кремния и металлов, длительно нагреваемых в атмосфере аргона при  $600^\circ$ , с последующей отгонкой избыточного металла в глубоком вакууме при  $150$ — $180^\circ$  [107, 108].

**Соединения с водородом.** Г и д р и д ы  $MeH$  — белые мелкокристаллические вещества. В зависимости от метода получения имеют вид

\* Есть указания [17] на возможность опасного перехода  $RbN_3$  в гремучий рубидий  $RbCNO$ .

\*\* Известны соединения с графитом (общая формула  $C_nMe$ ), обладающие химическими свойствами щелочного металла и графита [10, 106].

блестящей войлокообразной или плотной массы [109, 110]. Это солеобразные соединения, содержащие анион  $\text{H}^-$ , близкий по физическим особенностям к галогенид-ионам.

При нагревании  $\text{MeH}$  диссоциируют на водород и щелочной металл. Давление диссоциации  $\text{RbH}$  и  $\text{CsH}$  достигает 760 мм рт. ст. при 364 и 389° соответственно [110]. По увеличению давления диссоциации гидриды щелочных металлов располагаются в ряд  $\text{LiH} < \text{KH} < \text{NaH} < \text{RbH} < \text{CsH}$ ; в этом ряду, как и в ряду ацетилов (стр. 105), периодичность свойств щелочных элементов нарушается.

Гидриды рубидия и цезия чрезвычайно химически активные соединения. Они разлагают воду (бурно) и этанол, выделяя водород и образуя соответственно гидроокиси и алкоголяты. Уже под действием паров воды воздуха  $\text{MeH}$  окисляются, воспламеняясь. Самовоспламенение наблюдается в атмосфере фтора и хлора; при этом образуются  $\text{MeF}$  и  $\text{MeCl}$ . При нагревании с азотом и аммиаком образуют амиды, с фосфором — фосфиды, с ацетиленом — ацетилиды. Обладая не только сильными восстановительными, но и каталитическими свойствами, они находят применение в реакциях конденсации и полимеризации [10].

$\text{RbH}$  и  $\text{CsH}$  способны образовывать двойные соединения, из которых наиболее изучены боргидриды  $\text{MeBH}_4$  [10]\*.

Получают гидриды рубидия и цезия гидрированием (при 300—350°) чистых расплавленных металлов водородом под давлением 50—100 атм [110] или в присутствии катализаторов [111]\*\*.

**Рубидий и цезий в комплексных соединениях.** Рубидий и цезий обладают незначительной комплексообразующей способностью. Но они широко представлены в различных классах комплексных соединений, в которых выполняют роль внешнесферных катионов [112, 113].

**Галогенометаллатные соединения.** Эти соединения относятся к обширному классу ацидогалогенидных соединений, образуемых галогенидами щелочных металлов с галогенидами различных элементов и содержащих в комплексных анионах в качестве лигандов кислотные остатки исходных солей. Хотя природа химической связи в ацидокомплексных соединениях рубидия и цезия еще не совсем ясна, их образование, вероятно, обусловлено в большинстве случаев ковалентными связями между центральным атомом и галогенами.

Наиболее распространенными типами галогенометаллатных соединений являются  $\text{Me}[\text{Me}'\text{Hal}_3]$ ,  $\text{Me}[\text{Me}'\text{Hal}_4]$ ,  $\text{Me}[\text{Me}'\text{Hal}_6]$ ,  $\text{Me}_2[\text{Me}'\text{Hal}_4]$ ,  $\text{Me}_2[\text{Me}'\text{Hal}_5]$ ,  $\text{Me}_2[\text{Me}'\text{Hal}_6]$ ,  $\text{Me}_3[\text{Me}'\text{Hal}_6]$  (где  $\text{Me}$  —  $\text{Cs}$ ,  $\text{Rb}$  или  $\text{K}$ ;  $\text{Me}'$  — элементы различных групп периодической системы;  $\text{Hal}$  — галоген). В них на одну, две или три молекулы  $\text{MeHal}$  приходится одна молекула галогенидао мплексообразующего элемента. Ниже рассмотрены представляющие определенный практический интерес гексахлорометаллатные соединения типа  $\text{Me}_2[\text{AlCl}_6]$ , где  $\text{A}$  —  $\text{Pt}$ ,  $\text{Sn}$  или  $\text{Pb}$ .

\* Получение их основано на реакции обмена между боргидридом натрия  $\text{NaBH}_4$  и органическими соединениями рубидия и цезия, например метилатами [10].

\*\* Аналогично могут быть получены дейтериды  $\text{RbD}$  и  $\text{CsD}$ .

*Гексахлороплатинаты*  $\text{Me}_2[\text{PtCl}_6]$  — золотисто-желтые, мелкокристаллические вещества кубической сингонии.

Гексахлороплатинаты рубидия и цезия достаточно термически устойчивы. Медленное разложение становится заметным выше  $409\text{--}420^\circ$ ; при  $670\text{--}750^\circ$  оно ускоряется, но не заканчивается даже при  $1000^\circ$ \*

Многokратная фракционированная кристаллизация именно  $\text{Me}_2[\text{PtCl}_6]$ , у которых незначительная растворимость в воде, убывающая в ряду от калия к цезию [табл. 13 [38)]\*\*, позволила Бунзену и Кирхгоффу впервые выделить соединения открытых ими элементов в чистом состоянии и изучить их свойства.

Таблица 13

Растворимость гексахлороплатинатов калия, рубидия и цезия, г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{Me}_2 [\text{PtCl}_6]$	Температура, $^\circ\text{C}$				
	0	25	40	60	80
$\text{K}_2 [\text{PtCl}_6]$	0,74	1,26	1,76	2,64	3,79
$\text{Rb}_2 [\text{PtCl}_6]$	0,18	0,14	0,17	0,25	0,42
$\text{Cs}_2 [\text{PtCl}_6]$	0,024	0,095	0,14	0,21	0,29

Большие потери при фракционировании и высокая стоимость платины давно закрыли соединения  $\text{Me}_2[\text{PtCl}_6]$  путь в технологию, но использование их в аналитической практике по-прежнему возможно.

Гексахлороплатинаты рубидия и цезия легко выделяются под действием растворимой платинохлористоводородной кислоты  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  на растворы солей рубидия и цезия.

*Гексахлоростаннаты*  $\text{Me}_2[\text{SnCl}_6]$  — бесцветные мелкокристаллические вещества кубической сингонии, выделяющиеся из солянокислых растворов\*\*\* в виде очень мелких кристаллов октаэдрической формы [116].

При нагревании на воздухе  $\text{Me}_2[\text{SnCl}_6]$ , частично окисляются, а при  $407\text{--}650^\circ$  разлагаются, выделяя хлор и  $\text{SnCl}_4$ . Остаток от разложения обычно состоит из  $\text{MeCl}$  и  $\text{SnO}_2$ , соотношение которых не постоянно [10].

Растворимость  $\text{Me}_2[\text{SnCl}_6]$  значительно выше, чем  $\text{Me}_2[\text{PtCl}_6]$ , при  $20^\circ$  она равна (в г/100 мл раствора)\*\*\*\* [45]:  $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$  — 4,4,  $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$  — 10,0,  $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$  — 64,0. Однако в смеси спирта с соляной кислотой растворимость  $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$  и  $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$  резко падает и становится ничтожной [6].

\* Остаток состоит из  $\text{MeCl}$  и металлической платины.

\*\* Так изменяется, как правило, растворимость и других ацидокомплексных соединений.

\*\*\*  $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$  в отличие от  $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$  и  $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$  в соляной кислоте практически не растворяется. Произведение растворимости  $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$   $3,6 \cdot 10^{-8}$  при  $20^\circ$  [115]. В связи с этим появляется возможность с помощью  $\text{SnCl}_4$  осаждать почти чистый  $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$  из солянокислых растворов щелочных элементов [45].

\*\*\*\* Данные приближенные.

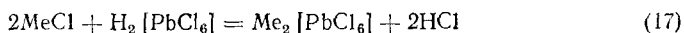
Для получения  $\text{Me}_2[\text{SnCl}_6]$  используют реакции между  $\text{MeCl}$  и  $\text{SnCl}_4$  в солянокислом растворе [10].

*Гексахлороп्लомбаты*  $\text{Me}_2[\text{PbCl}_6]$  — лимонно-желтые мелкокристаллические вещества, вполне устойчивые только в солянокислых растворах, содержащих не менее 20%  $\text{HCl}$ , незначительно растворимые в соляной кислоте и гидролизующиеся в иных растворах [7].

При нагревании  $\text{Me}_2[\text{PbCl}_6]$  превращаются в  $\text{Me}_2[\text{PbCl}_4]$  с выделением хлора.

Устойчивость гексахлороп्लомбатов возрастает в ряду от калия к цезию:  $\text{Rb}_2[\text{PbCl}_6]$  и  $\text{Cs}_2[\text{PbCl}_6]$  в отличие от  $\text{K}_2[\text{PbCl}_6]$  не разлагаются разбавленной соляной кислотой и 96%-ным этанолом, что позволяет предварительно отделить рубидий и цезий в виде  $\text{Me}_2[\text{PbCl}_6]$  от остальных щелочных металлов [7, 8].

Гексахлороп्लомбаты рубидия и цезия могут быть получены на основе реакции [117]



при охлаждении раствора и пропускании через него газообразного хлора\*.

**Нитрометаллатные соединения.** Многочисленность этих соединений, большинство которых плохо растворимы в воде, объясняется тем, что в нитритных комплексных соединениях химическая связь центрального атома с лигандами —  $\text{NO}_2$  осуществляется через атом азота. Это усиливает ковалентность связи и ее прочность. Наиболее изучены гексанитрометаллатные соединения рубидия и цезия [118]. Из большого их числа лишь немногие могут иметь практическое значение. Это простые и смешанные гексанитрокобальтаты и гексанитровисмутаты рубидия и цезия типа  $\text{Me}_3[\text{A}(\text{NO}_2)_6]$  и  $\text{Me}_2\text{Me}'[\text{A}(\text{NO}_2)_6]$ , где  $\text{Me}$  —  $\text{Cs}$ ,  $\text{Rb}$  или  $\text{K}$ ,  $\text{Me}'$  —  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$  или  $\text{Ag}$  и  $\text{A}$  —  $\text{Co}$  или  $\text{Bi}$ .

*Гексанитрокобальтаты* — желтые мелкокристаллические вещества, имеющие различный состав: а) переменный —  $\text{Rb}_x\text{Na}_{3-x}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{aq}$ , где  $x$  зависит от концентрации соли рубидия в исходном растворе, от pH осаждения и колеблется в пределах 1,92—2,94 [10]; б) постоянный  $\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

При нагревании соль рубидия теряет воду и выделяет  $\text{NO}_2$ . Остаток от разложения, устойчивый до  $550^\circ$ , состоит из смеси  $\text{RbNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  и окиси кобальта. При нагревании соединения цезия оно теряет воду при  $110^\circ$ , а выше распадается, выделяя  $\text{NO}_2$ ; остаток —  $\text{CsNO}_3$  и окись кобальта [10].

Растворимость при  $17^\circ$  (в г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\text{Rb}_x\text{Na}_{3-x}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{aq}$   $5,05 \cdot 10^{-3}$ ,  $\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$   $4,97 \cdot 10^{-3}$  [119].

Гексанитрокобальтаты рубидия и цезия получают взаимодействием растворов  $\text{MeCl}$  или  $\text{Me}_2\text{SO}_4$  с водным раствором  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . Они

\* В последние годы в связи с практическим интересом внимание исследователей вновь привлекли галогенохалькогенаты щелочных металлов, в частности гексагалогенохалькогенаты — соединения типа  $\text{Me}_2[\text{XHal}_6]$ , в которых в отличие от галогенометаллатов комплексообразователь — неметалл. Эти соединения, в которых  $\text{Me}$  —  $\text{Cs}$ ,  $\text{Rb}$  или  $\text{K}$ ,  $\text{X}$  —  $\text{Se}$  или  $\text{Te}$  и  $\text{Hal}$  —  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  или  $\text{I}$ , рассмотрены в специальном обзоре [117].

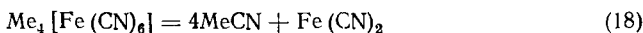
могут быть использованы для осаждения рубидия и цезия (вместе с калием) с целью отделения их от Li, Al, Fe, Mn и щелочноземельных металлов [10, 120].

*Гексанитровисмутаты* по химическим свойствам сильно напоминают гексанитрокобальтаты. Они бывают простые и смешанные. Простые —  $\text{Rb}_3[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_3[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]$  — выделяются в виде оранжево-желтых гексагональных пластинок. Они менее устойчивы и более растворимы в воде, чем соответствующие смешанные соли [10]. На воздухе соединения постепенно белеют; при этом выделяются окислы азота. По сравнению с  $\text{K}_3[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  соединения рубидия и цезия менее растворимы в воде. Из смешанных гексанитровисмутатов рубидия и цезия следует упомянуть  $\text{Me}_2\text{Ag}[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]$  — оранжево-желтые мелкокристаллические вещества, малорастворимые и слабо гидролизующиеся в воде. В связи с отсутствием калиевого аналога было предложено использовать осаждение  $\text{Me}_2\text{Ag}[\text{Bi}(\text{NO}_2)_6]$  для определения рубидия и цезия в присутствии калия [10].

*Цианоанометаллатные соединения*. К ним относятся соединения цианидов рубидия и цезия с цианидами различных металлов, среди которых получили применение в технологии гексацианоферраты (ферроцианиды).

*Гексацианоферраты*  $\text{Me}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  — желтые мелкокристаллические вещества, выделяющиеся из своих растворов в виде квадратных табличек или октаэдров\* при добавлении ацетона.

При нагревании  $\text{Me}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  сперва удаляется из них гидратная вода (100—200°), затем они разлагаются:



Разложение соединения рубидия начинается около 635°, цезия — около 590° [121]. Выше указанных температур продукты распада  $\text{Fe}(\text{CN})_2$  катализируют разложение образовавшихся  $\text{MeCN}$ , которое на воздухе заканчивается образованием  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  [10].

$\text{Me}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  растворимы в воде [121].

Для получения  $\text{Me}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  концентрированный раствор  $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  нейтрализуют соответствующим  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  [10].

Для гексацианоферратов щелочных металлов весьма характерно образование смешанных соединений.

Синтез из водных растворов большого числа гексацианоферратов рубидия и цезия с другими металлами осуществлен И. В. Тананаевым с сотр. [122—126].

$\text{Me}$  (II) образуют с гексацианоферратами рубидия и цезия комплексные соединения типа  $\text{Me}_2\text{Me}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Me}_2\text{Me}^{\text{II}}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ,  $\text{Me}_4\text{Me}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ,  $\text{Me}_{12}\text{Me}^{\text{II}}_8[\text{Fe}(\text{CN})_6]_7$ \*\*.

$\text{Me}$  (III) образуют соединения типа  $\text{MeMe}^{\text{III}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

\* Содержание воды в  $\text{Me}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  зависит от метода обезвоживания и колеблется от 2 до 6 (соединение рубидия) и от 1 до 6 молей (соединение цезия).

\*\* Этот тип соединений обнаружен только в системе  $\text{MeCl} - \text{Mg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Интересны, ввиду незначительной растворимости, смешанные гексацианоферраты рубидия и цезия с магнием и кальцием. Так, растворимость в воде при 25°  $\text{Me}_{12}\text{Mg}_8[\text{Fe}(\text{CN})_6]_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (в г/л): соли рубидия — 0,22, соли цезия — 0,10, растворимость  $\text{Me}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в тех же условиях: соли рубидия — 0,18, соли цезия — 0,038 [124]. Столь низкая растворимость смешанных гексацианоферратов рубидия и цезия может быть использована как в аналитических, так и в технологических целях. К числу наименее растворимых и наиболее удобных в технологическом отношении соединений принадлежат смешанные гексацианоферраты рубидия и цезия с никелем (II) [127].

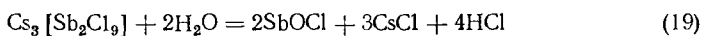
Получаются смешанные гексацианоферраты взаимодействием гексацианоферратов магния, щелочноземельных или иных металлов с солями рубидия и цезия в растворе.

Химия ферроцианидов, их свойства, строение и области применения подробно рассмотрены в монографии И. В. Тананаева и соавт. [128].

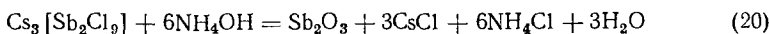
Галогенокомплексы с сурьмой и висмутом. Они относятся к ацидогалогенидным соединениям типа  $\text{Me}_n[\text{A}_m\text{Hal}_{n+3m}]$ , где Me — Cs, Rb или K; A — Sb (III) или Bi (III); Hal — галоген. Уже к началу XX в. было известно несколько десятков этих соединений различного состава. Среди них большой интерес представило соединение  $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$ . Ничтожная растворимость  $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$  позволила Г. Уэллсу еще в 1891 г. рекомендовать его для выделения цезия из растворов, содержащих другие щелочные элементы.

Ниже кратко рассмотрены два представителя галогенокомплексов сурьмы и висмута с цезием, для которого комплексные соединения рассматриваемого типа наиболее характерны.

*Эннеахлордистибнат цезия*  $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$  — бледно-желтое мелкокристаллическое вещество ромбической сингонии, существующее в виде прозрачных призматических или иглообразных кристаллов. Плотность при 25° 3,45 г/см<sup>3</sup> [129, 130], температура плавления 540° [130, 131]. На воздухе устойчив, разлагается с выделением  $\text{SbCl}_3$  при нагревании в вакууме до 450° [37]. В воде сильно гидролизуется:



В растворе аммиака гидролиз протекает по уравнению [10]:



После гидролитического разложения  $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$  можно легко получить достаточно чистые растворы  $\text{CsCl}$ .

Растворимость  $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$  в соляной кислоте мала и незначительно изменяется в зависимости от ее концентрации [132]. Вследствие малой растворимости в кислотах осаждение этого соединения солянокислым раствором  $\text{SbCl}_3$  (или твердым  $\text{SbCl}_3$ ) происходит после подкисления растворов солей цезия (лучше  $\text{CsCl}$ ) соляной кислотой.

*Эннеаиододивисмутат цезия*  $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$  — ярко-красное кристаллическое вещество гексагональной сингонии, негигроскопичное, но разлагающееся водой [10]. В кипящей воде и нагретой разбавленной азот-

ной кислоте разлагается, выделяя иод, а в концентрированной  $\text{HNO}_3$  переходит в иодаты цезия и висмута. В 0,5 М растворе  $\text{HI}$  гидролиз  $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$  уже не наблюдается [10].

Растворимость  $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$  при  $25^\circ$  (в 100 г растворителя) [10]: 0,17 г (0,1096 М  $\text{HI}$ ), 0,099 г (0,472 М  $\text{HI}$ ), 0,0007 г (абс.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).

Осаждение  $\text{Cs}_3[\text{Bi}_2\text{I}_9]$  используется в аналитической химии для количественного определения цезия [134].

Гетерополисоединения (ГПС). Эти комплексные соединения являются солями, содержащими анионы весьма сложного строения. Их общая формула  $\text{Me}_7[\text{X}(\text{A}_2\text{O}_7)_6] \cdot \text{aq}$ , где  $\text{Me}$  —  $\text{Cs}$ ,  $\text{Rb}$  или  $\text{K}$ ;  $\text{X}$  —  $\text{Bi}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{As}$  и др.;  $\text{A}$  —  $\text{V}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ . Состав и строение многих ГПС еще не выяснены. На состав сильно влияют условия осаждения, часто выделяется одновременно смесь ГПС [135, 136, 137].

Во всех случаях растворимость ГПС падает в ряду от калия к цезию [6]. Как правило, растворимость ГПС рубидия и цезия в воде вообще весьма незначительна, что важно для практического использования. Характерна для рассматриваемых ГПС их малая растворимость в разбавленных минеральных кислотах, повышенная чувствительность к щелочам и растворам аммиака [10.]

*Кремнемолибдаты*  $\text{Me}_3\text{H}_5[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot \text{aq}$  — зеленовато-желтые мелкокристаллические вещества — производные кремнемолибденовой кислоты  $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ , предложенной в качестве реактива на рубидий и цезий. Растворимость при  $25^\circ$  в 100 г воды: у соединений рубидия 0,48 г, у цезия — 0,123 г [10, 136]. Растворимость  $\text{Me}_3\text{H}_5[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$  в воде мало зависит от температуры, но уменьшается в растворах  $\text{HCl}$  [10]. Выше  $40^\circ$  соединения в водных растворах разлагаются, образуя суспензию  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  [138].

Кремнемолибдаты рубидия и цезия получают обменной реакцией солей этих элементов с растворимым молибдатом натрия\*. Они могут использоваться для отделения рубидия и цезия от калия.

*Кремневольфраматы*  $\text{Me}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot \text{aq}$ , или  $4\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , — белые мелкокристаллические вещества. Они являются солями кремневольфрамовой кислоты  $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ , предложенной [10] для аналитического определения цезия в его смеси с рубидием и калием\*\*. Растворимость при  $20^\circ$  (в г/100 г воды): соединения рубидия 0,65, цезия 0,005. С повышением температуры растворимость возрастает [10].

Обычный метод получения кремневольфраматов рубидия и цезия — взаимодействие  $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$  с  $\text{RbCl}$  и  $\text{CsCl}$  [10].

*Фосформолибдаты*  $\text{Me}_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot \text{aq}$ , или  $3\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  — желтые мелкокристаллические вещества. Являются солями фосформолибденовой кислоты  $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ , рекомендованной для отделения рубидия и цезия от калия\*\*\*. Растворимость в воде незначи-

\* В большинстве случаев при синтезе образуются смеси трех- и четырехзамещенных солей [10].

\*\* Вместе с цезием, однако, соосаждается значительное количество рубидия [139].

\*\*\* В полной мере отделение не достигается, так как соосаждается калий.



тельная и составляет при 25° (в г/100 г воды): соединения рубидия  $6,2 \cdot 10^{-4}$ , цезия —  $5,6 \cdot 10^{-4}$  [10].

Фосфоромолибдаты рубидия и цезия выделяются при взаимодействии  $H_7[P(Mo_2O_7)]$  с 1%-ными водными растворами RbCl и CsCl [136]. Другой метод получения — взаимодействие в водном азотнокислом растворе  $NaH_2PO_4$  и  $Na_2MoO_4$  с  $RbNO_3$  или  $CsNO_3$  [10].

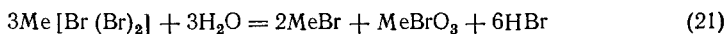
**Анионгалогенаты.** Это комплексные соединения типа  $Me[Na'_n Na''_m Na'''_k]$ , где Me — катион щелочного металла (или однозарядный катион органического основания), а  $Na'_n$ ,  $Na''_m$ ,  $Na'''_k$  — различные галогены, составляющие комплексный однозарядный анион. Как правило,  $n + m + k = 3, 5, 7, 9$ . Анионы, включающие четыре различных галогена, неизвестны [140, 141]. Характерная особенность таких соединений\* — наличие у них галогенов в качестве как центральных атомов, так и лигандов, причем роль центрального атома выполняет чаще всего ион иода или брома. Химическое поведение анионгалогенатов  $ANal$  во многом определяется зависимостью связей в комплексном анионе от размера катиона: стабильность  $ANal$  повышается с увеличением размера последнего. Комплексный анион, содержащий один атом иода в качестве комплексобразователя, отличается особой устойчивостью, возрастающей с увеличением симметричности анионов [140—143].

Ниже кратко рассмотрены некоторые наиболее важные представители обеих групп.

**Диодиодаты**  $Me[I(I)_2]$  — кристаллические вещества, выделяющиеся из водных растворов в виде красновато-коричневых ромбических ( $Rb[I(I)_2]$ ) и синевато-черных ромбических или игольчатых ( $Cs[I(I)_2]$ ) кристаллов, устойчивых на воздухе при комнатной температуре [140]. Плавятся  $Rb[I(I)_2]$  и  $Cs[I(I)_2]$  соответственно при 194 и 214° [10], давление диссоциации при 200° 172,4 и 126 мм рт. ст. [140]. Важно отметить очень большое различие в растворимости диодиодатов рубидия и цезия [10].

Получают  $Me[I(I)_2]$  действием нагретых растворов MeI на иод с последующей кристаллизацией при охлаждении [10].

**Дибромбромааты**  $Me[Br(Br)_2]$  — оранжево-красные кристаллические вещества, весьма гигроскопичные и термически нестойкие: при 100° давление диссоциации соединения рубидия составляет 565, цезия — 132 мм рт. ст. [140]. В разбавленных водных растворах протекает гидролиз [10]:



Эфир и этанол разлагают  $Me[Br(Br)_2]$  — выделяется в осадок  $MeBr$  [140].

Обычно  $Me[Br(Br)_2]$  получают, добавляя к нагретым концентрированным водным растворам  $MeBr$  бром, взятый с небольшим (2—3%)

---

\* Обычно этот класс комплексных соединений относили к полигалогенидным соединениям (полигалогенидам), что не совсем точно, поскольку к последним можно отнести и некоторые многоядерные соединения.

избытком против стехиометрического количества, и охлаждая раствор до 0°.

*Дихлориодааты*  $\text{Me}[\text{I}(\text{Cl})_2]$  — кристаллические вещества, образующие ярко-желтые анизотропные шестигранные кристаллы, устойчивые на воздухе при комнатной температуре [140]. При нагревании разлагаются [10]:



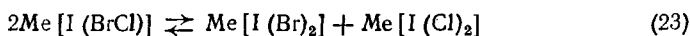
Давление диссоциации при 150° достигает [140] 507 и 114 мм рт. ст. соответственно для  $\text{Rb}[\text{I}(\text{Cl})_2]$  и  $\text{Cs}[\text{I}(\text{Cl})_2]$ . Растворяются в воде при 25° конгруэнтно; растворимость  $\text{Rb}[\text{I}(\text{Cl})_2]$  54,93 вес. % [144]. Точных данных о растворимости  $\text{Cs}[\text{I}(\text{Cl})_2]$ , нет, но она заметно ниже. Растворимость [145]  $\text{Cs}[\text{I}(\text{Cl})_2]$  в соляной кислоте также значительно ниже, чем  $\text{Rb}[\text{I}(\text{Cl})_2]$ .

Синтез  $\text{Me}[\text{I}(\text{Cl})_2]$  основан на реакции взаимодействия  $\text{MeCl}$  и  $\text{ICl}$  в растворе [140].

*Бромидиодаат цезия*  $\text{Cs}[\text{I}(\text{Br})]$  — единственное соединение щелочных металлов такого типа, выделенное в свободном состоянии в виде красновато-коричневых ромбических кристаллов из водно-спиртовых растворов [140, 146]. В воде и эфире подвергается гидролизу и сольволизу [146].

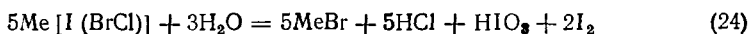
Получают его действием нагретого водно-спиртового раствора  $\text{CsBr}$  на элементарный иод с последующей кристаллизацией соединения при охлаждении [141, 143, 147].

*Хлорбромидиодааты*  $\text{Me}[\text{I}(\text{BrCl})]$  — кристаллические вещества, образующие гранатово-красные или красновато-оранжевые призматические кристаллы. При хранении в закрытых сосудах довольно устойчивы, но на воздухе (особенно на солнечном свете) разлагаются, теряя  $\text{IBr}$  и переходя в  $\text{MeCl}$  [10, 140]. Также протекает их разложение при нагревании. Растворение  $\text{Me}[\text{I}(\text{BrCl})]$  в воде носит инконгруэнтный характер и отвечает равновесию [10]



При этом вследствие меньшей растворимости  $\text{Me}[\text{I}(\text{Br})_2]$  происходит обогащение твердой фазы бромом и иодом. Поэтому при перекристаллизации из воды  $\text{Me}[\text{I}(\text{BrCl})]$  постепенно изменяют свой молекулярный состав, приближаясь по содержанию элементов к дибромидиодаатам.

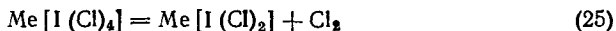
Условная растворимость хлорбромидиодаатов рубидия и цезия равна соответственно (вес. %): 34,7 и 3,7 (0°), 56,8 и 6,3 (20°), 68,7 и 16,4 (40°). В разбавленных растворах гидролизуются [10]:



Получение  $\text{Me}[\text{I}(\text{BrCl})]$  основано на реакции растворения горячего концентрированного водного раствора  $\text{MeCl}$  в жидком бромиде иода и последующем выделении соединения при охлаждении [10].

*Тетрахлориодааты*  $\text{Me}[\text{I}(\text{Cl})_4]$  — оранжево-красные кристаллические вещества моноклинной сингонии, устойчивые на воздухе [140].

При нагревании разлагаются на  $\text{MeCl}$  и  $\text{ICl}$  в две стадии. Первоначально образуются дихлориодааты:



Затем по реакции (22) получают  $\text{MeCl}$ . Для соединения рубидия стадиям разложения отвечают температуры 60 и 98°, для соединения цезия — 65 и 113° [10].

В воде, этаноле, ацетоне, эфире, бензоле  $\text{MeI}(\text{Cl})_4$  разлагаются.

Растворимость  $\text{Rb}[\text{I}(\text{Cl})_4]$  и  $\text{Cs}[\text{I}(\text{Cl})_4]$  в соляной кислоте уменьшается с увеличением ее концентрации и составляет при 25° соответственно 25,69 и 15,20 вес. % (2,23 М  $\text{HCl}$ ), 6,50 и 3,12 вес. % (35,16 М  $\text{HCl}$ ) [10].

Для получения  $\text{MeI}(\text{Cl})_4$  используют реакцию между водным раствором  $\text{MeCl}$  и раствором  $\text{ICl}_3$  в соляной кислоте [10].

## ТЕХНОЛОГИЯ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

**Важнейшие области применения.** В последние годы значение рубидия и особенно цезия в технике заметно повысилось. Можно указать на следующие основные направления использования обоих редких металлов и их соединений [6, 7, 9, 25, 148, 149]:

1) электроника, электро-, радио- и рентгенотехника (фотоэлементы, фотокатоды и эмиттеры, чувствительные в УФ-области спектра, люминесцентные трубки, аккумуляторы, работающие при низких температурах, выпрямители, вакуумные лампы для ИК-сигнализации, флуоресцирующие экраны, чувствительные к рентгеновским лучам, и др.);

2) получение катализаторов для неорганического и органического синтеза (производство  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , синтез нефти, СК, спиртов, кислот, дегидрогенизация, полимеризация, гидрогенизация при получении ароматических углеводородов и т. п.);

3) оптика (ИК-спектроскопия, оптические приспособления для приборов ночного видения, люминесцентные трубки и материалы и т. п.);

4) производство стекла и керамики (химически стойкая стеклокерамика, стекла с высокими показателями преломления и металлическими электродными функциями);

5) получение полупроводниковых материалов, пьезоэлектриков;

6) получение гидридов, боргидридов, аккумулирующих водород и являющихся горючими веществами с весьма высокой теплотворной способностью, а также дейтеридов, удобных для разделения изотопов водорода;

7) медицина (лечение эпилепсии и венерических заболеваний, радиотерапия, снотворные и болеутоляющие средства).

В ряде случаев соединения более редкого цезия применяются наряду с аналогичными соединениями рубидия, а иногда могут быть и заменены ими. Однако чаще замена не является равноценной.

Хотя производство соединений рубидия и цезия за рубежом существует уже давно и в настоящее время имеется в ряде технически развитых стран, большая часть общего производства рубидий-цезиевой продукции приходится на США. Около 40 американских фирм произ-

водят рубидий, цезий и их соединения, более 150 научных организаций и фирм выполняют исследования по этим элементам [150]. Тем не менее масштабы мирового производства рубидия, цезия и их соединений остаются пока небольшими, а высокая стоимость делает их мало доступными. Ориентировочный годовой уровень производства за рубежом (фунтов\*) [151] рубидиевой продукции 6500 (США — 3500), цезиевой 12 000 (США — 7000).

Стоимость в 1971 г. (долларов за фунт) [151]: рубидий (99,8%-ный) 125—375,  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  (технический) 41,  $\text{RbOH}$  (технический) 67; цезий (99,9%-ный) 125—325,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (технический) 32,  $\text{CsOH}$  (технический) 45.

Возросший интерес к перспективам использования рубидия и особенно цезия\*\* в новых областях техники может резко стимулировать развитие их производства до пределов, которые сейчас трудно оценить.

**Сведения из геохимии и минералогии.** Данные о содержании рубидия и цезия в земной коре противоречивы. Кларк рубидия оценивается в  $3 \cdot 10^{-3}$  и  $8 \cdot 10^{-3}$  % [153]. Следовательно, его содержание в земной коре приблизительно в 100 раз меньше, чем натрия или калия. В литосфере (по А. П. Виноградову) рубидия  $3,1 \cdot 10^{-2}$  % [154], т. е. больше, чем Ag, Au, Hg, Sn, Pb, As, Sb, Bi, W, Co и др. Следовательно, рубидий сравнительно широко распространен в природе, и только высокая рассеянность, трудность концентрирования и извлечения из минерального сырья делают его элементом, безусловно, редким. Кларк цезия оценивается в  $1 \cdot 10^{-3}$  [153] и  $7 \cdot 10^{-5}$  % (считая на  $\text{Cs}_2\text{O}$  [6]). Последняя величина кажется действительно малой, однако содержание в земной коре ртути — элемента обычного — даже несколько ниже. В литосфере цезия [154]  $7 \cdot 10^{-4}$  %.

Рубидий и цезий — типично литофильные элементы и встречаются в природе только в виде соединений. Они концентрируются преимущественно в кислых извержениях и осадочных породах [153, 155—160]. В процессе выветривания горных пород и немногих минералов, в которых встречаются рубидий и цезий, они вымываются и попадают, иногда в значительном количестве, в минеральные источники [161—164]. Заметно меньше рубидия и цезия в озерах, лиманах, подземной, морской воде и совсем мало в речной воде [164—168]. Из минеральных источников и морской воды рубидий и цезий переходят в соляные отложения, чем объясняется их присутствие в селитре, залежах калийных минералов — сильвина и карналлита. Отмечена способность многих растений аккумулировать рубидий и цезий [6, 160].

Число горных пород и минералов, в которых удалось обнаружить значительные концентрации рубидия и цезия, невелико. Чаще всего они замещают калий в изоморфном ряду его соединений. Этим объясняется то, что оба элемента находятся в богатых калием алюмосиликатах — полевых шпатах и слюдах. В процессе затвердевания магматического расплава происходило постепенное обогащение его ру-

\* 1 фунт = 453,59 г.

\*\* Укажем лишь на применение цезия в ионных ракетных двигателях и на исследования по использованию цезиевых ионизированных облаков в системах дальней связи для военных и мирных целей [152].

бидием и цезием, которые при кристаллизации остаточной магмы переходили преимущественно в гранитные пегматиты.

В специальной литературе можно найти подробное освещение геохимии как рубидия [169—174], так и цезия [175].

**Минералы-концентраторы.** К минералам, в которых содержание рубидия и цезия достигает относительно высокой концентрации и которые, следовательно, можно назвать минералами-концентраторами этих элементов, относятся [8, 176, 177] лепидолит, биогит, амазонит, петалит, циннвальдит, берилл, воробьевит (розовая цезийсодержащая разновидность берилла), лейцит, трифилин и карналлит. Все эти минералы, за исключением двух последних, являются алюмосиликатами, преимущественно калия (табл. 14). Они встречаются почти исключительно в пегматитовых жилах, отвечающих наиболее низкотемпературным образованиям и характеризующихся частыми включениями минералов лития — амблигонита, лепидолита и сподумена [8, 177]. Возможности промышленного использования большинства из них (особенно наиболее распространенных) для извлечения рубидия и цезия ограничены. К минералам-концентраторам рубидия и цезия относятся также минералы калия, составляющие соляные отложения; среди них наибольший интерес представляет карналлит.

*Карналлит* — двойной хлорид калия и магния  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  — минеральное образование, характерное для верхних горизонтов соляных месторождений. Рубидий и цезий присутствуют в нем как изоморфные заместители калия в кристаллической решетке минерала. Среднее содержание рубидия в карналлите 0,015—0,040%, считая на  $RbCl$  (цезия в несколько десятков раз меньше). Карналлит легко плавится, очень гигроскопичен. В интервале 10—100° инконгруэнтно растворяется в воде — выделяется в твердую фазу  $KCl$  в виде шлама. При нагревании выше 160° разлагается [10].

Крупнейшие месторождения карналлита [6] — всемирно известные Соликамское (СССР) и Стасфуртское (ГДР). Имеются залежи его в Калуше (УССР) [177] и в других местах [10].

Среди отмеченных выше минералов для извлечения из них цезия и главным образом рубидия в первую очередь нужно иметь в виду лепидолит, освоенный в литиевой промышленности. Это первоклассное сырье на рубидий, самый богатый по его содержанию минерал (обычно 0,6—0,8%  $Rb_2O$ , реже  $>1\%$  [7, 8, 178]). В настоящее время в США из африканского лепидолита производят необходимые соединения рубидия и цезия [10].

В относительно большом количестве рубидий встречается не только в лепидолите, но и в других слюдах, например в циннвальдите и жильбертите. В первом максимальное содержание рубидия не превышает 0,8—0,9 вес. %  $Rb_2O$ , а обычное значительно ниже [178]. Во втором минерале содержание  $Rb_2O$  достигает 0,3—0,5% [8]. Для получения соединений рубидия принципиально можно использовать [8] калиевые полевые шпаты — амазонит и микроклин. Однако при использовании этого сырья требуется применение специальных химико-металлургических процессов, которые пока в достаточной степени не разработаны.

## Минералы-концентраторы рубидия и цезия

Минерал	Состав минерала	Содержание, вес. %		Литература
		рубидий	цезий	
Биотит (черная слюда) . . . . .	$K (Mg, Fe^{2+})_3 [Si_3AlO_{10}] [OH, F]_2$	0,06—0,4	0,001—0,005	[169, 170]
Флогопит (магнезиальная слюда) . . . . .	$KMg_3 [Si_3AlO_{10}] [F, OH]_2$	0,002—0,46	0,2—1,46	[158, 169]
Мусковит (калиевая слюда) . . . . .	$KAl_2 [Si_3AlO_{10}] [OH]_2$	0,004—1,6	0,005—1,143	[158, 169, 170]
Лепидолит . . . . .	$KLi_{1,5}Al_{1,5} [Si_3AlO_{10}] [F, OH]_2$	0,09—3,0	0,1—1,5	[158, 169, 170]
Циннвальдит . . . . .	$KLiFe^{*+}Al [Si_3AlO_{10}] [F, OH]_2$	0,16—1,71	0,1—0,5	[158]
Микроклин (калиевый полевой шпат) . . . . .	$K [AlSi_3O_8]$	0,025—0,82	0,004—0,065	[169, 170]
Амазонит (калиевый полевой шпат) . . . . .	$(K, Rb, Na) [AlSi_3O_8]$	0,12—1,45	0,15—0,5	[158, 169]
Берилл (белый и розовый) . . . . .	$Be_3Al_2 [Si_6O_{18}]$	—	0,5—4,0	[169, 170]

Перспективными источниками для извлечения рубидия становятся карналлит и каинито-калиборитовые\* породы соляных куполов. Особенное значение, несомненно, будет иметь карналлит, гигантские запасы которого делают неисчерпаемыми ресурсы не только рубидия, но и цезия.

Определенный интерес может представить извлечение рубидия из других калиевых солей (например, из сильвина, KCl). Как потенциальное сырье с практически неограниченными запасами рубидия следует рассматривать илы и глинистые материалы озерных донных отложений и соляных пород [159].

Как можно было заметить, большинство рубидийсодержащих источников, по крайней мере в самое ближайшее время, не может рассматриваться в качестве объектов для одновременного извлечения и цезия. Однако для его попутного извлечения используется не только лепидолит, но и берилл [6—8]. Основное же значение для получения соединений цезия приобрел в настоящее время цезиевый минерал поллуцит, промышленная переработка которого осуществляется в ряде стран [7, 8].

**М и н е р а л ы   ц е з и я.** Для цезия известны два минерала — поллуцит и авогадрит\*\*. Авогадрит — борофторид калия (K, Cs)[BF<sub>4</sub>], в котором калий частично изоморфно замещен цезием. Это редкий минерал и промышленного значения иметь не может [10].

**П о л л у ц и т** — водный алюмосиликат цезия (Cs, Na)<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, или (Cs, Na) [AlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]·nH<sub>2</sub>O, — единственный минерал, в котором цезий находится в значительном количестве. Поллуцит встречается в гранитах и пегматитах. Содержание Cs<sub>2</sub>O в поллуците различных месторождений колеблется от 29,80 до 36,77% [177]. По мере понижения содержания цезия в нем (в результате выветривания) увеличивается содержание натрия (1,7—3,9% Na<sub>2</sub>O) и воды (1,5—2,6%, не более 4%), что объясняется [180] объемным изоморфизмом (замещением) Cs<sup>+</sup> на Na<sup>+</sup> с вхождением в решетку минерала H<sub>2</sub>O. Частые спутники цезия в поллуците — рубидий и таллий (I) — элементы, сходные между собой по химическим свойствам и имеющие близкие с цезием ионные радиусы [158]. Большинство исследователей структуры поллуцита считают, что его кристаллы принадлежат к кубической сингонии [10]. Плотность 2,86—2,90 г/см<sup>3</sup> [177], но встречаются и более плотные кристаллы (до 3,03). Твердость по Моосу 6—7 [177].

При нагревании поллуцит с трудом разлагается соляной кислотой — выделяется порошокобразный кремнезем. Плавится с трудом, превращаясь в белую эмаль и окрашивая пламя в красный цвет [177].

Важнейшие месторождения поллуцита находятся в Намибии. Известны месторождения в США (штаты Мэн и Южная Дакота), Швеции (Варугреск), Канаде (Манитоба), Китае, СССР [6, 177, 181, 182].

---

\* Содержат каинит KMg[SO<sub>4</sub>]Cl·3H<sub>2</sub>O или KCl·MgSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O и калиборит KMg<sub>2</sub>V<sub>11</sub>O<sub>19</sub>·7H<sub>2</sub>O — редкий минерал, впервые обнаруженный в районе оз. Индер (СССР) в соляных месторождениях [179]. Содержание калиборита в породе не превышает 1,2 вес. %. Рубидий и здесь является изоморфным заместителем калия; в каините он присутствует почти в тех же количествах, что и в карналлите.

\*\* Назван в честь итальянского физика Амедео Авогадро.

Поллуцит ассоциирует с петалитом, лепидолитом, амблигонитом, розовым турмалином, бериллом, альбитом, кварцем [177].

Получение соединений рубидия и цезия из любых сырьевых источников — трудная задача. Почти всегда приходится решать задачу их разделения и отделения от близкого по свойствам и обычно преобладающего в сырье калия. Все это приближает технологию соединений рубидия и цезия к технологии рассеянных элементов.

Для рубидия, не имеющего собственных минералов, рудная технология не существует. Промышленное получение его солей сводится к разделению близких по свойствам калия, рубидия и цезия в процессе переработки тех или иных промежуточных концентратов, которыми могут быть не только смеси солей, но и технические соли.

В большинстве случаев трудную задачу разделения приходится решать и при получении солей цезия, причем почти всегда она осложняется тем, что содержание цезия в любом комплексном сырье в десятки раз меньше рубидия. Однако промышленные запасы поллуцита дали основания для разработки и организации рудной технологии соединений цезия на основе использования этого минерала. С нее мы и начнем описание химико-технологических (гидрометаллургических) процессов переработки различного сырья на соединения рубидия и цезия.

В рудной технологии, базирующейся на поллуците, чаще всего имеют дело со штуфным минералом, обогащенным ручной рудоразборкой. После измельчения получают концентрат поллуцита с различным содержанием  $\text{Cs}_2\text{O}$  (от 10 до 30%); часто удается получать концентраты, содержащие 20—25%  $\text{Cs}_2\text{O}$ . Подобные концентраты вполне пригодны для гидрометаллургической переработки [8].

Помимо ручной рудоразборки руды обогащают флотацией [169, 183], которую проводят в кислой среде; флотореагент — ацетат кокосового масла. В пенный продукт удаляется пустая порода (кварц, полевой шпат, слюда и др.), а поллуцит остается в хвостах. Рубидий, содержащийся в слюде, переходит в пенный продукт и на 80% концентрируется в его первой фракции.

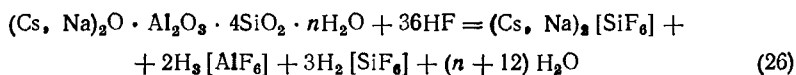
**Переработка поллуцита.** По характеру определяющей стадии переработки поллуцита — разложению — различные гидрометаллургические методы можно объединить в две группы: а) кислотные и б) спекания и сплавления. Выбор метода определяется необходимым составом конечного продукта, его качеством (чистотой) и экономическими соображениями.

**Кислотные методы.** Эти методы наиболее многочисленны и включают применение плавиковой, соляной, бромистоводородной и серной кислот.

**Применение плавиковой кислоты.** По технологии, разработанной и применявшейся в Германии фирмой Шеринг А. Г. Верк Адлерсгоф [10], поллуцит, высушенный при  $130^\circ$  и измельченный до 0,20—0,25 мм, замешивали в чугунных реакторах с небольшим количеством воды — получали густую пульпу. Затем, нагревая, добавляли к пульпе порциями техническую 50—60%-ную плавиковую кислоту из расчета 2,18—2,20 кг кислоты на 1 кг поллуцита. Смесь нагревали до кипения



и выдерживали при температуре кипения час для удаления  $\text{SiF}_4$ . Разложению поллуцита отвечает реакция [10]



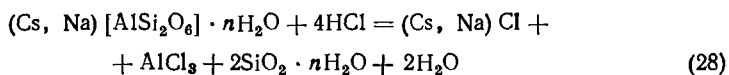
После разложения к массе фтористых соединений цезия, алюминия, железа, щелочных и других металлов добавляли при нагревании 96%-ную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,2 кг на 1 кг поллуцита) для разрушения  $(\text{Cs}, \text{Na})_2[\text{SiF}_6]$  и  $\text{H}_3[\text{AlF}_6]$ ; в результате освобождались и удалялись  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ . Последнее соединение частично диссоциировало на  $\text{HF}$  и  $\text{SiF}_4$ , а частично испарялось с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Так достигалось удаление из продуктов реакции кремния и фтора. После удаления избытка кислоты выпариванием сухой остаток, содержащий цезий и алюминий в виде кислых сульфатов, обрабатывали кипящей водой (12,5 л на 1 кг поллуцита). Протекала реакция [10]



Нерастворившийся остаток отфильтровывали, фильтрат после нейтрализации алюминиевой стружкой до слабокислой реакции очищали от примесей тяжелых металлов с помощью  $\text{H}_2\text{S}$  и упаривали до начала кристаллизации алюмоцезиевых квасцов. Квасцы, выделившиеся из охлажденного раствора, отфильтровывали и перерабатывали на  $\text{Cs}_2\text{CO}_3^*$ . Извлечение цезия в  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  составляло 93%.

Применяя большой избыток плавиковой кислоты, можно достигнуть 99%-ного разложения поллуцита. Но существенный недостаток метода — большое загрязнение получающихся растворов примесями. Сложна к тому же организация производства ввиду агрессивности реагентов и выделяющихся продуктов реакции\*\*.

*Применение соляной кислоты.* Сущность различных [184, 185] и давно известных\*\*\* вариантов применения соляной кислоты заключается в обработке ею поллуцита при нагревании [10]:



Например, поллуцит, измельченный до 60—100 меш, обрабатывают, непрерывно перемешивая, кипящей 6—12 н.  $\text{HCl}$  в реакторе с обратным холодильником (конденсационной колонкой). Температура процесса колеблется в зависимости от состава руды и концентрации кислоты в пределах 90—110°, продолжительность обработки 8—30 ч. В реакцию вводят двукратный избыток соляной кислоты по отношению к теоретически необходимому для полного разложения количеству [10, 37, 184]. При кипячении реакционной смеси из раствора отгоняются летучие хлориды Ge, As, Se, Te, В; при комплексной переработке

\* В конечном итоге обработка раствора квасцов гидроокисью бария может обеспечить получение любых солей цезия [6—9].

\*\* Предельно допустимая концентрация  $\text{HF}$  и  $\text{SiF}_4$  в воздухе производственных помещений 0,001 мг/л ( $\text{HCl}$  — 0,01 мг/л).

\*\*\* Идея применения соляной кислоты принадлежит Г. Уэллсу [10]

они могут быть уловлены. В качестве материалов для реакторов и защиты их от коррозии рекомендованы фарфор, стекло, фторопласт-4, графитопласты, фенолформальдегидная смола, наполненная графитом (фаолит Т).

По окончании разложения поллуцита раствор охлаждают до 75°, декантируют и фильтруют на вакуумном фторопластовом или керамическом фильтре. Из раствора цезий осаждают с помощью  $\text{SbCl}_3$  в виде комплексного хлорида  $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$  или комплексных оксихлоридов, в составе которых нет точных данных\*. Любые комплексные хлориды сурьмы с цезием переводят в  $\text{CsCl}$  путем термоллиза (гидролиз кипящей водой) или термоаммонолиза (гидролиз раствором аммиака при нагревании) [37, 45].

Чаще цезий первично выделяют в виде  $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$ . Для его осаждения из солянокислых растворов очищенный раствор хлоридов щелочных металлов рекомендовано подкислять  $\text{HCl}$  до 6 н. концентрации и к полученному раствору добавлять столько 18—25%-ного раствора  $\text{SbCl}_3$  в 6 н. соляной кислоте, чтобы остаточное (после выделения  $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$ ) содержание  $\text{SbCl}_3$ \*\* было 20—25 г/л [10, 133]. Осадок, формирование которого заканчивается через сутки, после фильтрования следует промывать 6 н. соляной кислотой. Возможно выделение  $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$  и из уксуснокислых растворов\*\*\*.

Полученный тем или иным путем технический  $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$  можно дополнительно очистить фракционированной кристаллизацией из уксусной или соляной кислоты (~3,52 н.). Несмотря на необходимость дополнительного извлечения цезия из маточных растворов после осаждения  $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$  очистка цезия через это соединение дает очень хорошие результаты и включает в себе много неиспользованных возможностей.

Основой для получения  $\text{CsCl}$  из  $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$  служат [7, 8, 37] реакции (19) и (20). Предпочтительнее пользоваться реакцией термоаммонолиза (20), как идущей до конца, хотя в дальнейшем, после упаривания отфильтрованного раствора  $\text{CsCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , для удаления последнего надо энергично прокаливать солевую массу.

Общий недостаток гидролитической переработки  $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$  на  $\text{CsCl}$  — получение больших объемов растворов (не менее 5—10 л/моль  $\text{CsCl}$ ), требующих в дальнейшем длительной упарки. Разработанный Ж. Тома [37] другой путь свободен от этого недостатка. Он заключается в разложении  $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$  в вакууме (0,1—0,2 мм рт. ст.) при 450°. В условиях процесса  $\text{SbCl}_3$  легко отгоняется и конденсируется. Рекомендуемый путь экономичен: не связан с фильтрованием и упаркой

---

\* В технологических работах чаще указывается соединение  $2\text{CsCl} \cdot \text{SbCl}_3 \cdot 2\text{SbOCl}$  [10].

\*\* Во всех случаях для осаждения применяют избыток  $\text{SbCl}_3$ . Поскольку осаждают из растворов, содержащих  $\text{AlCl}_3$ , положительным является тот факт [133], что с повышением концентрации  $\text{AlCl}_3$  растворимость  $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$  в соляной кислоте уменьшается.

\*\*\* Замена  $\text{HCl}$  на стадии осаждения  $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$  позволяет повысить выход продукта и облегчить решение вопросов, связанных с аппаратурным оформлением процесса. Однако расход  $\text{CH}_3\text{COOH}$  весьма велик [10].

больших объемов растворов, позволяет немедленно возвращать  $\text{SbCl}_3$  в цикл. Однако некоторое количество  $\text{SbCl}_3$  остается в  $\text{CsCl}$  и должно быть удалено с помощью  $\text{H}_2\text{S}$  после его растворения в малом объеме воды.

Разложение поллуцита соляной кислотой считается [183] наиболее дешевым (по себестоимости производства и капитальным вложениям) методом получения технического  $\text{CsCl}$ . Его лучшие варианты обеспечивают переход в раствор 95—98% цезия, а очистка  $\text{CsCl}$  через  $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$  сразу позволяет получать препарат чистотой 99,9% [7].

В настоящее время при переработке поллуцита за рубежом доводятся преимущественно кислотными методами, о чем можно судить и по последним патентным данным [184].

*Применение бромистоводородной кислоты.* Разложение поллуцита этим необычным в технологии реагентом предложено за рубежом уже в нескольких вариантах [7] и может быть оправдано стремлением получить в качестве первичного соединения  $\text{CsBr}$ , применение которого в специальной оптике быстро расширяется [148].

По одному из вариантов тонкоизмельченный поллуцит обрабатывают при кипячении 6—7 ч 40%-ной  $\text{HBr}$  (3 л на 1 кг). После отделения  $\text{SiO}_2$  раствор бромидов обрабатывают 25—30%-ным раствором  $\text{SbBr}_3$  в 20%-ной  $\text{HBr}$ . Выделившийся ярко-желтый очень плотный осадок  $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Br}_9]$  отфильтровывают, дважды перекристаллизовывают из 10%-ной  $\text{HBr}^*$ , высушивают, нагревают при 450—480° в вакууме (0,1 мм рт. ст.) для разложения и отделения  $\text{SbBr}_3$  возгонкой\*\*. Выход  $\text{CsBr}$ , содержащего только следы сурьмы, ~80% [7]. Метод применяется в настоящее время в США фирмой Dow Chemical [187].

*Применение серной кислоты.* Выводы первых исследователей о непригодности серной кислоты для разложения поллуцита, судя по результатам последних изысканий, были преждевременными. Оказалось, что серноокислотный способ дает почти такой же выход цезия в готовый продукт, как и галогеноводородный. Поэтому, решая вопрос о резком снижении цен на соединения цезия, возможности серноокислотного способа переработки поллуцита надо учитывать.

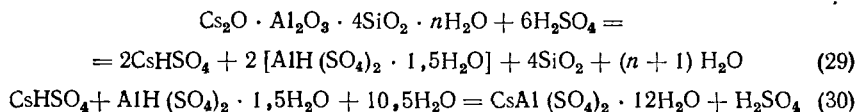
Метод заключается в следующем [188]. Измельченный до 200—325 меш поллуцит смешивают с водой до пастообразного состояния. Пасту обрабатывают 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , расходуя на 1 кг поллуцита 0,73 кг  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,25 кг воды. Разложение проводят в реакторе, нагревая 4 ч до 120—150° и перемешивая сжатым воздухом. Во время разложения в реактор вносят еще 0,17 кг воды на 1 кг поллуцита. Прекратив нагревание, твердые продукты реакции оставляют в аппарате на 1—2 ч для вызревания (за этот период дополнительно разлагается 2—3% поллуцита). Затем в реактор порциями заливают воду (11,7 л на 1 кг поллуцита). Непрерывно перемешивая воздухом, нагревают до кипения.

\* Растворимость  $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Br}_9]$  в 10%-ной  $\text{HBr}$  при 20 и 100° равна соответственно 0,2 и 2,5 вес. % [186]. Это заметно ниже растворимости  $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$  в 10%-ной  $\text{HCl}$  (1,37 вес. % при 25° [186]).

\*\* Конечно, и здесь, как и в случае  $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$ , можно применять гидролитическое разложение, получая растворы  $\text{CsBr}$ .

ния. При этом выщелачиваются продукты реакции — алюмо-цезиевые квасцы.

Можно полагать, что реакция разложения поллуцита (29) протекает с образованием кислых сульфатов цезия и алюминия, которые в присутствии воды дают алюмо-цезиевые квасцы (30):



Присутствие в растворе сульфата алюминия способствует коагуляции коллоидной формы кремниевой кислоты, затрудняющей фильтрование, которое производят при 100° либо через полихлорвиниловую ткань, либо с помощью батареи керамических фильтровальных патронов, соединенных с вакуумной системой. Осадок кремниевой кислоты промывают горячей водой, фильтрат охлаждают до 0—10°, выделившиеся квасцы отфильтровывают и промывают холодной водой.

Разложение поллуцита серной кислотой [10, 183] имеет ряд преимуществ перед использованием галогеноводородных кислот. К ним относятся меньшая степень коррозии аппаратуры, меньшая загрязненность воздуха производственных помещений вредными выделениями, снижение затрат на вспомогательные реагенты для осаждения цезия из растворов (так как алюминий, необходимый для образования квасцов, имеется в самом минерале).

Поллуцит можно разлагать и 50%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4 л на 1 кг руды [10, 189]). Но скорость реакции в этом случае замедляется, и необходимая степень разложения достигается только через 30 ч, что существенно повышает расход пара на обогрев реактора. Разбавленная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , кроме того, увеличивает степень коррозии стальной аппаратуры.

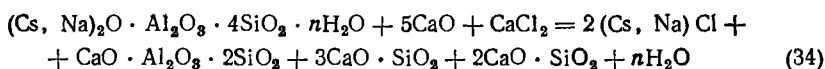
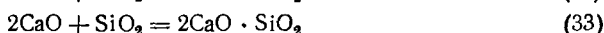
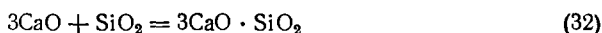
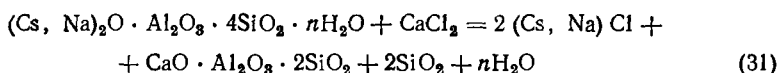
**Методы спекания и сплавления.** Эти методы немногочисленны и не столь детально разработаны, как кислотные, хотя и получили большое признание. В качестве плавней — веществ, способствующих разложению минерала с переводом цезия в растворимое соединение, — были опробованы  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  [190],  $\text{CaCO}_3$  [191, 192], смеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  [7],  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [193],  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [10],  $\text{CaO}$  и  $\text{CaCl}_2$  [193, 194].

При разложении минерала с переходом в растворимое состояние почти всех его составных частей большие потери цезия на последующих стадиях переработки оказываются неизбежными. Хорошие показатели пока достигнуты только в щелочно-солевом методе, предложенном А. Арендом [193] и основанном на использовании в качестве плавней смеси  $\text{CaO}$  и  $\text{CaCl}_2$ . По этому методу измельченный до 100—200 меш поллуцит смешивают с  $\text{CaO}$  и  $\text{CaCl}_2$  (20% поллуцита, 66%  $\text{CaO}$ , 14%  $\text{CaCl}_2^*$ ) и спекают при 800—900°; превышение температуры нежела-

\* Это соотношение не строго постоянное и зависит от содержания  $\text{Cs}_2\text{O}$  в сырье; с уменьшением содержания  $\text{Cs}_2\text{O}$  расход  $\text{CaCl}_2$  на реакцию несколько уменьшается [194].

тельно, так как приводит к потерям цезия за счет улетучивания CsCl и сплавления шихты, сопровождающегося взаимодействием с футеровкой печи. Продолжительность спекания зависит от массы шихты и типа выбранного оборудования. Так как шихта при нагревании не плавится, спекать можно во вращающихся печах непрерывного действия.

Как показали наши исследования, выполненные совместно с И. В. Шахно [194], поллуцит с CaO и CaCl<sub>2</sub> взаимодействует без образования растворимых алюминатов и силикатов\*. Механизм его можно представить совокупностью следующих реакций:



В присутствии только одного CaCl<sub>2</sub> поллуцит полностью не разлагается вследствие накопления в спеках SiO<sub>2</sub>.

Охлажденный спек измельчают и выщелачивают в автоклаве кипящей водой. При этом дополнительно разлагается непрореагировавший поллуцит за счет его взаимодействия с Ca(OH)<sub>2</sub> под давлением. Образовавшуюся в автоклаве пульпу фильтруют, остаток проверяют (спектральным методом) на полноту извлечения цезия; при необходимости повторяют обработку кипящей водой [10, 193]. Фильтрат упаривают досуха с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для отделения кальция в виде сульфата. Сухой остаток слегка прокаливают для удаления примеси HCl и выщелачивают в автоклаве горячей водой. Это уменьшает переход сульфата кальция в раствор, так как он остается в виде ангидрита, растворимость которого уменьшается с повышением температуры и при 100° составляет всего 0,067% (ниже 66° ангидрит CaSO<sub>4</sub> переходит в гипс CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, растворимость которого выше). Выщелачивание под давлением при высокой температуре уменьшает, кроме того, вероятность образования труднорастворимых двойных солей Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и CaSO<sub>4</sub> типа сингнита Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·CaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O.

Фильтрат, полученный после выщелачивания, содержит Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, другие растворимые Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и примесь CaSO<sub>4</sub>. Его обрабатывают соляной кислотой, при этом осаждается цезий в виде Cs<sub>3</sub>[Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]. Осадок далее гидролитическим разложением перерабатывают на CsCl\*\*.

На рис. 19 приведена известково-хлоридная схема получения CsCl из поллуцита, основанная на методе Аренда. Схема сравнительно проста, экономична, так как все реагенты, применяемые на стадии спекания,

\* Отсутствие кремния и алюминия в растворах, получаемых в дальнейшем при выщелачивании спека, — большое достоинство метода Аренда.

\*\* В последнее время [10, 183] для селективного извлечения цезия из растворов, получаемых по рассматриваемой схеме, предложен метод экстракции, но о промышленном применении его данных не имеется.

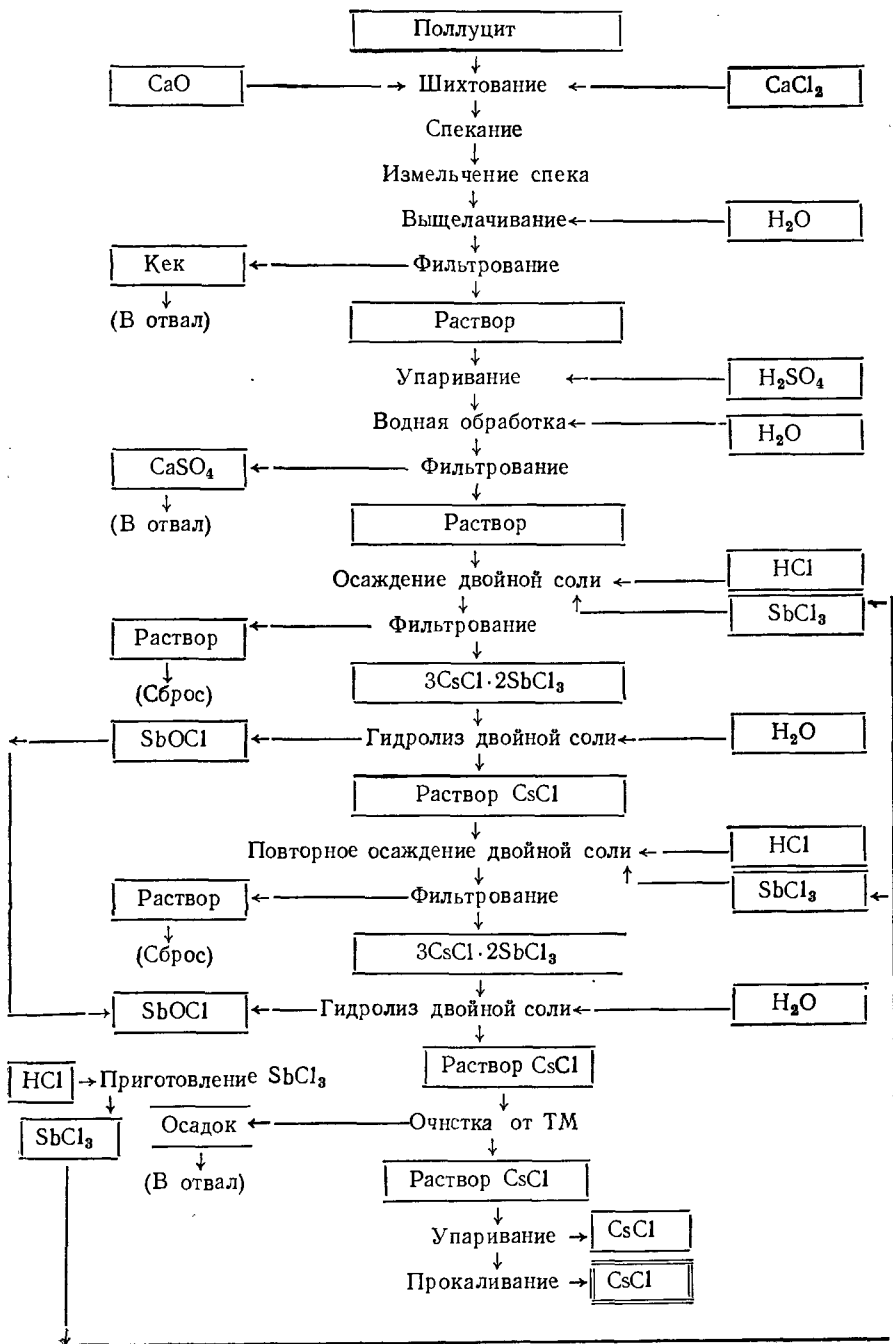


Рис. 19. Известково-хлоридная схема переработки поллуцита

очень дешевы; серная кислота расходуется только на осаждение растворимой части кальция, а трихлорид сурьмы возвращается в процесс. В оптимальных условиях всегда можно практически полностью разложить минерал (не менее 98%), хорошо извлечь цезий в виде CsCl (85—88% и более) и достичь высокой степени чистоты этой соли (99,9%). Для метода характерно почти прямое выделение интересующего технолога соединения. И только при малом, по сравнению с другими щелочными элементами, содержании цезия требуется переосаждать  $Cs_3[Sb_2Cl_9]$  [7—9, 194].

Все другие методы переработки поллуцита, в частности щелочной, в настоящее время не столь эффективны. По одному из щелочных методов, предложенному [195] для извлечения цезия из комплексных поллуцито-сподуменовых руд, рекомендуется водно-известковое выщелачивание в автоклавах при 220° и 20 атм. Очищать переведенный в раствор цезий от примеси других щелочных элементов предложено в процессе четырех перекристаллизаций алюмоцезиевых квасцов. Ценная идея щелочных методов — получить в конечном итоге не CsCl, а CsOH или  $Cs_2CO_3$  — оказывается здесь неосуществленной.

О некоторых возможных и технически выполнимых, но недостаточно изученных и проверенных гидрометаллургических методах переработки поллуцита см. [10].

**Переработка лепидолита.** Перерабатывая сподумен и другие силикатные минералы лития, необходимо учитывать возможность попутного извлечения рубидия и цезия даже в тех случаях, когда они присутствуют не в основных минералах, а в сопутствующих минералах промышленных концентратов. Тем более важно попутно извлекать рубидий и цезий из лепидолита — из самого богатого совместного сырьевого источника. Однако из многочисленных методов переработки лепидолита (описанных в связи с технологией соединения лития) только немногие содержат указания об использовании их с целью получения соединений рубидия и цезия в качестве побочных продуктов производства. К ним относятся методы, основанные на разложении серной кислотой или смесью  $H_2SO_4 + CaF_2$ , а также методы сплавления и спекания [7]. При кислотном разложении рубидий и цезий всегда переходят в раствор [196, 197]. Кислотное разложение рассчитано на получение растворов сульфатов щелочных элементов, что предопределяет в значительной степени выбор пути выделения рубидия и цезия. Обычно это фракционированная кристаллизация квасцов. От квасцов через карбонаты можно перейти к хлоридам, в дальнейшем осаждают рубидий и цезий в виде хлоростаннатов, хлороп्लумбатов и иными путями, а чистые соединения цезия получают через  $Cs_3[Sb_2Cl_9]$  [7, 8]. Известно несколько вариантов подобной переработки лепидолита, основанных на его разложении серной кислотой после предварительного сплавления при 1090°. Лучшие из них разработаны Т. Кеннардом и А. Рамбо [196] и Е. С. Бурксером [198].

При спекании лепидолита с известью и гипсом или CaO и  $CaCl_2$  рубидий и цезий также оказываются после выщелачивания спеков в растворе. По удалению кальция (особенно в последнем случае) выделить их нетрудно. При спекании лепидолита с известняком рубидий

и цезий накапливаются в маточных растворах, остающихся после отделения первичного продукта. Отсюда они могут быть выделены в виде квасцов, хлоростаннатов, хлоропломбатов, кремнемолибдатов или, например, в виде смешанных ферроцианидов, характеризующихся ничтожной растворимостью. Не исключены и принципиально другие пути выделения рубидия и цезия, уже используемые с 1958 г. на заводе в Сан-Антонио. Здесь на базе переработки лепидолита в гидроксид лития (см. гл. I) организовано производство солей рубидия и цезия. Первоначально из отработанных щелоков получают смесь карбонатов щелочных элементов — «алькарб». Затем из смеси получают индивидуальные соединения и другие продукты, успешно применяя вместо методов осаждения труднорастворимых соединений ионный обмен [10].

Примером комплексной переработки лепидолита с извлечением из него рубидия и цезия может служить метод, предложенный в СССР Е. С. Бурксером [198]. Согласно этому методу, лепидолит сплавляют с  $K_2SO_4$  при  $1090^\circ$ . Плав обрабатывают водой. В раствор переходит весь литий, частично рубидий и цезий. Большая часть рубидия и цезия находится в остатке. Его при  $100^\circ$  разлагают серной кислотой. Разложенный осадок обрабатывают водой. Из концентрированного раствора при охлаждении выкристаллизовывается смесь квасцов калия, рубидия и цезия, которая в процессе фракционированной кристаллизации обогащается рубидием и цезием. Обогащенные квасцы обрабатывают при кипячении карбонатом бария для получения карбонатов щелочных элементов. Из раствора карбонатов рубидий и цезий осаждают в виде  $(Rb,Cs)_2[PbCl_6]$  (таким путем осуществляют дальнейшую очистку от калия). Осадок гидролизуют, добавляя немного раствора аммиака. Свинец выделяется в виде  $PbO_2^*$ . Из отфильтрованного раствора цезий осаждают в виде  $Cs_3[Sb_2Cl_9]$ . Описанный метод позволяет получать хлориды рубидия и цезия чистотой 97% [7, 8, 198].

**Переработка карналлита.** Комплексной переработкой карналлита получают калийные удобрения, металлический магний, бром и пищевую соль. Производство рубидия из карналлита в настоящее время ограничено. Много его остается либо в отработанном электролите, либо в хлориде калия и при использовании карналлита как удобрения теряется в почве. Извлечением рубидия и цезия из карналлита исследователи начали заниматься сразу же после того, как в минерале было установлено их присутствие (1862).

**Метод Файта и Кубиршского.** Первая промышленная схема переработки карналлита была предложена В. Файтом и К. Кубиршским [199]. Их метод основан на инконгруэнтном характере растворения карналлита — на способности  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  разлагаться горячей водой с отделением твердого  $KCl$ . Рубидиевый и цезиевый карналлиты растворимы конгруэнтно, поэтому при обработке природного карналлита водой остаются в растворе вместе с  $MgCl_2$ . После отделения  $KCl$  и охлаждения раствора кристаллизуется так

\* Остатки свинца удаляют из раствора сероводородом.

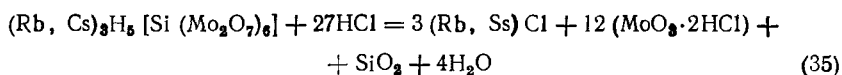


называемый искусственный карналлит, обогащенный рубидием и цезием [6—9, 199]. Повторяя подобные приемы для искусственных карналлитов, можно перевести рубидий из крайне рассеянного состояния в приемлемый для дальнейшей переработки концентрат.

Авторы метода [199] предлагают раствор после разложения карналлита направлять на кристаллизацию, где дополнительно выделяется KCl (шлам). Шлам отмывают холодной водой от NaCl и MgCl<sub>2</sub>, сушат и выпускают как товарный продукт (удобрение). Маточный раствор упаривают для отделения NaCl, кизерита MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O и лангбейнита K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·2MgSO<sub>4</sub>. При охлаждении оставшегося после этой операции декантата кристаллизуется первый искусственный карналлит — твердый раствор калиевого, рубидиевого и цезиевого карналлитов. Первый искусственный карналлит перерабатывают аналогично исходному, в результате чего получают второй, затем третий искусственные карналлиты. Содержание RbCl в первом искусственном карналлите 0,025—0,11%\*, во втором 1,5%, в третьем 9,5% [10, 199]. Выход при переработке каждого искусственного карналлита ~10%.

Для переработки третьего искусственного карналлита авторы [199] разработали способ фракционированной кристаллизации квасцов для получения рубидиево-цезиевого концентрата, свободного от калия\*\* [10]. Из раствора квасцов рубидия-цезия (после удаления сульфат-ионов и аммония с помощью CaO) рубидий осаждали сначала в виде RbH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> гидротартратом натрия и доосаждали в виде (Rb, Cs)<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>] солянокислым раствором SnCl<sub>4</sub>. Переработка карналлита методом Файта—Кубиршского очень трудоемка, длительна, связана с большой потерей рубидия и цезия, повышенным расходом вспомогательных реактивов и недостаточной степенью очистки соединений, выделяемых элементов от примесей [10].

Метод Яндера, Фабера, Буша. В этом методе, в промышленности не внедренном, используется низкая растворимость кремнемолибдатов рубидия и цезия. Это позволяет быстро отделить рубидий и цезий от остальных элементов, проводя осаждение комплексных солей из разбавленных растворов [7, 8], полученных из второго искусственного карналлита. В качестве осадителя используют кремнемолибдат натрия [200—202]. Для последующей переработки осадка сложного состава предложены два пути. Первый — разложение при 400—450° в токе нагретого HCl, пропускаемого через CCl<sub>4</sub>\*\*\*:



Избыток HCl вместе с гидрооксихлоридом молибдена MoO<sub>3</sub>·2HCl абсорбируется водой\*\*\*\*. Для окончательного удаления молибдена из смеси MeCl перед концом реакции через аппаратуру пропускают хлор, повышая температуру до 450—500°. Остаток от разложения (Rb, Cs)<sub>3</sub>H<sub>5</sub> [Si(Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>], состоящей из KCl, RbCl, CsCl и SiO<sub>2</sub>, дву-

\* Здесь и далее указанное количество RbCl включает и CsCl, определить который в то время было невозможно, хотя выделению цезия Файт и Кубиршский также уделили внимание.

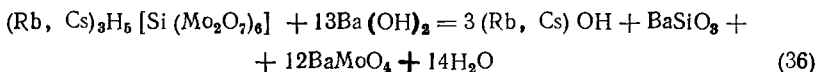
\*\* Для этого необходимы четыре перекристаллизации.

\*\*\* При термическом разложении ClCl<sub>4</sub> образуются C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> и Cl<sub>2</sub>, препятствующие восстановлению молибдена и тем самым образованию его менее летучих соединений [203].

\*\*\*\* Гидрооксихлорид молибдена MoO<sub>3</sub>·2HCl или MoO(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> легко растворяется в воде; при испарении раствора остается MoO<sub>3</sub>.

кратно выщелачивают горячей водой, отфильтровывают кремниевую кислоту, а фильтрат упаривают досуха. Смесь хлоридов содержит 82% RbCl [200, 201].

Второй путь переработки  $(Rb, Cs)_3H_5[Si(Mo_2O_7)_6]$  — разложение при 18—20° гидроксидом бария или кальция в виде суспензии с 20%-ным избытком против стехиометрии:



Осадок нерастворимых солей отфильтровывают, фильтрат насыщают  $CO_2$  для удаления избытка  $Ba(OH)_2$ . Очищенный таким путем раствор после добавления соляной кислоты выпаривают досуха. Сухой остаток — смесь KCl, RbCl (70—87%), CsCl.

Метод Д'Анса и Буша [204, 205]. Авторы усовершенствовали метод Файта и Кубиршского, используя много дополнительных операций. В результате несколько улучшилось качество получаемого продукта и увеличился его выход (суммарный выход Rb достиг ~10%). Однако многостадийность делает метод экономически невыгодным.

Комплексная переработка Соликамских карналлитов. Содержание RbCl в них 0,003—0,012% [10]. Известно много способов их комплексной переработки [10, 206, 207]. В настоящее время карналлитовую породу разлагают в специальном режиме, предусматривающем получение шламового KCl (удобрение) и искусственного карналлита, направляемого на стадию электролитического получения магния. Его состав: 30—35%  $MgCl_2$ , 18—27% KCl, 3—5% NaCl (иногда до 12%), 35—38%  $H_2O$ , 0,14% сульфатов, 0,13% нерастворимых примесей. В нем концентрируется более 90% RbCl и CsCl [10]. Перед электролизом искусственный карналлит подвергают трехстадийному обезвоживанию (в интервале от 336—345° до 400—420°) во вращающихся барабанных печах. Окончательно обезвоживают при 800° [208].

Отработанный электролит, периодически удаляемый из электролизных ванн, и является рубидиевым сырьем\*. При получении 1 т металлического магния выводится из цикла 6—8 т отработанного электролита, содержащего 76—80% KCl, 8—10% NaCl, 4—10%  $MgCl_2$ , 1,0—1,5%  $CaF_2$ \*\*, 0,3—0,5% MgO.

Извлекают рубидий из отработанного электролита методом, предложенным И. В. Тананаевым и сотр. [121, 125, 127, 128] и позднее примененным другими авторами для выделения цезия из радиоактивных отходов [10]. Метод основан на способности осадков, содержащих смесь ферроцианида железа (берлинская лазурь) и ферроцианида никеля, извлекать из растворов незначительное количество рубидия и цезия.

Для выделения рубидия измельченный отработанный электролит выщелачивают водой при обычной температуре и соотношении Ж : Т =

\* Содержание рубидия 0,03—0,04% [159], иногда 0,06% [138].

\*\*  $CaF_2$  добавляют к обезвоженному искусственному карналлиту для оптимизации процесса электролиза.

= 2 : 1. В раствор, содержащий 300 г/л отработанного электролита, переходит 75—85% рубидия, концентрация которого 0,14—0,17 г/л (полное растворение вызывает сильное увеличение объемов перерабатываемых растворов). К раствору, подкисленному HCl до pH 5—6, добавляют 0,5 М раствор ферроцианида калия  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  (желтая кровяная соль) и после перемешивания — раствор  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ . Количество реагентов и концентрации растворов меняются, но в среднем на 1 т электролита вносят 11,3 кг ферроцианида калия и 3,1 кг хлорида железа [10], учитывая, что соосаждение, например, цезия увеличивается с повышением отношения  $[Fe(CN)_6]^{4-} : Fe^{3+}$ . Коэффициент обогащения осадка рубидием и цезием\* в зависимости от условий осаждения колеблется от 100 до 500 [209].

Синий осадок берлинской лазури, сорбировавший рубидий и цезий, оставляют на сутки отстаиваться. Осветленный раствор сливают, пульпу центрифугируют. Осадок промывают водой, содержащей солянокислый раствор  $FeCl_3$ , для предотвращения пептизации. В фильтрате после отделения осадков остается 0,013—0,017 г/л рубидия. После высушивания при 100—200° осадок прокаливают при 700—800°, происходит выделение азота и образование карбонатов щелочных металлов [10]. Из остатка после прокаливания рубидий и цезий выщелачивают водой, содержащей небольшое количество HCl. Дальнейшее концентрирование рубидия можно проводить повторной ферроцианидной обработкой полученного раствора или другим методом, например осаждением комплексного хлорида с сурьмой. Получающийся затем технический RbCl содержит: 80—90% RbCl, 10—15% KCl, 1—2% NaCl, 2% CsCl, примеси Fe, Ca, Mg, Al и др.

Вследствие того, что сырье — отработанный электролит — является отходом производства, себестоимость солей рубидия определяется только расходами по переработке отработанного магниевого электролита.

Ферроцианидный метод извлечения рубидия из растворов с большим солевым фоном (при 100—1000-кратном избытке солей калия) принципиально новый, отличающийся от других простотой. Но его широкой реализации препятствуют такие недостатки, как необходимость в длительном контакте больших объемов раствора с объемистыми суспендированными осадками и их низкие фильтрационные качества. Эффективность извлечения снижается и за счет проведения процесса соосаждения ионов с суспензией в статических условиях, так как в этом случае коэффициенты разделения малы, особенно при наличии конкурирующих ионов. К тому же осадки, используемые в процессах соосаждения, не могут быть регенерированы, так как после насыщения рубидием их прокаливают для его извлечения, а это снижает экономичность метода [117].

Чтобы повысить коэффициенты разделения близких по свойствам щелочных элементов, важным представляется соединить основное достоинство ферроцианидов — их ничтожную растворимость, сорбцион-

\* Отношение процентного содержания рубидия (цезия) в осадке к процентному содержанию в солевой части маточного раствора после осаждения.

ные и ионообменные свойства, а также селективность по отношению к солям рубидия и цезия с ценными качествами колоночной хроматографии, которые обеспечили бы многократность использования ферроцианидов с сохранением их сорбционных свойств. Исследования по гранулированию ферроцианидов, проведенные в СССР и за рубежом, были направлены на решение именно этой задачи. В этой связи следует указать на наиболее экономичный и производительный вариант ферроцианидного метода выделения рубидия из отработанного магниевого электролита — использование гранулированных осадков ферроцианидов [210]. Гранулируют «синие осадки», замораживая и оттаивая их, что повышает плотность осадков в 10—60 раз. Осадки, гранулированные замораживанием и оттаиванием, приобретают зернистую структуру, механически разрушаются гораздо медленнее высушенных, а их фильтрующая способность сильно увеличивается. Ионообменные свойства осадков не изменяются. Регенерация отработанного слоя гранулированного «синего осадка» состоит в простой фильтрации через слой гранул водного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . В фильтрат переходят  $\text{RbCl}$  и примеси  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CsCl}$ . Переработка фильтрата не составляет затруднений [10, 210].

**Извлечение рубидия и цезия из радиоактивных отходов.** В связи с развитием ядерной энергетики переработка радиоактивных отходов энергетических реакторов превратилась в серьезную проблему. Появилось много исследований по выделению ряда элементов из растворов низких концентраций, что объясняется как необходимостью очистки сточных вод от продуктов деления перед сбросом, так и самостоятельным интересом к получению некоторых соединений и препаратов. Примером может служить получение  $\gamma$ -источников, главным образом на основе  $\text{Cs-137}$ , которые используются в различных отраслях народного хозяйства [10]. Среди радиоактивных отходов\*  $\text{Cs-137}$  — долгоживущий радиоактивный изотоп — занимает особое место. Он выделяется при реакции деления в относительно большом количестве\*\* и определяет активность продуктов деления после длительного периода их «охлаждения». Поэтому выделение цезия (и стронция) из радиоактивных отходов — решающий вопрос для безопасности длительного хранения отходов. Селективное выделение рубидия из радиоактивных растворов представляет практический интерес из-за стабильности его изотопов\*\*\*.

Для удаления продуктов деления из урановых стержней последние растворяют в  $\text{HNO}_3$ . Кислый раствор уранилнитрата  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  после добавления  $\text{NaNO}_3$  экстрагируют, например, трибутилфосфатом (ТБФ) в непрерывном противоточном экстракторе (пурекс-процесс). Все радиоактивные отходы, в том числе цезий и рубидий, кон-

---

\* В продуктах деления установлено более 300 изотопов 32 элементов. Из них немногие стабильны, остальные являются  $\beta$ -излучателями.

\*\* При делении  $\text{U-235}$  в каждой тонне ядерного горючего образуется 352 г изотопов цезия и 54 г изотопов рубидия [211].

\*\*\* Среди других сырьевых источников рубидия радиоактивные растворы наиболее богаты по содержанию рубидия (до 0,15 г/л) и не нуждаются в предварительном химическом концентрировании.

центрируются в водной фазе, а уран и плутоний — в органической. Применяются и другие процессы [212] разделения ядерного горючего. От них зависит состав радиоактивных отходов (табл. 15), а значит, и выбор того или иного метода выделения цезия и рубидия [10, 213, 214].

Таблица 15

Состав радиоактивных отходов в различных процессах разделения ядерного горючего

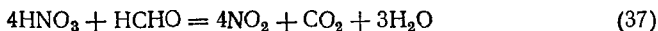
Состав отходов	Содержание продуктов деления, г/л			Состав отходов	Содержание продуктов деления, г/л		
	бутекс-процесс*	пурекс-процесс	редокс-процесс**		бутекс-процесс*	пурекс-процесс	редокс-процесс**
U	30	0,1	—	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,02	—	34
Fe <sup>3+</sup>	25	18	0,08	Na <sup>+</sup>	—	25	—
Al <sup>3+</sup>	20	3	38	Hg <sup>2+</sup>	—	—	2,5
Ni <sup>2+</sup>	3,0	0,2	—	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	—	15	—
Cr <sup>3+</sup>	2,0	0,1	—	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	—	40	—
Cs <sup>+</sup>	1,0	0,1	0,01	HNO <sub>3</sub>	3,0***	6,0***	—
Rb <sup>+</sup>	0,15	0,02	0,003				

\* Бутекс-процесс заключается в экстракции ядерного горючего бутексом из азотнокислых растворов (применяется в Англии).

\*\* Редокс-процесс заключается в экстракции гексоном ядерного горючего из его растворов, содержащих нитрат алюминия в качестве высаливателя (применяется в США).

\*\*\* В моль/л.

Перед осаждением рубидия и цезия радиоактивные растворы предварительно концентрируют либо упариванием в вакууме, либо упариванием с добавлением формальдегида\* для разрушения HNO<sub>3</sub>\*\* [10]:



Известно шесть методов промышленного выделения цезия и рубидия из радиоактивных отходов. На некоторых зарубежных заводах (например, на заводе Окриджской национальной лаборатории, США) применяют метод соосаждения цезия с алюмо-аммонийными квасцами [10, 211, 213]. При этом радиоактивный раствор первоначально нейтрализуют аммиаком до pH 2—3 для почти полного (90—99%) соосаждения с Fe(OH)<sub>3</sub> примесей Ba, La, Ce, V, Ru, Tc, Co и др. Затем 50%-ным раствором NaOH, содержащим соду, выделяют основную массу щелочоземельных, редкоземельных металлов и Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. В фильтрате, подкисленном и нагретом до 90°, растворяют алюмо-аммонийные квасцы до достижения их концентрации ~240 г/л. После охлаждения раствора до 4—25° квасцы отделяют (извлечение цезия до ~90°) и два-три раза перекристаллизовывают. Полученные таким образом

\* На 1 объем раствора — 0,75 объема 40%-ного формальдегида.

\*\* Реакция для 12—19 н. HNO<sub>3</sub>.

алюмо-цезиевые квасцы, содержащие до 15% квасцов рубидия, растворяют в воде (100 г/л). Через раствор, нагревая его, пропускают насыщенный аммиаком воздух (до pH 4,5—7,0) для отделения  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Фильтрат, содержащий  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , пропускают через колонку с анионитом (IRA-410) в гидроксильной форме. Элюат упаривают (при обработке соляной кислотой) досуха.

Описаны и другие варианты квасцового метода [148].

Квасцовый метод не получил большого распространения по ряду причин: он не обладает достаточной селективностью, дает объемистые осадки, вызывает длительную фракционированную кристаллизацию и загрязнение солей цезия, рубидия органическими соединениями вследствие радиолиза анионита.

Ацидогалогенидный метод. Выделение ацидогалогенидных соединений цезия и рубидия из радиоактивных растворов основывается на присутствии в последних значительного количества Mo, Te, Ru, при определенном сочетании которых могут образоваться малорастворимые соли этого типа. Вместе с рубидием и цезием из растворов будут выделяться и другие ценные элементы.

В США фирмой Dow Chemical предложен ацидогалогенидный метод, основанный на осаждении оксипентаброммолибдата цезия [215]. Раствор сначала упаривают, постепенно добавляя 48%-ную бромистоводородную кислоту до прекращения выделения брома. Упаривают до тех пор, пока температура кипения раствора не достигнет  $150^\circ$ . При охлаждении такого раствора выделяются красновато-коричневые кристаллы  $\text{Cs}_2[\text{MoOBr}_5]$ . Их отфильтровывают и промывают бромистоводородной кислотой. В осадке  $\text{Cs}_2[\text{MoOBr}_5]$  содержатся также другие ацидогалогенидные соединения  $\text{Cs}_2[\text{TeBr}_6]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{SnBr}_6]$ ,  $\text{Cs}_2[\text{RuBr}_5]$ . Кристаллы  $\text{Cs}_2[\text{MoOBr}_5]$  далее обрабатывают водой и последовательно добавляют в фильтрат бромид (или хлорид) железа и NaOH. Выделившийся осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , содержащий Ru, Mo, Rb (частично) отделяют, а раствор подкисляют бромистоводородной кислотой и упаривают досуха. Сухой остаток (бромиды Na, Rb и Cs) обрабатывают жидким бромом, чтобы извлечь CsBr: образующиеся полиброматы цезия  $\text{Cs}[\text{Br}(\text{Br})_n]$  легко растворяются в избытке брома. После испарения отфильтрованного раствора  $\text{Cs}[\text{Br}(\text{Br})_n]$  в жидком бrome остаток CsBr растворяют в воде. Из фильтрата изопропанолом осаждают CsBr. Чистота его не менее 98%.

Ионообменный метод. Реализация ионообменного процесса применительно к извлечению цезия и рубидия из радиоактивных растворов сопряжена с большими трудностями, так как адсорбцию малых количеств цезия и рубидия приходится проводить из растворов с большой интенсивностью ионизирующего излучения и высокой концентрацией посторонних солей. Следовательно, сорбенты должны быть максимально селективны и устойчивы к радиолизу. На практике испытаны ионообменные смолы, природные и синтетические минеральные гели, активные угли. При этом выявлены преимущества природных алюмосиликатов (глаукониты, монтмориллониты) и фосфатов циркония [216, 217]. Оказалось [216], что цезий и рубидий лучше других катионов сорбируются на глауконите — железоалюмосиликате, сцемен-

тированном кремниевой кислотой и ее солями в зерна различной величины [10]. В реакцию ионного обмена вступает в глауконите\* только ион калия.

Для извлечения цезия и рубидия радиоактивный раствор пропускают через глауконитовую колонку, которую затем промывают 0,1 н. раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  для удаления основной части солей калия и натрия. После этого цезий и рубидий десорбируют 1—2 н. раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Отработанный десорбент упаривают, интенсивно перемешивая его воздухом. После удаления  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  обрабатывают его ферроцианидом никеля для связывания цезия и рубидия [216]. Глауконитовую колонку вновь используют для сорбции цезия.

Ионный обмен в обычном понимании (на смолах, глауконите, вермикулите и др.) применительно к решению рассматриваемых задач еще недостаточно разработан и не обладает видимыми преимуществами перед другими методами.

**Гетерополикислотный метод.** Это широко известный метод осаждения, основанный на использовании гетерополикислот. Из исследованных рубидиевых и цезиевых солей гетерополикислот (ГПС) наименее растворимы в воде кремне- и фосфоровольфраматы [211, 218, 219]. Цезий лучше всего осаждают в виде менее растворимого фосфоровольфрамата  $\text{Cs}_2\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot a\text{q}$ . Этот осадок в присутствии кислот и солей быстрее отстаивается и лучше декантируется, чем другие цезиевые соли. Извлечение цезия может достигнуть 99%. Однако использование фосфоровольфраматов в процессах осаждения малоэффективно вследствие низкой растворимости в воде соединения калия.

Но не только отсутствие полноты разделения калия, рубидия, и цезия ограничивает применение ГПС. Немалую роль играет трудность выделения осадков постоянного состава и зависимость его от условий осаждения, часто не поддающихся учету и контролю. Сложно выделить рубидий и цезий из осадков ГПС, так как возникает необходимость в специальных операциях по удалению из конечных продуктов примесей элементов, образующих комплексный анион гетерополикислоты [117].

Оценивая в целом гетерополикислотный метод, следует признать, что для использования гетерополикислот в процессах осаждения каких-либо перспектив не видно. Возможности ГПС следует связывать не с различием их растворимости, а, как показывают исследования последних лет, с их ионообменными свойствами [117].

В настоящее время наиболее изучены ионообменные свойства аммонийных солей 12-гетерополикислот, а именно фосфомолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и фосфоровольфрамата аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}^{**}$ . Интересны сравнительные данные [220] ионообменных свойств  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и катионита дауэкс-50 (табл. 16).

\* Ионообменная емкость глауконита по цезию 0,15—0,25 мг-экв/г.

\*\* Часто встречается иная интерпретация формул:  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot a\text{q}$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot a\text{q}$ ; она подчеркивает, что отвечающие этим ГПС кислоты трехосновные. Как видно,  $n = a\text{q} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Коэффициенты распределения щелочных элементов  
из 0,1 М раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 

Ионы	Сорбент		Ионы	Сорбент	
	фосфоромолибдат аммония	дауэкс-50		фосфоромолибдат аммония	дауэкс-50
$\text{Na}^+$	0	20	$\text{Rb}^+$	230	52
$\text{K}^+$	3	46	$\text{Cs}^+$	6000	62

Применительно к цезию неорганический ионообменник работает примерно в 100 раз лучше органического, при этом сорбция щелочных элементов возрастает с увеличением их ионных радиусов.

На практике для сорбции ионов раствор контактируют с осадками ГПС или пропускают его через них. Катион ГПС ( $\text{NH}_4^+$  или  $\text{K}^+$ ) обменивается с более тяжелым катионом ( $\text{Cs}^+$  или  $\text{Rb}^+$ ), причем последний образует еще менее растворимое ГПС, чем первый. Обмен происходит вследствие различной растворимости фосфоровольфраматов щелочных элементов и аммония, а возможность метода определяется условиями устойчивости используемой нерастворимой соли (растворимость фосфоровольфраматов уменьшается в последовательности  $\text{K}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Rb}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ ). Обмен на труднорастворимых солях описывается уравнением



где  $X_1$  —  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ;  $A_1$  —  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $X_2$  —  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ;  $A_2$  — анион гетерополикислоты [117].

В таком варианте ГПС [148] весьма селективны по отношению к цезию и дают отличные результаты при извлечении его из радиоактивных растворов, содержащих продукты деления и значительное количество ионов калия\*. Цезий из таких растворов с молярным соотношением  $\text{Cs} : \text{K}$  от 1 до  $1 \cdot 10^{-6}$  извлекается на 70—99,9%. При микроколичествах  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$  и  $\text{Cs}$  коэффициент разделения, например, пары  $\text{Rb}-\text{Cs}$  на фосфоромолибдате аммония равен 26, в то время как на смоле дауэкс-50 — не более 1,5. Возможно разделять и макроколичества  $\text{K}-\text{Rb}$ ,  $\text{Rb}-\text{Cs}$  [117].

Разумеется, наиболее целесообразно использовать ГПС в динамических процессах разделения. Но для этого надо снижать гидравлическое сопротивление материала сорбента. Пока что решения сводятся к введению в ионообменник наполнителей, а это снижает его удельную емкость. Однако, как только гранулирование ГПС будет освоено, исчезнут и осложнения, возникающие при работе с этими соединениями на колонках.

\* Количество труднорастворимого ГПС, необходимого для связывания цезия, пропорционально его количеству и мало зависит от объема обрабатываемого раствора. Тем самым достигается существенная экономия соединения [148].



**Экстракционный метод.** Метод основан на способности полииодидаатов, полибромбромаатов, дипикриламинов и некоторых других соединений цезия и рубидия концентрироваться в органической фазе при обработке водных растворов этих комплексных соединений теми или иными экстрагентами [10].

При использовании полииодидаатов  $MeI(I)_n$  [221—223] сбросные растворы нейтрализуют\* карбонатом аммония. Осадок карбонатов и гидроокисей железа, алюминия, редкоземельных, щелочноземельных и других элементов отфильтровывают, фильтрат подкисляют соляной кислотой до pH 4—5 и разбавляют водой до содержания 0,01—0,5 г/л цезия и рубидия. Такой раствор после добавления [222] NaI (до 0,2 моль/л) направляют в систему непрерывных противоточных экстракторов для обработки нитробензолом, содержащим 0,2—0,5 моль/л иода. Водный раствор затем используют на стадии разбавления, а нитробензол, содержащий полииодидааты цезия, рубидия, а также калия, аммония, щелочноземельных металлов, дистиллируют. Кубовый остаток упаривают досуха, сухой остаток прокаливают при 250—350°, после чего он состоит из CsI и RbI\*\*.

При использовании полибромбромаатов  $Me[Br(Br)_n]$  [224] к сбросному раствору добавляют NaBr или  $CaBr_2$  до получения 0,2 М раствора по ионам  $Br^-$ , а затем экстрагируют 6 М раствором брома в нитробензоле, содержащем 15% разбавителя ( $C_2H_2Br_4$ ,  $СВг_4$ ,  $CHBr_3$  и др.). Органическую фазу обрабатывают в колонке паром, в результате чего  $Me[Br(Br)_n]$  превращаются в  $MeBr$ , нерастворимые в нитробензоле и концентрирующиеся в водной фазе в нижней части колонки.

Экстракция цезия и рубидия растет с увеличением содержания  $Br_2$ , ионов  $Br^-$ , но уменьшается с повышением концентрации  $HNO_3$  и нитратов металлов. Цезий и рубидий извлекаются соответственно на 90 и 10% [224].

Из сбросных растворов цезий можно экстрагировать нитробензольным раствором дипикриламина [225]. Реэкстрагируют из органической фазы с помощью 0,01 н. HCl; нитробензол возвращают в цикл, а водный раствор (после добавления NaOH и этилендиаминтетраацетата натрия) вновь экстрагируют 0,4%-ным нитробензольным раствором дипикриламина. После реэкстракции нитробензольной фазы 0,01 н. HCl солянокислый раствор упаривают досуха (смесь RbCl и CsCl). Извлечение цезия 82% [10].

**Ферроцианидный метод.** Метод основан на использовании ионообменных свойств сложных ферроцианидных осадков железа, никеля, цинка, меди и других металлов [226]. О нем упоминалось выше в связи с извлечением рубидия из карналлита.

Представляет интерес переработка сбросных растворов с применением в качестве соосадителя ферроцианида цинка и калия. Метод дает хорошие результаты на бедных цезием ( $<0,001$  моль/л) растворах. В эти растворы после предварительной обработки [10, 227], непрерыв-

---

\* При содержании в растворе  $>2$  моль/л  $HNO_3$  его до нейтрализации обрабатывают, нагревая, формальдегидом [10].

\*\* Пары иода улавливают нитробензолом.

но помешивая, добавляют  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Затем смесь выстаивают несколько суток. Осадок  $K_2Zn[Fe(CN)_6]$ , содержащий цезий и рубидий, центрифугируют, промывают водой, высушивают при  $100^\circ$ , измельчают, а затем прокаливают на воздухе при  $550^\circ$ , в результате чего образуются  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Rb_2CO_3$  и  $Cs_2CO_3$ . Последние переводят в раствор.

Из многих ферроцианидных соосадителей, возможно, лучшим является ферроцианид калия-никеля  $K_2Ni[Fe(CN)_6]$ , который хорошо извлекает цезий и рубидий в широкой области значений pH (5—10), образует малообъемистые и плотные осадки. Осаждают  $K_2Ni[Fe(CN)_6]$ , содержащий рубидий и цезий, добавляя в подготовленный раствор  $Ni(NO_3)_2$  и  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Осадок обрабатывают аналогично описанному в случае  $K_2Zn[Fe(CN)_6]$ .

Разработанный [228] метод осаждения цезия с другим носителем — феррицианидом цинка  $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$  — позволяет соосаждать цезий на осадках небольшого объема (~1% объема исходного раствора). Следовательно, можно получать осадки высокой удельной активности, что удобно для изготовления  $\gamma$ -источников. По этому методу Cs-137 выделяют при  $20$ — $25^\circ$  из растворов, содержащих его меньше 0,0001 моль/л, на феррицианиде цинка с условной концентрацией 0,001—0,0004 моль/л. Носитель образуется при взаимодействии в растворе стехиометрических количеств  $K_3[Fe(CN)_6]$  или  $(NH_4)_3[Fe(CN)_6]$  с  $Zn(NO_3)_2$  или с  $ZnCl_2$ . Промыв и отцентрифугировав, осадок высушивают при  $110^\circ$  и прокаливают при  $500$ — $600^\circ$ . Если цезий нужно отделить от носителя, то можно, например, растворить осадок в растворе аммиака и обработать анионитом. Выход цезия превышает 95% при коэффициенте очистки  $10^5$ .

В технологии извлечения цезия и рубидия из сбросных растворов, остающихся после экстракционного извлечения урана и плутония, надо учитывать высокую радиоактивность водной фазы. Поэтому реальные схемы переработки радиоактивных растворов должны быть максимально просты, а аппаратура процессов — надежна в эксплуатации в условиях сильного облучения. Среди рассмотренных выше методов промышленного выделения цезия и рубидия из радиоактивных растворов необходимым условиям больше других отвечают экстракционный и ферроцианидный [10].

**О переработке рапы соляных озер и рассолов морского типа.** Рапа соляных озер, рассолы, грязи морского типа и природные воды — потенциальные источники всех редких щелочных элементов. В морской воде, например, среднее содержание лития, рубидия и цезия  $1,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,2 \cdot 10^{-4}$  и  $5 \cdot 10^{-7}$  г/л соответственно [10, 168]. Используется пока только рапа соляных озер (гл. 1).

Основная трудность извлечения Li, Rb и Cs из морской воды заключается в первичном концентрировании солей. Это энергоемкий процесс, сопровождающийся большой потерей Li, Rb и Cs с солями Na, Mg и Ca, выпадающими при выпаривании воды. В опубликованных технологических и аналитических работах основной акцент сделан на методы соосаждения рубидия и цезия с носителями — такими, как дипикриламиновые, кобальтинитритные и ферроцианидные осадки [10]. Был использован применительно к воде Мертвого моря метод выделения искусственного карналлита [229].

Дипикриламиновый метод [10] используется в настоящее время

для извлечения калия из морской воды (Норвегия, Голландия). В качестве осадителя используется водный раствор дипикриламиновой кислоты  $\text{HN}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2$ . Его вводят в солевой рассол, получаемый с опреснительной установки, при содержании 1,1—1,2 г/л калия. Рубидий и цезий соосаждаются с малорастворимым дипикриламином калия. Предложено также пропускать морскую воду через анионит в дипикриламиновой форме.

Кобальтинитритный метод [120] хотя и превосходит по эффективности дипикриламиновый, однако сложен. В качестве осадителя берут свежеприготовленный раствор кобальтинитрита натрия в уксусной кислоте. Его вводят в морскую воду, охлажденную ниже  $10^\circ$ , из расчета 20—30 мл реагента на 1 л  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ферроцианидный метод [230] во многом напоминает описанный выше для извлечения рубидия и цезия из карналита и радиоактивных отходов. Во всех вариантах рубидий и цезий осаждают в виде смешанных ферроцианидов кальция или магния.

Решение проблемы по извлечению из морской воды Li, Rb и Cs тесно связано с выполнением программы по ее опреснению на основе использования ядерной энергии. Когда химическая промышленность будет располагать огромным количеством солевых рассолов, содержащих большую гамму ценных элементов (B, I, Br, Ag, Au и др.), и окажется возможным приступить к извлечению их всех или большей части, только тогда окажется экономически целесообразным выделять Li, Rb и Cs из этих обогащенных рассолов. Те, для кого предназначена эта книга, будут очевидцами, а может, и техническими руководителями таких процессов.

**Получение солей рубидия и цезия различной степени чистоты.**

При переработке поллуцита, литиевых и калиевых минералов, радиоактивных отходов и других сырьевых источников получают рубидиево-цезиевые, цезиево-рубидиевые и рубидиево-калиевые концентраты в виде квасцов, хлоридов, сульфатов, карбонатов и других солей. Такие концентраты содержат примеси K, Na, Mg, Ca, Si, Al, Fe, Cr, Ti и других элементов. Из них калий наиболее близок по химическим свойствам к рубидию и цезию, поэтому их разделение (особенно пары калий — рубидий) — самая трудная проблема в технологии получения чистых солей рубидия и цезия. В связи с этим в дальнейшем будут в основном рассмотрены методы, связанные с решением упомянутой проблемы, а также возможность удаления других примесей.

Для разделения калия, рубидия и цезия предложено несколько технологических процессов, использующих незначительное различие в условиях образования и в физико-химических свойствах некоторых их простых и особенно комплексных солей: фракционированная кристаллизация, осаждение, ионообменная хроматография, экстракция. Эти процессы неравноценны для получения чистых солей и веществ высокой степени чистоты.

**Фракционированная кристаллизация солей.** Для получения чистых\* соединений рубидия и цезия широко

\* О классификации различных соединений по чистоте см. [231].

применяют фракционированную кристаллизацию алюморубидиевых и алюмоцезиевых квасцов (квасцовый метод), впервые использованную Я. Редтенбахером. В меньшей степени используются простые соли [10].

*Квасцовый метод.* Метод, несомненно, интересен, так как логично сочетается с процессами разложения любых рубидий- и цезийсодержащих алюмосиликатов (серноокислотный метод, спекание с  $K_2SO_4$ ), поскольку квасцы образуются естественно за счет содержащихся в минералах элементов [117, 189].

Вследствие резкого уменьшения растворимости алюмоквасцов рубидия и цезия в присутствии калиевых квасцов может быть достигнуто практически полное выделение обоих редких элементов в первичный алюмоквасцовый концентрат. Состав последнего во многом зависит от содержания щелочных элементов и алюминия в исходном сырье. При переработке алюмосиликатов типа литиевых слюд получают концентраты, содержащие 75—90, 5—15 и 2—8% квасцов калия, рубидия и цезия соответственно. Концентраты, получаемые при переработке поллуцита, содержат 85—95% цезиевых квасцов, а на долю квасцов рубидия и калия приходится 4—5 и 1—2%.

Оценивая предварительно пригодность квасцов для разделения цезия, рубидия и калия в процессе фракционирования, надо учитывать способность различных квасцов к образованию (вследствие изоморфизма) твердых растворов. Как уже отмечено, алюмоцезиевые и алюмокалиевые квасцы твердых растворов не образуют. В связи с этим основная трудность при использовании квасцового метода заключается в разделении рубидия и цезия, рубидия и калия, но не цезия и калия. По данным [196, 197] для получения алюморубидиевых квасцов, свободных от калия, требуется от 12 до 22 перекристаллизаций технического продукта. Исследователи нашего времени оценивают фракционированную кристаллизацию квасцов более оптимистично [45, 117, 232].

Некоторые исследователи высказывали мнение, что более эффективно разделяются рубидий и цезий кристаллизацией железорубидиевых и железоцезиевых квасцов, резко различающихся по растворимости и устойчивости и имеющих более высокий температурный коэффициент растворимости [10].

Малая эффективность квасцового метода заключается не только в его многостадийности, но и в трудности перехода от квасцов к наиболее простым солям (после проведения необходимого числа перекристаллизаций) без загрязнения их примесями алюминия, сульфатной серы и реагентов, примененных для переработки квасцов\*. В тех случаях, когда технологический процесс заканчивается выпуском технической продукции, этот недостаток метода можно не принимать во внимание. Однако при получении чистых солей он вызывает усложнение всего производства из-за необходимости введения новых операций

---

\* Рекомендуемые [232] часто  $Ba(OH)_2$  и  $Ca(OH)_2$  пригодны для получения только технических солей. Чистые соли можно получить через гидроксалаты  $MeH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ , осаждаемые щавелевой кислотой.

по очистке вещества. Тем более указанные недостатки квасцового метода делают его непригодным для получения особо чистых соединений рубидия и цезия, несмотря на то что коэффициент сокристаллизации примеси калия с алюморубидиевыми квасцами равен 0,32, а примеси рубидия с алюмоцезиевыми квасцами — всего 0,06 [10, 53].

Следовательно, квасцы надо рассматривать как хорошую и во многих случаях естественную форму почти количественного первичного выделения рубидия и цезия с частичным отделением их от калия и как достаточно удобную форму для получения обогащенных 80—90%-ных цезий-рубидиевых или рубидий-цезиевых концентратов, последующая переработка которых могла бы быть проведена, например, осаждением с использованием других комплексных соединений.

*Хлоратный метод.* Наибольшей сложностью отличается фракционированная кристаллизация солей рубидия, при которой в зависимости от порядка изменения растворимости соединений в ряду щелочных металлов в твердой фазе накапливаются примеси либо калия, либо цезия. Обычно свойства однотипных соединений калия, рубидия и цезия закономерно изменяются в направлении увеличения порядкового номера элемента. Это наряду с высокой растворимостью почти исключает возможность применения простых солей для разделения трех близких по свойствам щелочных элементов.

В связи с проблемой получения чистых солей рубидия и их очистки от близких по свойствам щелочных металлов представляют практический интерес те немногие соединения Rb, растворимость которых в ряду  $K - Rb - Cs$  наименьшая. Хлорат рубидия именно такое соединение. Он используется в методе, предложенном Л. Кавальеро [63], для очистки технического  $RbClO_3$  в процессе многократной его перекристаллизации из водного раствора [69, 233]. Благоприятствующее обстоятельство при получении чистых соединений рубидия хлоратным способом — высокий температурный коэффициент растворимости  $RbClO_3$  (так же, как, впрочем, и  $CsClO_3$ ). К тому же, по данным изучения системы  $KClO_3 - RbClO_3 - H_2O$  при  $25^\circ$  [68],  $RbClO_3$  не изоморфен  $KClO_3$ . Однако  $RbClO_3$  изоморфен  $CsClO_3$ . Следовательно, при совместной кристаллизации образование непрерывного ряда твердых растворов  $RbClO_3$  и  $CsClO_3$  неизбежно. А это исключает возможность применения хлоратного способа (как и других способов фракционированной кристаллизации солей) для получения препаратов высшей квалификации.

Малоисследованной областью пока остается фракционированная кристаллизация солей рубидия и цезия из органических растворителей, хотя здесь и следует ожидать более высокой кратности очистки вещества.

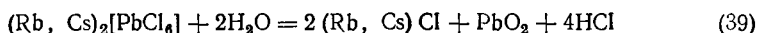
**Осаждение малорастворимых соединений.** В этой группе методов используется осаждение таких соединений, как гексахлоростаннаты, гексахлороплюмбаты и комплексные галогениды сурьмы и висмута с рубидием и цезием.

*Гексахлоростаннатный метод.* Предложен когда-то М. Шарплесом для извлечения цезия. И теперь иногда используется в технологическом процессе концентрирования и разделения рубидия и цезия на ста-

дии, следующей за выделением квасцов [10, 45]\*. Растворимость  $Me_2[SnCl_6]$  в воде убывает от калия к цезию. В соляной кислоте  $Cs_2[SnCl_6]$  в отличие от  $K_2[SnCl_6]$  и  $Rb_2[SnCl_6]$  не растворяется. Эта особенность с успехом использовалась для отделения цезия. После перекристаллизации  $Cs_2[SnCl_6]$  из горячей воды, содержащей HCl, и промывки раствором HCl осадок  $Cs_2[SnCl_6]$  получается свободным от других щелочных элементов [6, 7]. В отсутствие цезия можно очищать соединения рубидия от соединений калия через  $Rb_2[SnCl_6]$ .

Основное преимущество гексахлоростаннатного метода по сравнению с квасцовым — более высокая кратность очистки соединений рубидия от примеси калия. Это связано с большим различием в растворимости указанных соединений и в величинах постоянной их кристаллических решеток (для алюмокалиевых и алюморубидиевых квасцов  $\Delta a = 0,09 \text{ \AA}$ , для  $Rb_2[SnCl_6]$  и  $K_2[SnCl_6]$   $\Delta a = 0,117 \text{ \AA}$ ). Недостаток гексахлоростаннатного метода — трудность перехода от  $Me_2[SnCl_6]$  к MeCl, связанного с удалением примеси олова из MeCl. В настоящее время метод применяется в основном для очистки солей рубидия от примесей калия и натрия.

*Гексахлороп्लомбатный метод.* Предложен Г. Уэллсом для удаления из RbCl и CsCl примесей калия, натрия [10]. Основан на различии в устойчивости  $K_2[PbCl_6]$  и аналогичных соединений рубидия и цезия (стр. 108). Первоначально к раствору смеси хлоридов щелочных металлов добавляют равный объем 35%-ной HCl. Осадок NaCl и KCl отфильтровывают. К охлажденному фильтрату добавляют суспензию  $PbCl_2$  в охлажденной до 0° 35%-ной HCl и одновременно пропускают хлор; выделяется желтоватый осадок  $Me_2[PbCl_6]$ , практически свободный от калия [198]. Отфильтрованный осадок промывают охлажденной 35%-ной HCl и разлагают горячей водой, содержащей небольшое количество аммиака [10]:



Фильтрат упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в нагретой до 70—80° воде. Раствор подкисляют HCl и с помощью  $H_2S$  удаляют примесь свинца в виде  $PbS$ . Из нового фильтрата солянокислым раствором  $SbCl_3$  осаждают  $Cs_3[Sb_2Cl_9]$ .

Считается [234], что осаждение  $Me_2[PbCl_6]$  на основе реакции (17) между MeCl и  $H_2[PbCl_6]$  — серьезный недостаток метода ввиду того, что осадитель неустойчив и требуется применение хлора. Но эти доводы не основательны. Осадитель можно готовить не на основе суспензии  $PbCl_2$  в охлажденной до 0° 35%-ной HCl в присутствии хлора, а электрохимическим способом [10]. К тому же у метода есть некоторые преимущества перед гексахлоростаннатным. Отметим, что  $PbCl_2$  дешевле  $SnCl_4$ ,  $Me_2[PbCl_6]$  менее растворимы в концентрированной HCl, чем  $Me_2[SnCl_6]$ \*\*;

\* Если исходить из 80—90%-ного рубидиево-цезиевого концентрата в виде алюморубидиевых квасцов, то можно солянокислым раствором  $SnCl_4$  непосредственно осадить  $(Rb, Cs)_2[SnCl_6]$ .

\*\* Растворимость  $Cs_2[PbCl_6]$  и  $Rb_2[PbCl_6]$  в 35%-ной HCl, содержащей  $PbCl_2$  и насыщенной хлором, при 20° соответственно 0,005 и 0,3 г на 100 мл раствора [10].

цезия в группе  $Me_2[PbCl_6]$  больше; гидролиз  $Me_2[PbCl_6]$  протекает легче и полнее, а после удаления сероводородом следов металло-комплексобразователей остаточное содержание свинца в растворах значительно меньше, чем олова [10].

В настоящее время нет оснований отдавать предпочтение гексахлоростантанному или гексахлороплюмбатовому методу. Но надо иметь в виду, что они заключают в себе достаточно неиспользованных возможностей и заслуживают внимательного изучения.

*Осаждение комплексных галогенидов сурьмы и висмута.* Выше на примере  $Cs_3[Sb_2Cl_9]$  было показано, какое значение могут иметь для отделения цезия от других щелочных элементов и получения его чистых соединений комплексные галогениды сурьмы. Получение  $CsCl$  через  $Cs_3[Sb_2Cl_9]$  — и теперь один из самых надежных методов [184]. Однако мнение о полной специфичности реакции между  $CsCl$  и  $SbCl_3$  неверно: в присутствии большого количества рубидия осадок  $Cs_3[Sb_2Cl_9]$  не получается чистым, ибо  $RbCl$  и  $SbCl_3$  также образуют комплексные соединения, в том числе и аналогичного состава [130].

Более широкому использованию комплексных галогенидов сурьмы препятствовало отсутствие необходимых сведений об их составе, свойствах и условиях образования. Этот пробел был в значительной степени восполнен в результате систематических исследований при  $25^\circ$  гетерогенных равновесий в системах  $MeHal - AHal_3 - nHal - H_2O$  ( $Me - Cs, Rb, K; A - Sb, Bi; Hal - Cl, Br, I$ ) [130, 235]. В настоящее время установлены: число галогенокомплексов, кристаллизующихся из водных растворов соответствующих  $nHal$ , их состав, условия образования, границы устойчивости и характер гидролиза [130, 235—237]. Большинство соединений  $Me_n[A_mHal_{n+3m}]$  растворяется конгруэнтно; наиболее устойчивы в равновесии с раствором соединения типа  $Me_3[A_2Hal_9]$ , которые образуются почти во всех системах. Общее для всех соединений  $Me_n[A_mHal_{n+3m}]$  то, что их растворимость уменьшается с повышением концентрации  $nHal$  и  $AHal_3$ , а при одинаковом содержании последних в растворе она уменьшается в строгой последовательности в ряду  $K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$ . Различие в растворимости указывает на возможность использования комплексных галогенидов сурьмы и висмута для разделения  $K, Rb$  и  $Cs$ .

Практическое приложение исследований растворимости и свойств  $Me_n[Sb_mHal_{n+3m}]$  и  $Me_n[Bi_mHal_{n+3m}]$  подробно освещено в наших работах [117, 235—239]. Решение вопроса о применении тех или иных соединений при разделении калия, рубидия и цезия зависит от поставленной задачи. Использование комплексов висмута дает возможность обогащать более бедные рубидием концентраты.

Двух-трехкратное осаждение позволяет получить из концентрата с содержанием 80%  $RbCl$  и 20%  $KCl$  технический  $RbCl$ , содержащий 98% основного вещества. Несколько ниже качество  $RbCl$ , получаемого при аналогичном осаждении соединения сурьмы (96%). Некоторым преимуществом применения комплексных галогенидов висмута является более полное выделение в осадок продуктов его гидролиза, с помощью которого практически полностью регенерируется осадитель. Из обогащенных галогенидов рубидия (80%-ных) за 2—3 стадии переосаждения можно получить технические соли. Это указывает на эффективность использования комплексных соединений типа  $Me_n[A_mHal_{n+3m}]$  при решении ряда технологических задач [117].

Отмеченные благоприятные в практическом отношении выводы не являются предельными достижениями для метода осаждения галогенокомплексов сурьмы и висмута. На это указывают исследования взаимодействия при  $25^\circ$   $MeCl$  и  $MeBr$  ( $Me - K, Rb, Cs$ ) с  $AHal_3$  ( $A - Sb, Bi; Hal - Cl, Br$ ) в водных растворах (системы типа  $MeHal - AHal_3 - H_2O$ ). Продукты взаимодействия — частично гидролизированные галогенокомплексы сурьмы и висмута  $kMeHal \cdot m AHal_3 \cdot n AOHal$ ,

имеющие большое различие в растворимости соединений K, Rb и Cs, что и создает более лучшие возможности для разделения этих элементов. Цезий можно выделить в форме подобных соединений из исходных нейтральных растворов любых его солей. Для этого, например, в раствор, содержащий 10—20% CsCl или CsBr, добавляют при обычной температуре  $SbCl_3$  или  $SbBr_3$  из расчета  $CsHal : SbHal_3 = 1 : (2,2 \div 2,5)$ ; полнота выделения  $CsHal$  из растворов 96—98% [236—239].

Такой путь выделения цезия из технологических растворов обладает рядом достоинств. Он прост, экономичен, исключает применение HCl или HBr и повышает степень извлечения. Метод осаждения частично гидролизированных соединений может быть с успехом применен для выделения цезия из растворов, получаемых после разложения поллуцита соляной кислотой, а также смесью  $CaO + CaCl_2$ . Понятно, что он приложим и к растворам иного происхождения с концентрацией цезия 10—20% и в конечном итоге (после гидролитического разложения осажденных продуктов до  $MeHal$  и повторных 1—2 осаджений) обеспечивает получение соединений цезия различной квалификации по чистоте, за исключением особо чистых.

Большой эффект может дать использование соединений  $k MeHal \cdot m ANaHal_3 \cdot n AONaHal$  при извлечении рубидия из его общих растворов с калием. Исследованиями Г. В. Зиминной, С. Б. Степиной и автора настоящей главы показано [236—239], что при определенной концентрации  $SbHal_3$  в растворе (15% и выше) наблюдается значительная разница в растворимости частично гидролизированных двойных галогенидов сурьмы с калием и рубидием (в случае комплексных хлоридов в пересчете на  $MeCl$  она выражается значениями: 6% RbCl, 21,2% KCl). Это различие положено в основу разработанного метода разделения RbCl и KCl с помощью  $SbCl_3$  в водном растворе [238].

Метод выделения рубидия и отделения от калия принципиально новый, так как двойные галогениды рубидия с сурьмой в этих целях не использовались. Он позволяет перерабатывать рубидий- и калийсодержащие растворы независимо от их предистории, следовательно, может быть использован для переработки первичных (бедных) рубидиевых концентратов, получаемых, например, в качестве побочных продуктов из лепидолита и карналита. Используя этот метод, легко (в один цикл) получить конечные продукты, всегда содержащие не менее 90% RbCl (может быть достигнута чистота и 96—97%, если переосадить промежуточное соединение). Очевидно, что данный метод позволяет получать очень богатые рубидиевые концентраты (практически — технический RbCl) и даже соли реактивной чистоты, которые в дальнейшем можно очистить методами получения соединений особой чистоты, например через анионгалогенааты (см. ниже).

Выводы, сделанные для разделения RbCl и KCl, полностью относятся и к разделению рубидия и калия в виде бромидов. Они действительно и для разделения рубидия и калия через гидролизированные галогенокомплексы висмута. Идея использования  $kMeHal \cdot m ANaHal_3 \cdot n AONaHal$  для получения RbCl или RbBr ясна на рис. 20.

**Ионообменная хроматография.** Получение чистых солей рубидия и цезия в промышленных масштабах принципиально возможно как с помощью классической хроматографии (т. е. чисто адсорбционных процессов), так и ионообменной хроматографии, в которой вместо адсорбентов используют органические и неорганические иониты\*. После исследований В. Кона и Г. Кона, которые для выделения рубидия и цезия из смеси щелочных металлов применили катионит дауэкс-50 (стирольная смола с активной группой —  $SO_3H$ ), было выполнено значительное число работ в этом плане и другими

---

\* Между этими двумя хроматографическими процессами нельзя провести четкой границы, потому что обычные адсорбенты в известной степени действуют так же, как иониты, а на собственно ионный обмен часто накладываются адсорбция и гидролиз [240].



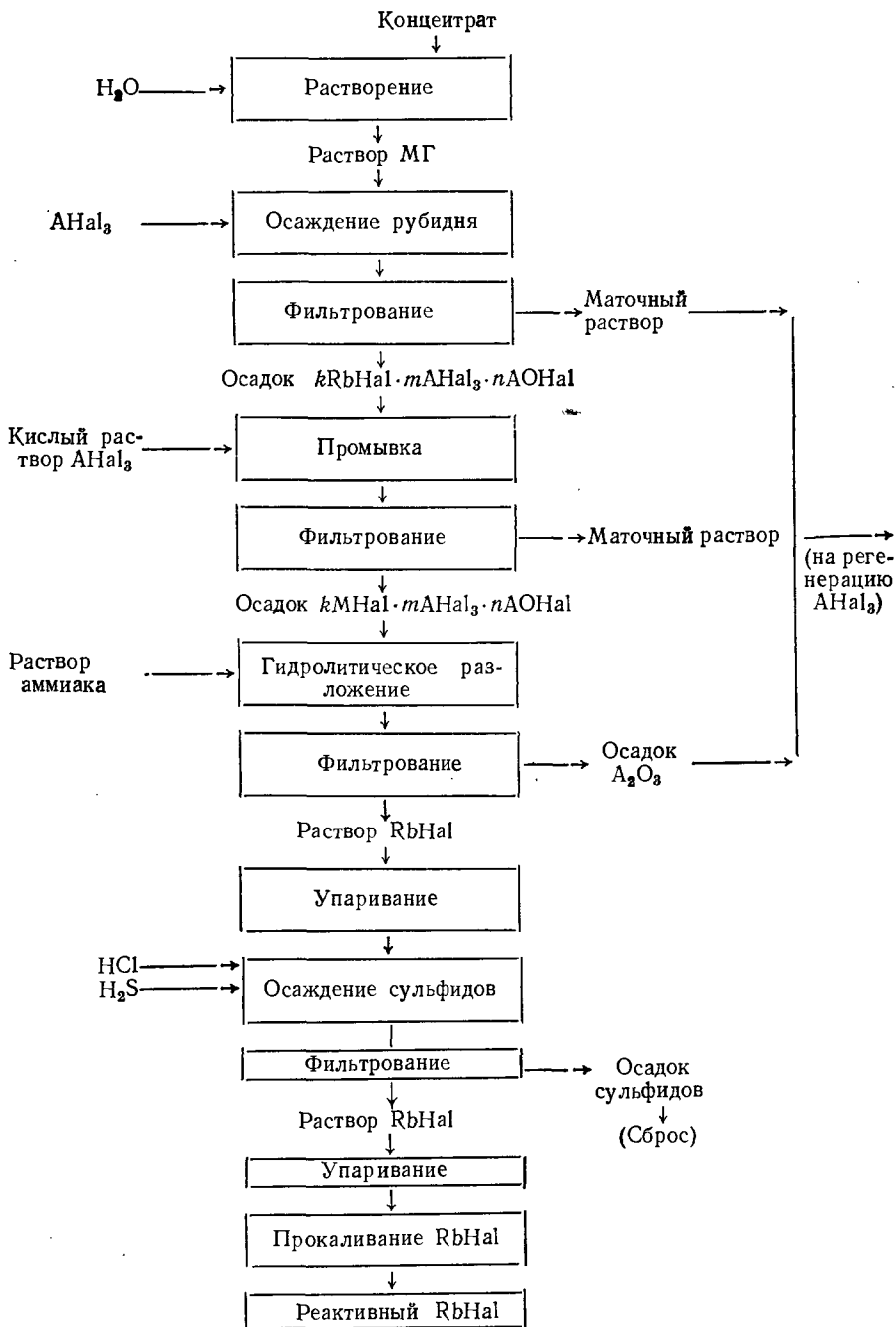


Рис. 20. Принципиальная схема получения хлорида (бромид) рубидия из рубидиевых концентратов

исследователями. Но, как правило, их рекомендации интересны лишь для аналитической химии [10]. Однако в последние годы показано [10], что ионообменная хроматография в форме непрерывного противоточного процесса может рассчитывать на применение в промышленном масштабе. В частности, в Советском Союзе В. И. Горшковым и соавт. разработана технологическая схема разделения рублидия и цезия с использованием отечественного фенолсульфоформальдегидного катионита КУ-1 и получением чистого CsCl [10].

Узкое место в ионообменном разделении близких по свойствам щелочных элементов — получение чистых по калию (менее 0,1%К) солей рублидия в промышленных масштабах. Хотя принципиальная возможность разделения рублидия и калия методом ионообменной (фронтальной) хроматографии показана, тем не менее степень их разделения вследствие наложения краев полос десорбции небольшая [10].

Последнее время усиленно изучается обменная сорбция  $K^+$ ,  $Rb^+$  и  $Cs^+$  на ионитах минерального происхождения, таких, как цеолиты, анальцит; фосфат, молибдат и вольфрамат циркония. В ряде случаев было показано, что калий, рублидий и цезий лучше разделяются на минеральных ионитах, чем на органических. Минеральные иониты благодаря своему регулярному и относительно жесткому каркасу обладают по сравнению со смолами более высокой селективностью к отдельным щелочным металлам, превосходят органические иониты по устойчивости к действию высокой температуры и радиоактивного излучения. К сожалению, минеральные иониты не отличаются достаточной химической стойкостью и часто склонны к пептизации, что, естественно, ограничивает область их применения.

Хроматографическая очистка солей рублидия и цезия при относительной простоте, небольшой трудоемкости и цикличности обладает одним существенным недостатком: в результате нее получают более разбавленные растворы, чем исходные. С разбавлением связаны значительные энергетические затраты на упаривание растворов и потребность в больших производственных емкостях, а все это резко снижает экономический эффект, получаемый от применения смол.

**Э к с т р а к ц и я.** Экстракция  $Cs_2CO_3$  из смеси с  $Rb_2CO_3$  и  $K_2CO_3$  этанолом — один из самых ранних способов получения чистых солей цезия. Впоследствии неоднократно в лабораторной практике отделяли  $RbCl$  и  $CsCl$  от большого избытка  $NaCl$  и  $KCl$  с помощью растворов  $HCl$  в этаноле (система твердая фаза — жидкость). Экстракция в системе твердая фаза — жидкость заключается либо в обработке твердой смеси солей щелочных металлов соответствующим растворителем (35%-ная соляная кислота; спирто-кислотный раствор; жидкий сернистый ангидрид; 5%-ный раствор  $(NH_4)_2SO_4$  в этаноле и др.) в аппаратах типа Сокслета или перколяторах, либо путем осаждения из водных растворов малорастворимых солей щелочных металлов такими реагентами, как этанол, 35%-ная соляная кислота и их растворы (табл. 17) [10].

Однако экстракция в системе твердая фаза — жидкость малоэффективна. Наибольшей эффективности (высокая избирательность и чистота разделения, возможность оформления непрерывного процесса с применением автоматизации и телеуправления) экстракции ру-

Растворимость хлоридов натрия, калия, рубидия и цезия в соляной кислоте и спирто-кислотной смеси при 20°

Растворители	Растворимость, г/100 л раствора			
	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
Соляная кислота (пл. 1,19 г/см <sup>3</sup> ) . . . . .	0,134	1,34	18,85	79,5
Раствор 1 объема соляной кислоты (пл. 1,19 г/см <sup>3</sup> ) в 5 объемах 97—98%-ного этанолa, насыщенного хлористым водородом . . .	0,0058	0,00119	0,0713	0,60
Раствор 1 объема соляной кислоты (пл. 1,19 г/см <sup>3</sup> ) в 2 объемах 96%-ного этанолa	—	0,070 (21°)	0,37 (21°)	1,03 (25°)

бидия и цезия из технических водных растворов можно достичь только в системе жидкость — жидкость. Экстракция рубидия и цезия в такой системе имеет некоторые особенности, определяемые тем, что щелочные металлы обладают большой способностью к образованию хорошо диссоциирующих в водных растворах ионных соединений. На перевод гидратированного иона щелочного металла из водного раствора в органический растворитель необходимо затратить энергию, равную по крайней мере сумме энергии гидратации иона, ориентации и поляризации растворителя. Компенсация этих видов энергии энергией комплексообразования и сольватации иона может привести к тому, что образовавшийся гидрофобный комплекс нарушит структуру воды и перейдет в органическую фазу [241]. Учитывая, что энергия сольватации значительно меньше энергии гидратации, а способность щелочных металлов к образованию комплексных соединений с органическими лигандами довольно ограничена, не следует удивляться тому, что экстракционное разделение калия, рубидия и цезия в системе жидкость — жидкость изучено слабо. В настоящее время наметились следующие пути экстракционного выделения, разделения и очистки солей рубидия и цезия.

Первый путь основан на связывании ионов рубидия и цезия в нейтральные, крупные, гидрофобные молекулы с небольшой степенью ионизации (дипикриламины, полииодиодаты, тетраиодвисмутаты, тетрафенилбораты, гексафторофосфаты и другие соединения, легко извлекаемые полярными органическими растворителями из водной фазы). Этот путь уже нашел промышленное применение при извлечении рубидия и цезия из радиоактивных растворов (см. выше). Основным его недостаток: с увеличением кислотности и концентрации щелочных металлов в водном растворе меньше извлекается рубидия и цезия.

Второй путь экстракционного разделения калия, рубидия и цезия может быть основан на уменьшении теплоты гидратации анионов путем

введения в них различных гидрофобных групп при сохранении  $\Delta H_{MeA}$  постоянной\* [242]. Например, в солях щелочных металлов и предельных одноосновных кислот жирного ряда ( $\Delta H_{MeA} = \text{const}$ ) теплота гидратации убывает от ацетатов к бутиратам по мере удлинения углеводородной цепи в радикале R (введение гидрофобных групп —  $\text{CH}_2$ —); одновременно увеличивается коэффициент распределения калия и рубидия [243], причем  $D_{Rb}$  возрастает в большей степени, чем  $D_K$ . В отличие от экстракции соединений с небольшой степенью ионизации в данном случае коэффициент распределения увеличивается с увеличением концентрации соли в водной фазе [243]. Исследований, посвященных изучению этого вида экстракционного разделения K, Rb и Cs, выполнено еще мало.

Третий путь экстракционной очистки соединений рубидия и цезия предполагает использование сильноосновных растворителей, из-за значительной донорной способности которых растворитель присоединяется к катиону соли; образуются устойчивые экстрагируемые соединения щелочных металлов [241]. Основность таких органических растворителей определяется функциональными группами типа  $P \rightarrow O$ , полуполярные связи которых и стерическая доступность атома-донора электронов (O, N, S) обеспечивают высокую способность сольватировать, а значит, и экстрагировать щелочные металлы.

Получение солей рубидия и цезия особой чистоты. Технология соединений рубидия и цезия располагает достаточным числом методов, позволяющих выделять рубидий и цезий из растворов и получать их технические и реактивные соли. Сочетая различные методы или повторяя их многократно, можно получать и химически чистые соединения. Значительно сложнее обстоит дело с получением особо чистых солей. До сих пор для этого наиболее часто применяли осаждение труднорастворимых солей и фракционированную кристаллизацию из водных и неводных растворов [244]. Примеси из растворов могут попасть в твердую фазу либо вместе с жидкой фазой, захваченной кристаллами, либо вследствие поверхностной адсорбции, либо в результате образования твердых растворов [10, 245, 246].

По имеющимся данным, примеси попадают в твердую фазу при кристаллизации в меньшей степени в тех случаях, когда кристаллизующееся соединение обладает большой молекулярной массой, слабыми химическими связями, большим по размерам анионом. К числу таких соединений относятся анионгалогенааты  $\text{An}\Gamma$  [140].

Особые химические и физические свойства  $\text{An}\Gamma$  были по достоинству оценены уже первыми исследователями этого интересного класса комплексных соединений. Так, сначала Г. Уэллс, а затем Э. Арчибалд предложили применять кристаллизацию дихлоридаатов рубидия и цезия для получения их особо чистых хлоридов\*\*.

\*  $\Delta H_{MeA}$  — изменение энтальпии при переносе из газообразной фазы в органический растворитель.

\*\* Много лет спустя метод кристаллизации  $\text{Me}[\text{I}(\text{Cl})_2]$  был усовершенствован [234].

В настоящее время используют для получения особо чистых солей  $\text{RbCl}$  и  $\text{CsCl}$  — осаждение  $\text{MeI}(\text{Cl})_2$ ,  $\text{MeI}(\text{BrCl})$  и  $\text{MeI}(\text{Cl})_4$ ;  $\text{RbBr}$  и  $\text{CsBr}$  —  $\text{MeI}(\text{Br}(\text{Br})_2)$ ;  $\text{CsBr}$  —  $\text{CsI}(\text{IBr})$ ;  $\text{RbI}$  —  $\text{RbI}(\text{I}_2)$ . Рассмотрим кратко получение некоторых особо чистых солей рубидия и цезия на примере использования лишь трех типов анионгалогенаатов. В этом смысле большое значение имеет учет особенностей поведения таких АНГ, которые не образуют солей с калием или образуют такие соли, которые сильно различаются по растворимости в воде и константам нестойкости. Как известно, для щелочных элементов характерен следующий ряд устойчивости АНГ:  $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} \gg (\text{Na}, \text{Li})$ .

Чтобы получить особо чистые соединения рубидия, надо преодолеть наибольшую трудность — удалить из них микропримеси калия. Любопытно, что в отличие от соединений типа  $\text{MeI}(\text{Cl})_2$  и  $\text{MeI}(\text{Br})_2$  для остальных четырех известных типов гетеротриполигалогенаатов щелочных элементов —  $\text{MeI}(\text{Br}(\text{Cl})_2)$ ,  $\text{MeI}(\text{Br}(\text{BrCl}))$ ,  $\text{MeI}(\text{IBr})$  и  $\text{MeI}(\text{I}(\text{BrCl}))$  — соединения калия никому получить не удалось. Это, видимо, связано с сильной контрполяризацией со стороны иона  $\text{K}^+$ , разрушающей комплексные гетерогалогенаатные ионы\* [143]. Данное обстоятельство благоприятно для разработки метода очистки соединений рубидия от калия.

Как было показано нами совместно с Б. Д. Степиным [10, 250, 252], целесообразнее всего использовать хлорбромидоат рубидия  $\text{RbI}(\text{BrCl})$  — наиболее устойчивый из тех АНГ, для которых аналоги калия не известны. Рекомендовано дважды переводить  $\text{RbCl}$  в  $\text{RbI}(\text{BrCl})$  на основе реакции между концентрированным раствором  $\text{RbCl}$  и  $\text{IBr}$  при нагревании — сначала в водном растворе, затем в 0,5 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  — с промежуточным прокаливанием соединения при  $400^\circ$ . Способ позволяет получать из технического  $\text{RbCl}$  (2—5% К) особо чистый  $\text{RbCl}$  всего с 0,0002—0,0003% К, Na и Li [141, 252].

Ни один из рекомендованных до настоящего времени методов очистки от микропримесей калия не обеспечивал получения препаратов рубидия столь высокой чистоты. Наряду с высокой эффективностью\*\* очистка солей рубидия через  $\text{RbI}(\text{BrCl})$  характеризуется простотой и экономичностью. В присутствии цезия им обогащается осадок  $\text{RbI}(\text{BrCl})$  вследствие меньшей растворимости и большей устойчивости  $\text{CsI}(\text{BrCl})$ . Чтобы удалить примесь цезия, при кристаллизации  $\text{RbI}(\text{BrCl})$  первые фракции кристаллов (~5% от массы всего осадка, полученного на данной стадии) выводят из цикла. После растворения осадка в минимальном количестве воды при  $80$ — $90^\circ$  и охлаждения до  $0$ — $20^\circ$  можно получить почти чистые кристаллы  $\text{CsI}(\text{BrCl})$ , а маточный раствор направить на стадию растворения технического  $\text{RbCl}$  или рубидиево-цезиевого концентрата [10].

Разрабатывая метод удаления микропримеси цезия из солей рубидия, использовали то обстоятельство, что растворимость  $\text{CsI}(\text{I}_2)$  приблизительно в 300 раз меньше, чем  $\text{RbI}(\text{I}_2)$ . Изоморфизм этих

\* Очевидно, по тем же причинам не удалось выделить из раствора  $\text{RbI}(\text{IBr})$ .

\*\* Кратность очистки  $\text{RbCl}$  от примесей К, Na и Li при кристаллизации  $\text{RbI}(\text{BrCl})$  в среднем 30—50.

двух соединений вызывает значительное обогащение кристаллов  $RbI(I_2)$  примесью цезия. Это означает, что можно удалить микропримесь Cs из раствора  $RbI$  осаждением цезия при частичном выделении рубидия в виде  $RbI(I_2)$ . Последний, таким образом, выполняет роль носителя для выделения из раствора микроколичеств цезия. Установлено [247, 249], что наибольшая кратность очистки (10—20) за одно осаждение достигается при значительном исходном содержании примеси цезия (до 5%), а при меньшем содержании ( $\sim 0,1\%$ ) снижается. В то же время кратность очистки мало зависит от количества выпадающего в осадок  $RbI(I_2)$ . Лучших результатов можно добиться не однократным осаждением большого количества  $RbI(I_2)$ , а последовательным осаждением из одного и того же раствора малых порций его.

Сущность рекомендованного метода очистки солей рубидия от микропримеси цезия состоит в следующем [247—249]. В водном растворе  $RbI$ , нагретом до  $60\text{--}80^\circ$ , растворяют мелкорастертый иод из расчета выделения  $\sim 10\%$  растворенного  $RbI$  (соотношение масс  $RbI:H_2O:I_2 = 5:5:1$ ) в виде первой фракции загрязненного цезием  $RbI(I_2)$ . Смесь перемешивают до полного растворения иода. Из полученного раствора кристаллизуют  $RbI(I_2)$ , интенсивно перемешивая раствор и охлаждая льдом до  $5^\circ$ . Выпавшие кристаллы отфильтровывают. Осаждают вторую фракцию  $RbI(I_2)$  при той же температуре в расчете на выделение из раствора такого же количества  $RbI$ . Из маточного раствора проводят  $n$  осаджений  $RbI(I_2)$  (обычно 3—4 в зависимости от исходного содержания цезия); получают в общей сложности  $(n + 1)$  фракций загрязненного  $RbI(I_2)$ . Последний маточный раствор упаривают при  $120\text{--}130^\circ$  досуха. Сухой остаток прокаливают сначала при  $150^\circ$  для удаления основной массы иода, затем при  $300\text{--}350^\circ$  для его полного удаления. Иодид рубидия, получаемый после прокаливания, содержит  $0,01\%$  цезия (исходное его содержание в  $RbI$  от  $0,25$  до  $2,5\%$ ). Выход очищенного рубидия в прямом цикле  $55\%$ , остальные  $45\%$  содержатся в обогащенном цезием осадке, выделенном при  $(n + 1)$ -кратном осаждении  $RbI(I_2)$  в процессе очистки. Осадок загрязненного  $RbI(I_2)$  после предварительного прокаливания до  $RbI$  возвращают в головную стадию процесса очистки, что сводит потери  $RbI$  к минимуму\* [247—249]. Понятно, что очищать можно и другие, помимо  $RbI$ , соли рубидия после перевода их в  $RbI$ , например, через гидроксалат — карбонат.

Разработка методов получения особо чистых соединений цезия ранее лимитировалась отсутствием надежного способа удаления микропримеси рубидия. В настоящее время имеется способ [147], основанный на осаждении из водно-спиртового раствора бромодиодаата цезия  $Cs[I(IBr)]$  — единственного соединения с анионом  $[I(IBr)]^-$ , известного для щелочных элементов. Это имеет первостепенное значение для выделения цезия из смеси солей\*\*. Сущность способа [141, 143, 147]

\* Иод, удаляемый при прокаливании, может быть уловлен по одному из известных методов.

\*\* Все остальные типы гетеротриполигалогенаатов известны как для рубидия, так и для цезия.

заключается в следующем. К нагретому до 70—80° водно-спиртовому раствору CsBr\*, содержащему воду, спирт и CsBr в весовом соотношении 2 : 1 : 2, добавляют 1,2 вес. ч. измельченного иода. Раствор, интенсивно перемешивая, охлаждают льдом до 5°. Выпавшие при охлаждении (начало выделения кристаллов + 20°) кристаллы CsI(IBr) отсасывают и прокаливают. Во избежание сплавления прокаливают в две стадии: при 150° — для удаления основной части иода, затем при 400° — для окончательного его удаления. Полученный после прокаливания CsBr повторно подвергают аналогичной обработке. Бромид цезия после второго осаждения содержит 99,95% основного вещества, не более 0,02% Rb, не более 0,005% K, 0,002% Na и 0,002% Li (в исходном бромиде цезия 5% Rb и до 1,5% других щелочных элементов).

В настоящее время разработана принципиальная схема очистки CsBr от примеси рубидия и других щелочных металлов через CsI(IBr). Схема позволяет из технического CsBr (90—95% основного вещества) получать особо чистый CsBr с содержанием менее 0,0003—0,0005% рубидия; выход 60—65% за одно осаждение и 90—95% за одну серию осаждений [146]. Использование маточных растворов сводит к минимуму потери CsBr, а иод может быть регенерирован. Все это позволяет при необходимости организовать получение особо чистых солей цезия из технического продукта по цене, не превышающей более чем на 10% его стоимость. Высокая кратность очистки (10—20) и селективность извлечения CsBr из смеси с другими щелочными элементами дают методу решающие преимущества перед другими, использующими комплексные соединения в процессах кристаллизации-осаждения.

Новые методы получения особо чистых галогенидов рубидия и цезия позволяют рекомендовать комплексные схемы использования АНГ. Одна из них представлена на рис. 21. Она состоит из уже знакомых читателю составных частей, каждая из которых не нуждается в пояснении. Укажем только, что здесь переход от RbCl к RbI осуществляется через  $RbH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O^{**}$ .

Рассмотренные примеры использования АНГ щелочных элементов показывают, что координационные соединения с успехом могут быть применены для эффективной очистки и получения особо чистых соединений рубидия и цезия. Они обеспечивают глубокую очистку рубидия и цезия потому, что позволяют реализовать в технологическом процессе системы с минимальным коэффициентом сокращения удаляемых примесей. Эти достоинства АНГ в физико-химическом отношении неоспоримы. Но успех глубокой очистки любых веществ зависит и от решения ряда чисто технологических и инженерных задач. Иначе говоря, встают вопросы, связанные с созданием устойчивой аппаратуры для работы с АНГ; необходима и общая оценка их технологичности. Известно, что галогены и межгалогены (ICl, IBr и др.),

\* Бромид цезия, необходимый для осаждения CsI(IBr), может быть получен из любой соли цезия через гидрооксалат — карбонат.

\*\* Этот переход способствует попутной очистке от ряда примесей, прежде всего от щелочноземельных металлов.

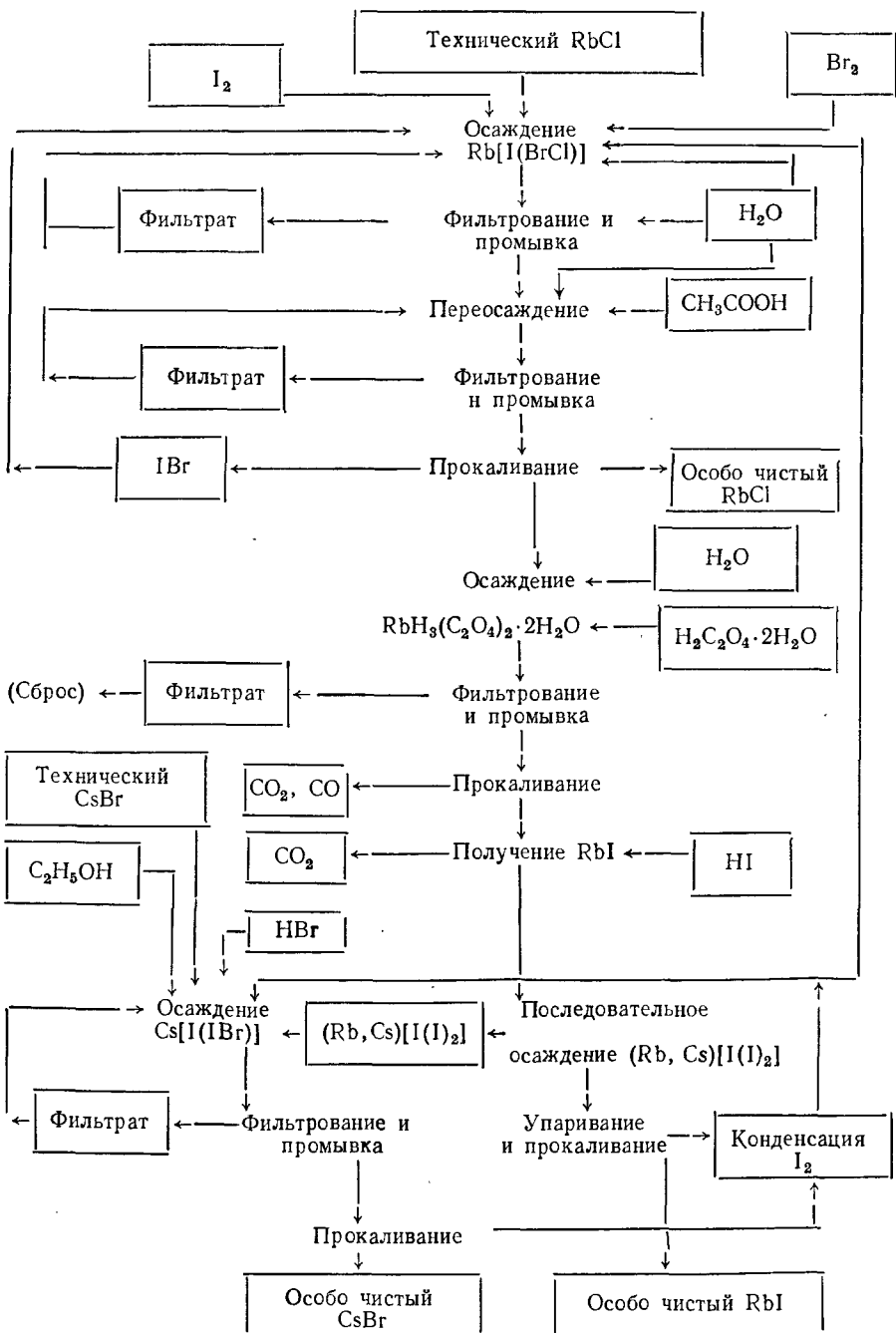


Рис. 21. Принципиальная комплексная схема получения некоторых особо чистых галогенидов рубидия и цезия



необходимые для получения АиГ, являются сильными окислителями. Их высокая химическая активность при температурах термического разложения АиГ увеличивается, равно как и реакционная способность самих АиГ. Все это усложняет выбор конструкционных материалов, в качестве которых можно использовать графит и немногие металлы. Но накопленный опыт показывает\*, что для изготовления аппаратуры можно использовать и другие неорганические материалы, а для получения особо чистых солей — органические материалы (фторопласт). Более того, разработаны принципы конструирования аппаратуры для работы с АиГ рублидия и цезия, создан оригинальный тип реактора из фторопласта-4, в котором можно последовательно осаждать, фильтровать и прокалывать АиГ [10].

Технологические же достоинства АиГ исключительно высоки: АиГ легко и просто синтезируются, выделяясь из растворов в виде хорошо фильтрующихся кристаллических осадков, характеризуются высокими температурными коэффициентами растворимости и высокой (в среднем 10—30) кратностью очистки. Применение АиГ как промежуточных технологических продуктов полностью исключает дополнительные операции по очистке, так как нелетучие ионы в процесс не вводятся, перевод АиГ в очищенные соединения (простые галогениды) достигается термическим разложением при невысокой температуре и полной регенерации галогенов и межгалогенов. Все это и определяет выбор АиГ и эффективность их использования для получения наиболее чистых соединений рублидия и цезия. Этим же объясняется то обстоятельство, что АиГ широко применяются в лабораторной практике и твердо прокладывают себе путь в технологию. Выше можно найти немало примеров, подтверждающих высказанную мысль.

Применение АиГ дает основания считать, что решение одной из труднейших задач в проблеме разделения близких по свойствам редких элементов (получение особо чистых соединений рублидия и цезия) можно считать найденным. Вместе с тем нельзя утверждать, что наиболее изученные к настоящему времени представители АиГ — единственно пригодные и лучшие для получения особо чистых соединений рублидия и цезия. Хотя, если исходить из наших сегодняшних знаний о данном классе соединений, то кажется, что это именно так. Возможности АиГ трудно переоценить и они еще далеко не исчерпаны. Выбором соответствующего их типа можно получить, не прибегая к дополнительным технологическим операциям, любой галогенид рублидия или цезия (кроме фторида) столь высокой степени чистоты, которая каким-либо иным путем пока не достигается.

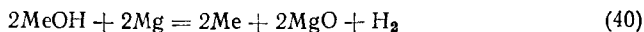
**Получение металлических рублидия и цезия.** При рассмотрении общих вопросов, относящихся к получению металлического лития, были отмечены особенности, характеризующие этот процесс (гл. I). В полной мере они характеризуют и процесс получения металлических рублидия и цезия. Обычно для получения рублидия и цезия применяют

---

\* Следует напомнить, что техника уже преодолела трудности, возникавшие при работе и с более агрессивными веществами — такими межгалогенами, как  $BgF_5$  или  $ClF_3$ .

методы вакуумтермического восстановления. Реже и в меньших масштабах используют методы термического разложения солей. В принципе их можно получать электролизом из расплавов.

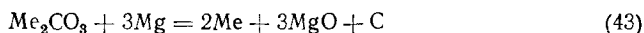
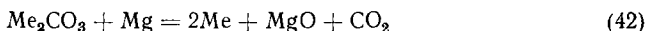
Вакуумтермическое восстановление. Первые систематические исследования процессов металлотермического восстановления рубидия и цезия выполнены еще Н. Н. Бекетовым [253], который показал, что хороших результатов по чистоте получаемых металлов (99,8%) можно достигнуть при восстановлении  $RbOH$  и  $CsOH$  металлическим магнием по реакции



Метод имел большое значение в развитии металлургии рубидия и цезия, однако не дает хорошего извлечения металла\*. Восстановление  $MeOH$  магнием (и алюминием) оказалось к тому же очень сложным ввиду гигроскопичности  $MeOH$ , летучести магния при температуре процесса (800—900°), частичного образования гидридов металлов и бурного протекания реакции [7, 10]. В дальнейшем в качестве исходных веществ для получения рубидия и цезия были опробованы их хлориды, карбонаты, алюминаты, хроматы, дихроматы, а в качестве восстановителей —  $Mg$ ,  $Ca$ ,  $Ba$ ,  $Al$ ,  $Zr$ ,  $Fe$ ,  $Ti$  и некоторые другие восстановители.

Изучение возможности восстановления хлоридов рубидия и цезия такими восстановителями, как  $Na$ ,  $Al$ ,  $Si$ ,  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $Fe$ , выявило ряд трудностей в осуществлении процессов на практике. Натрий достаточно летуч при температуре восстановления и поэтому загрязняет получаемые металлы. Другие перечисленные восстановители образуют легко возгоняющиеся продукты реакции (хлориды), взаимодействующие в конденсаторе с восстановленными металлами и образующие вновь их исходные хлориды. Небольшой выход металлов (50—56%) получен и при восстановлении  $RbCl$  и  $CsCl$  карбидом кальция [7, 10].

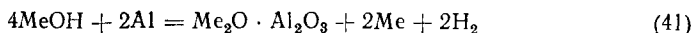
Попытки использовать карбонаты рубидия и цезия в сочетании с восстановителями окончились неудачей. При применении, например, магния (показавшего в этом случае наилучшие результаты) протекают реакции



При высокой температуре восстановления процесс протекает бурно, сопровождаясь воспламенением, а иногда взрывом. При этом выделяющаяся  $CO_2$  окисляет металлы, выход которых (с большим содержанием многих примесей) не превышает 50% [7, 10].

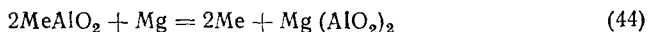
Высокий выход при хорошем качестве металлов получен восстановлением их алюминатов магнием, хроматов и дихроматов — цирконием, хлоридов — кальцием [7, 8, 10].

\* Алюминий при нагревании также восстанавливает  $RbOH$  и  $CsOH$  до металлов. Однако при восстановлении по реакции



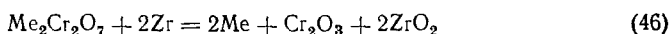
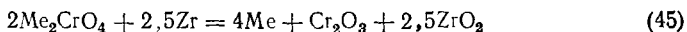
половина металла связывается с алюминием. Выход металла еще меньше (не более 30%) [7].

Целесообразность получения рубидия и цезия восстановлением их алюминатов магнием была показана Н. Н. Бекетовым. В основе процесса лежит реакция [10]



Еще лучше вместо алюминатов применять менее гигроскопичную смесь их с некоторым избытком  $Al_2O_3$  относительно состава  $MeAlO_2$  и восстанавливать ее эквивалентным количеством магния. Таким путем можно получить выход металла, близкий к теоретическому (6—8, 31).

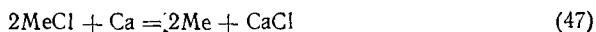
Хроматы и дихроматы рубидия и цезия в процессе восстановления цирконием\* могут обеспечить практически количественный выход металлов [6—8] по реакциям



Восстановление хлоридов рубидия и цезия кальцием — в настоящее время основной процесс получения металлических рубидия и цезия.

Из графической зависимости изобарно-изотермического потенциала реакций восстановления  $RbNaI$  и  $CsNaI$  от температуры (рис. 22)\*\* видно, что получение Rb и Cs при взаимодействии их хлоридов с кальцием и фторидов с магнием и кальцием термодинамически наиболее вероятно вследствие больших отрицательных значений  $\Delta Z_1$ . Поэтому его можно осуществить при относительно низкой температуре. Однако  $MeF$  ввиду их большой гигроскопичности применять неудобно.

Восстановление  $RbCl$  и  $CsCl$ , предложенное Л. Гакшпилем [255], протекает по реакции



Это наиболее простой и быстрый процесс с хорошим извлечением (90—95%) металлов. Особенное значение он имеет для получения цезия. На рис. 23 показана схема наиболее распространенной лабораторной вакуум-термической установки для получения рубидия и цезия. Работы, проведенные в течение ряда лет автором метода и другими исследователями, улучшили первоначальный вариант. Было установлено, что восстановление  $CsCl$  в вакууме (от 1—3 до 0,001 мм рт. ст.) эффективнее проводить при медленном подъеме температуры до 700—800°. Реакция (47), конечно, обратима, но протекает в направлении получения цезия лишь потому, что он в условиях вакуума наиболее

\* В сравнении с другими восстановителями цирконий устойчив на воздухе и реагирует с солями щелочных металлов при относительно низких температурах. Методы, в которых в качестве восстановителя могут применяться Zr, Ti, Hf и другие подобные металлы, особенно удобны для внесения Rb и Cs в разрядные трубки. Трубки имеют практическое значение при получении небольшого количества Rb и Cs непосредственно на производствах, использующих эти металлы [7, 8].

\*\* Графическая зависимость построена [10], исходя из приближенного расчета равновесия по методу Л. П. Владимирова [254]. Принималось, что рубидий и цезий в продуктах реакции находятся в газообразном состоянии.

летучий компонент. Исследования, выполненные в Советском Союзе С. И. Скляренко с сотр. [256], внесли уточнения в кальцийтермический метод Гакшпиля. В результате был установлен оптимальный режим восстановления как  $\text{RbCl}$ , так и  $\text{CsCl}$  и улучшены его параметры. Метод Гакшпиля можно применять и для восстановления других галогенидов, например бромидов. Идея этого метода была применена к получению рубидия из  $\text{RbI}$  и цезия из  $\text{CsF}$ ; однако достигнутое извлечение пока невелико:  $\text{Rb}$  60%,  $\text{Cs}$  70—80% [10].

Большой интерес для металлургии цезия представляют разрабатываемые методы прямого его получения из поллуцита. По одному из методов, предложенному Р. Штауффером [191], цезий можно извлекать прямой возгонкой из поллуцита в процессе нагревания гранулированной смеси его с избытком извести и восстановителя (алюминия, кремния, их сплава и др.) при 1050—1150° и 0,001—0,1 мм рт. ст. По другому методу — Л. Гакшпиля и Ж. Тома [89] — предусматривается нагревание поллуцита при 900° и 760 мм рт. ст. (для удаления воды), а затем при той же температуре в вакууме в смеси с кальцием. Авторы метода достигли весьма высокого извлечения цезия (85%). Однако расход кальция был высок: 3 вес. ч. на 1 вес. ч. поллуцита с содержанием 35%  $\text{Cs}_2\text{O}$ .

При использовании в качестве восстановителя металлического натрия (750—800°, инертная среда) достигнут выход цезия из поллуцита 75—95%; но металл содержал ~10% примеси натрия [10].

Термическое разложение солей. Метод применяется редко и в весьма ограниченных масштабах, но имеет особое значение для получения небольших количеств спектрально чистых, не содержащих газов рубидия и цезия, предназначенных для определения их термодинамических и физических констант [7, 8, 14]. Немногие соли рубидия и цезия (гидриды, азиты, ферроцианиды) разлагаются при нагревании в вакууме, выделяя металл [7, 8]. Лучшие результаты дает медленное\* разложение азидов рубидия и цезия при нагревании (390—400\*\*) в вакууме (0,1 мм рт. ст.) в кварцевых сосудах или труб-

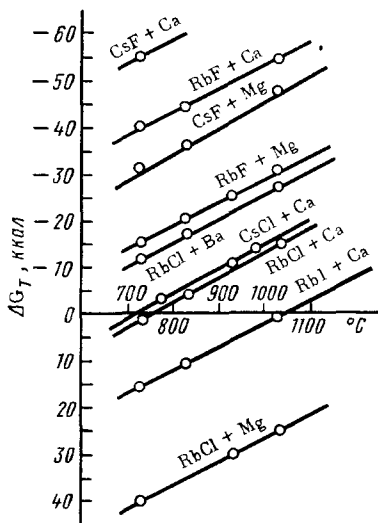


Рис. 22. Графическая зависимость изменения изобарно-изотермического потенциала реакций восстановления галогенидов рубидия и цезия от температуры

\* Диссоциация 6—7 г  $\text{MeN}_3$  протекает 3—6 суток.

\*\* Следует избегать перегрева  $\text{MeN}_3$ , так как увеличивается опасность взрыва и степень возгонки неразложившихся азидов.

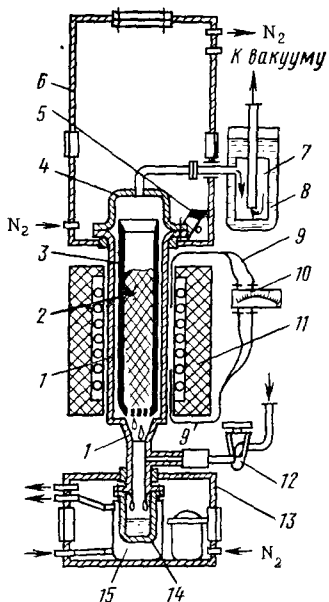
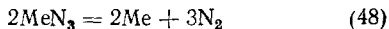


Рис. 23. Схема лабораторной установки для вакуумтермического получения рубидия и цезия:

- 1 — реактор; 2 — шихта; 3 — рабочий патрон; 4 — крышка реактора; 5 — крышка патрона; 6, 13 — сухие камеры из органического стекла; 7 — ловушка; 8 — стакан с охлаждающей смесью; 9 — термодатчики; 10 — гальванометр; 11 — электрическая печь; 12 — стеклянный вакуумный кран; 14 — приемник жидкого металла; 15 — холодильник приемника

ках из стекла «пирекс». Выход по реакции



составляет 60% для Rb и 90% для Cs [7, 8, 10].

Электрохимический метод. Большое отрицательное значение нормальных потенциалов рубидия и цезия ( $-2,99$  и  $-3,02$  В соответственно) исключает возможность получения их электролизом водных растворов. Применение неводных растворов для электролиза пока не дало практических результатов. Расплавленные хлориды дают плохие (для рубидия) или совсем отрицательные (для цезия) результаты\*. Рубидий можно получить электролизом расплавленной RbOH при катодной плотности тока  $0,5 \text{ А/мм}^2$ , однако с небольшим (30%) выходом. Электролиз же CsOH не дает положительных результатов. Для получения цезия лучшим электрохимическим методом остается электролиз расплава смеси с молярным отношением CsCN: Ba(CN)<sub>2</sub> = 4 : 1 [6, 7]. Этим методом он был получен впервые (см. выше).

Электролиз ввиду высокой активности рубидия и цезия требует особой предосторожности и всегда связан со значительной потерей металлов. Он может оказаться весьма полезным для получения сплавов рубидия и цезия с Pb, Sn, Bi, In, Tl, Cd, если эти расплавленные

металлы применять в ваннах в виде жидкого катода. В частности, описано [187] получение свинцово-цезиевого сплава в процессе электролиза расплава CsCl с жидким свинцовым катодом при катодной плотности тока  $0,3 \text{ А/см}^2$ . Поскольку выход по току повышается с понижением температуры расплава, то оказалось, что вместо CsCl эффективнее применять более легкоплавкий CsI. Разумеется, аналогичным путем можно получить и свинцово-рубидиевый сплав. Подобные сплавы могут представлять интерес и как промежуточные материалы для получения из них Rb и Cs в процессе дистилляции в вакууме.

\* Один из недостатков электрохимического получения рубидия и цезия из галогенидов заключается в том, что потенциалы разложения последних высоки (например,  $3,6 \text{ В}$  для CsCl при  $700^\circ$ ), второй недостаток обусловливается низкой температурой плавления металлов и их высокой растворимостью в солевых расплавах (растворимость цезия в CsCl  $7,2\%$  при  $646^\circ$  [257]).

**Рафинирование рубидия и цезия.** Сопоставление различных методов получения рубидия и цезия показывает, что металлотермическое восстановление солей по простоте и экономичности более других удовлетворяет современным требованиям. При тщательном проведении восстановления получаемые рубидий и цезий могут быть свободны от примесей других металлов. Однако рафинирование все же необходимо, и некоторые его этапы повторяют те, которые характерны для процессов очистки лития.

Чтобы удалить механические примеси, жидкие металлы фильтруют через перфорированную железную, молибденовую или **титановую** жесь. Для этой же цели переплавляют металлы под слоем парафинового или вазелинового масла при температуре, несколько превышающей температуру плавления металлов [8, 10]. От кислорода и азота очищают, применяя геттеры, не растворяющиеся в жидких металлах (порошкообразные Ti, Zr, U).

Исключительно большое значение для рафинирования рубидия и цезия имеет вакуумная дистилляция. Среди различного типа установок для вакуумной дистилляции достаточно проста и эффективна установка А. С. Микулинского [258], схема которой представлена на рис. 24. В бункер заливают петролейный эфир и загружают кусочки очищенного с поверхности рубидия или цезия. Затем в бункере создают вакуум  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. После испарения эфира в бункер впускают аргон и поднимают температуру до  $100^\circ$ . По удалении окклюдированных газов металл в затворе расплавляют. Необходимое его количество впускают в камеру испарения; механические примеси при этом остаются на фильтрующем дне бункера\*. Температуру в камере испарения устанавливают  $350\text{--}400^\circ$  [89]. Дистилляцию металлов до конца не доводят; в камере испарения\*\* остается  $\sim 10\%$  металлов, обогащенных примесями. Качество очищаемых металлов зависит от материала, из которого сконструирована дистилляционная установка, и от темпе-

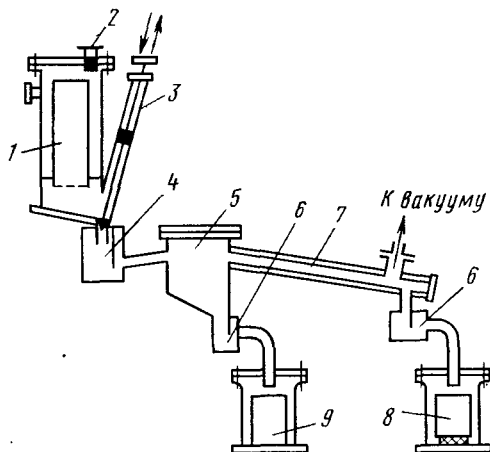


Рис. 24. Схема вакуумного дистиллятора с замораживаемыми затворами:  
1 — бункер; 2 — загрузочный люк; 3 — шток;  
4, 6 — замораживаемые затворы; 5 — камера для испарения; 7 — конденсатор; 8, 9 — приемники

\* Фильтром служит железная, титановая или молибденовая сетка или пористый металлокерамический материал.

\*\* В измененном температурном режиме на описанной установке можно также дистиллировать литий.

ратурного режима ее работы. В случае дистилляции рубидия и цезия конструкционным материалом установки могут быть хромистые (17% Cr) стали [10].

**Правила обращения с рубидием и цезием. Упаковка и хранение.** Подобные правила ничем не отличаются от описанных применительно к литию (гл. I). Рубидий и цезий сохраняют в ампулах из стекла «пирекс» в атмосфере аргона или в стальных баках под слоем обезвоженного масла (вазелинового, парафинового) или нормального декана.

Перед применением металлов масло смывают с их поверхности петролейным эфиром или бензолом, следы которых удаляют испарением в вакууме.

Утилизируют остатки рубидия и цезия, обрабатывая их пентанолом; образовавшиеся алкоголяты разрушают водой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Филянд, Е. И. Семенова. Свойства редких элементов. «Металлургия», 1964.
2. Э. Э. Шпильрайн и др. Теплофизические свойства щелочных металлов. Изд. Стандартов, 1970.
3. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. Изд. АН СССР, 1962.
4. A. Saïor, E. Rollack, V. Bederson. Phys. Rev., 124, 1431 (1961).
5. Г. Б. Бокий. Кристаллохимия. Изд. МГУ, 1960.
6. Ф. М. Перельман. Рубидий и цезий. АН СССР, 1960.
7. В. Е. Плющев, И. В. Шахно. Усп. химии, 26, 944 (1957).
8. В. Е. Плющев. Рубидий и цезий. Основы металлургии. Т. III. Металлургиздат, 1963, с. 381—403.
9. В. Е. Плющев, И. В. Шахно. Хим. наука и промышленность, 1, 534 (1956).
10. В. Е. Плющев, Б. Д. Степин. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. «Химия», 1970.
11. Краткая химическая энциклопедия. Т. II. «Советская энциклопедия», 1963, с. 201—205 («Изотопы»).
12. Г. Сиборг, И. Перльман, Дж. Холлендер. Таблица изотопов. ИЛ, 1956.
13. Э. Андраде, Э. Доббс. Сб. «Литий». ИЛ, 1954, с. 87—105.
14. K. Clusius, H. Stern. Z. angew. Phys., 6, 194 (1954).
15. S. S. Varrett. Acta Cryst., 9, 671 (1956).
16. В. М. Абрамова, Р. Л. Кириллов. Инж.-физ. журнал, 5, 108 (1962).
17. P. Pascal. Nouveau traité de chimie minérale, t. III. Paris, 1957.
18. А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский. Таблицы спектральных линий. Техтеориздат, 1952.
19. А. К. Русанов, Н. В. Ильясова. Атлас пламенных, дуговых и искровых спектров элементов. Госгеолтехиздат, 1958.
20. Н. С. Курнаков. Избранные труды. Т. 2. Изд. АН СССР, 1961.
21. М. Д. Ринк. Сб. «Рубидий». ИЛ, 1959, с. 250—251.
22. В. Бильтц, Ф. Вейбке. Сб. «Рубидий». ИЛ, 1959, с. 247—249.
23. В. Бильтц, Ф. Вейбке, Г. Эггерс. Сб. «Рубидий». ИЛ, 1959, с. 256—262.
24. Н. Н. Журавлев, Г. С. Жданов. Вестник МГУ. Сер. мат. мех. астр., физ., хим. наук, 14, 117 (1959).
25. Б. Д. Степин. Хим. промышленность, № 4, 64 (1959).
26. И. И. Вольнов. Перекиси, надперекиси и озониды щелочных и щелочноземельных металлов. «Наука», 1964.

27. W. K l e m m, N. S c h a r f. *Z. anorg. allg. Chem.*, **303**, 263 (1960).
28. G. B r a u e r. *Z. anorg. allg. chem.*, **255**, 101 (1947).
29. Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, Syst.-N 24, Rubidium, 8 Auflage. Berlin, 1937; Syst.-N 25, Caesium, 8 Auflage. Berlin, 1938.
30. Л. Паулинг. Природа химической связи. Госхимиздат, 1947.
31. О. А. Сонгина. Редкие металлы., «Металлургия», 1964.
32. Г. П. Никольский, З. А. Багдасарьян, И. А. Казарновский, ДАН СССР, **77**, 69 [1951].
33. И. И. Вольнов, В. В. Матвеев. Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1136 (1963).
34. В. М. Бакулина, И. И. Вольнов, В. В. Матвеев, А. М. Зими́на. Ж., структ. химии, **7**, 851 (1966).
35. Г. М. Унжаков. ДАН СССР, **90**, 63 (1953).
36. Н. А. Решетников, Е. В. Барановская. ЖНХ, **10**, 183 (1965).
37. Ж. Тома. Сб. «Цезий». ИЛ, 1956, с. 10—39.
38. A. Seidel. Solubilities of Inorganic and Metalorganic Compounds. V. 1 New-York, 1940.
39. В. Е. Плющев, Н. Ф. Марковская. ЖОХ, **24**, 1302 (1954).
40. Л. А. Хрипин. ЖНХ, **5**, 180 (1960).
41. H. F. F i s c h m e i s t e r. *Monatsh.*, **93**, 420 (1962).
42. В. Е. Плющев, Р. Г. Самусева, И. Ф. Полегаев. ЖНХ, **7**, 860 (1962).
43. В. И. Спицын, М. А. Мееров. ЖОХ, **22**, 901, 905, 1071, 2079 (1952).
44. В. И. Спицын, В. И. Шостаков. ЖОХ, **19**, 1801 (1949); **22**, 1063 (1952).
45. М. Делепи. Сб. «Цезий». ИЛ, 1956, с. 48—79.
46. Л. А. Хрипин, И. Н. Лепешков. ЖНХ, **5**, 481 (1960).
47. В. Г. Шевчук. ЖНХ, **7**, 2463 (1962); **8**, 1964 (1963).
48. A. S u e t i p a. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 102 (1954).
49. А. Бенрат. Сб. «Рубидий». ИЛ, 1959, с. 194—197, 201—203.
50. В. Г. Шевчук, Л. Л. Кость. ЖНХ, **9**, 432 (1964).
51. C. M a l a r d. *Bull. Soc. chim. France*, 2296 (1961).
52. N. D e m a s s i e u x, C. M a l a r d. *Compt. rend.*, **245**, 1429, 1544 (1957).
53. Б. Д. Степин, В. Е. Плющев. ЖНХ, **6**, 462 (1961).
54. В. Е. Плющев, И. Б. Маркина, Л. П. Шкловер. ДАН СССР, **108**, 645 (1956).
55. S. G o r d o n, C. S a m p b e l l. *Analyt. Chem.*, **27**, 1102 (1955).
56. А. Н. Крестовников, Л. П. Владимиров, Б. С. Гуляницкий, А. Я. Фишер. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. Металлургияиздат, 1963.
57. D. M o r r i s. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **6**, 295 (1958).
58. H. F e l l i n g e r - F e r d d e g g. *Tschermaks mineralog. und petrograph. Mitt.*, (3), **3**, 37 (1952).
59. И. Д. Соколова, Е. Л. Кривовязов, Н. К. Воскресенская. ЖНХ, **8**, 2625 (1963).
60. D. C o g b r i d g e. *Acta Cryst.*, **8**, 520 (1955) **9**, 308 (1956).
61. A. R e i s m a n. *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 35 58 (1958); *Analyt. Chem.*, **32**, 1566 (1960).
62. A. R e i s m a n, F. H o l t z b e r g. *J. Phys. Chem.*, **64**, 748 (1960).
63. L. C a r b o n e l. *Compt. rend.*, **258**, 2074 (1964).
64. L. C a r b o n e l, A. R o l l e t. *Compt. rend.*, **256**, 2178 (1963).
65. Б. С. Дзяткевич, Т. А. Добрынина. Химия перекисных соединений. Изд. АН СССР, 1963.
66. М. М. Сенявин, А. И. Вулих. Сборник научно-технической информации ИРЕА, вып. 4, 57 (1967).
67. А. И. Вулих, М. М. Сенявин, Ю. Б. Кароли, Б. И. Короткевич, Л. Г. Сидорова, Н. К. Галкина. Авт. свид. СССР 128 454 (1959); бюлл. изобрет. № 10 (1960).
68. А. Н. Киргинцев, Н. И. Кашина, А. И. Вулих, Б. И. Короткевич. ЖНХ, **10**, 1225 (1965).
69. L. S a v a l l a g o. *Gazz. chim. ital.*, **71**, 63 (1941).
70. L. A. P r i n c e, E. R. J o h n s o n. *J. Phys. Chem.*, **69**, 359, 377 (1965).



71. H. H. Willard, G. F. Smith. *J. Amer. Chem. Soc.*, **45**, 286, 293 (1923).
72. J. Beintema. *Z. Kryst.*, **97**, 302 (1937).
73. H. W. Smith, M. J. Colby. *Z. Kryst.*, **103**, 90 (1940).
74. И. Н. Беляев, Н. Н. Чикова. *ЖНХ*, **9**, 2754 (1964).
75. Р. Г. Самусева, В. Е. Плющев, И. Ф. Полетаев. *ЖНХ*, **8**, 167 (1963).
76. И. В. Шахно, В. Е. Плющев, Е. М. Авжиева. *ЖНХ*, **10**, 552, 1237 (1965).
77. U. Klement, G. Schwab, *Z. Krist.*, **114**, 170 (1960).
78. Р. Г. Самусева, И. Ф. Полетаев, В. Е. Плющев, *ЖНХ*, **7**, 1146 (1962).
79. С. М. Архипов, П. Д. Комиссарова, Н. А. Друзь. *ЖНХ*, **9**, 498 (1964).
80. И. В. Шахно, В. Е. Плющев. *Хим. наука и промышленность*, **4**, 685 (1959).
81. M. Crespi, E. Moles. *Anales Real Soc. espan. fis. quim.*, **20**, 555 (1922).
82. E. R. Saley, W. H. Deeb. *Anal. Chem.*, **33**, 309 (1961).
83. P. J. Herley, E. G. Prout. *J. Phys. Chem.*, **64**, 675 (1960); **66**, 961 (1962).
84. И. Друце. Рений. *ИЛ*, 1961.
85. E. Moles, M. Crespi. *Z. Phys. Chem.*, **100**, 337 (1922).
86. W. T. Smith, S. H. Long. *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 354 (1948).
87. J. Noddack, W. Noddack. *Angew. Chem.*, **44**, 215 (1931).
88. А. Суетúна. Сб. «Рубидий». *ИЛ*, 1959, с. 335—338.
89. Л. Гахшиль, Ж. Тома. Сб. «Цезий». *ИЛ*, 1956, с. 7—9.
90. Р. Г. Самусева, В. Е. Плющев. *ЖНХ*, **6**, 2139 (1961); **9**, 2179, 2433, 2436 (1964); **10**, 1270 (1965).
91. A. S. Dworkin, M. A. Bredig. *J. Phys. Chem.*, **64**, 269 (1960).
92. Д. Моррис. Сб. «Рубидий». *ИЛ*, 1959, с. 57—59.
93. Е. П. Дергунов. *ДАН СССР*, **58**, 1369 (1947); **60**, 1185 (1948).
94. В. Тредвелл, В. Вернер. Сб. «Цезий». *ИЛ*, 1956, с. 88—95.
95. В. И. Спицын, В. И. Шостак, М. А. Мееров. *ЖОХ*, **22**, 758 (1952).
96. В. Е. Плющев, В. Б. Тулинова, Г. П. Кузнецова, С. С. Коровин, Н. С. Шипетина. *ЖНХ*, **2**, 2654 (1957).
97. В. Е. Плющев, И. В. Шахно, Л. Н. Комиссарова, Г. В. Надеждина. *Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова*, вып. 7, 43 (1958); *Научные доклады высшей школы. Химия и хим. технология*, № 2, 279 (1958).
98. В. Е. Плющев, Г. П. Кузнецова. *Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова*, вып. 6, 1 (1956).
99. Р. Г. Самусева, Р. С. Егорова, В. Е. Плющев. *ЖНХ*, **7**, 1666 (1962).
100. И. В. Власова, Г. В. Зимина, С. Б. Степина, О. П. Молчанова, В. Е. Плющев. *ЖНХ*, **9**, 2040 (1964).
101. Р. Г. Самусева, В. Е. Плющев, Р. С. Егорова. *ЖНХ*, **7**, 1415 (1962).
102. Г. В. Зимина, Н. И. Калоев, С. Б. Степина, В. Е. Плющев. *ЖНХ*, **13**, 291 (1968).
103. Ф. Фехер, К. Наусед. Сб. «Рубидий». *ИЛ*, 1959, с. 263—268.
104. V. L. Evans. *Proc. Roy. Soc.*, **A246**, 199 (1958).
105. R. Jiza. *Angew. Chem.*, **76**, 290 (1964).
106. R. Diebold, A. Herold. *Compt. rend.*, **252**, 1328 (1961); *Bull. Soc. chim. France*, 578 (1963).
107. R. Schöfer, W. Klement. *Z. anorg. allg. chem.*, **312**, 214 (1961).
108. Э. Гохманн. Сб. «Рубидий». *ИЛ*, 1959, с. 156—164.
109. Д. Херд. Введение в химию гидридов. *ИЛ*, 1955.
110. А. Герольд. Сб. «Рубидий». *ИЛ*, 1959, с. 77—99.
111. В. Ханслей. Пат. США 3 372 670, 2 372 671 (1945), сб. «Рубидий». *ИЛ*, 1959, с. 271—274.
112. А. А. Гринберг, К. Б. Яцимирский. *Изв. АН СССР, ОХН*, № 2, 211 (1952).

113. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев. Константы нестойкости комплексных соединений. Изд. АН СССР, 1959.
114. Н. В. Белов. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 18, 112 (1945).
115. C. Grownе, R. Craig, N. Davidson. J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1946 (1951).
116. I. D. Grown. Canad. J. Chem., **42**, 2758 (1964).
117. В. Е. Плющев. Сб. «Редкие щелочные элементы». Изд. Пермского политехн. ин-та, 1969, с. 302—318.
118. А. Фергари, Л. Савалса. Gazz. chim. ital., **81**, 982 (1951).
119. И. М. Коренман, Ф. Р. Шеянова, Т. Н. Вишневская, Б. И. Братанов. ЖНХ, **3**, 1189 (1958).
120. М. Иснбаси, Т. Хара. Сб. «Цезий». ИЛ, 1963, с. 183—188.
121. Г. Б. Сейфер. ЖНХ, **7**, 1242 (1962).
122. И. В. Тананаев, Е. С. Джапаридзе. Изв. АН СССР, сер. хим., № 2, 539 (1938).
123. И. В. Тананаев. ЖАХ, **3**, 276 (1948).
124. И. В. Тананаев, Г. Б. Сейфер. ЖНХ, **1**, 53, 64, 2017 (1956); **2**, 600 (1957).
125. И. В. Тананаев, Г. Б. Сейфер, М. А. Глушкова. ЖНХ, **2**, 268 (1957).
126. И. В. Тананаев. Изв. АН СССР, ОХН, № 12, 1421 (1957).
127. И. В. Тананаев, Т. В. Дарчиашвили. ЖНХ, **5**, 80 (1960).
128. И. В. Тананаев, Г. Б. Сейфер, Ю. Я. Харитонов, В. Г. Кузнецов, А. П. Корольков. Химия ферроцианидов. «Наука», 1971.
129. Г. В. Зими́на, С. Б. Степина, О. П. Молчанова, В. Е. Плющев. ЖНХ, **11**, 859 (1966).
130. Г. В. Зими́на, В. Е. Плющев, С. Б. Степина. ДАН СССР, **163**, 887 (1965).
131. В. Е. Плющев, С. Б. Степина, Г. В. Зими́на, В. Г. Жильяков. Изв. вузов СССР, Цветная металлургия, № 4, 112 (1964).
132. П. Бендер. Сб. «Цезий». ИЛ, 1956, с. 40—42.
133. П. Бендер, Р. Бунде. Сб. «Цезий». ИЛ, 1956, с. 43—44.
134. В. Е. Плющев, Б. Г. Коршунов. ЖАХ, **10**, 119 (1955).
135. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. «Химия», 1966.
136. Е. А. Никитина. Гетерополисоєдинєния. Госхимиздат, 1962.
137. Г. А. Меерсон, А. Н. Зеликман. Металлургия редких металлов. Металлургиздат, 1955.
138. Е. А. Никитина, А. Г. Коган. ЖОХ, **11**, 877 (1941); ДАН СССР, **30**, 507 (1941).
139. W. Geilmanп, W. Gebaиr. Z. anal. Chem., **142**, 241 (1954).
140. Б. Д. Степин, В. Е. Плющев, А. А. Факеев. Усп. химии, **34**, 1881 (1965).
141. Б. Д. Степин, В. Е. Плющев, С. Б. Степина, Л. И. Лепешкова. Труды ИРЕА, вып. 26, 141 (1964).
142. Я. А. Фиалков. Межгалоидные соединения. Изд. АН УССР, 1958.
143. В. Е. Плющев, С. Б. Степина, Б. Д. Степин, Л. И. Лепешкова. ДАН СССР, **143**, 1364 (1962).
144. В. И. Сафонова, Г. П. Кузнецова, Б. Д. Степин. ЖНХ, **10**, 2351 (1965); **11**, 436 (1966).
145. П. Бендер, Р. Стрелю. Сб. «Рубидий». ИЛ, 1959, с. 179—181.
146. Л. И. Лепешкова, С. Б. Степина, В. Е. Плющев. Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, **7**, 875 (1964).
147. С. Б. Степина, Б. Д. Степин, Л. И. Лепешкова, В. Е. Плющев. Авт. свид. СССР 138 927 (1961); бюлл. изобрет. № 12 (1961).
148. В. Е. Плющев. Сб. «Цезий». ИЛ, 1963, с. 9—19.
149. Л. Сандерсон. Сб. «Цезий». ИЛ, 1963, с. 29—32.
150. Б. И. Коган, В. А. Названова, Н. А. Солодов. Рубидий и цезий. «Наука», 1971.

151. Mineral Facts and Problems, 1971.
152. В. А. Названова. Редкие элементы. Сырье и экономика. Вып. 2, 132 (1970).
153. А. Е. Ферсман. Геохимия, т. III и IV. ОНТИ, 1937 и 1939.
154. Краткая химическая энциклопедия, т. I. «Советская энциклопедия», 1961, с. 844—854 («Геохимия»).
155. А. П. Виноградов. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Изд. АН СССР, 1957.
156. В. И. Вернадский. Избр. собр. сочинений, т. V. Изд. АН СССР, 1960.
157. F. M. Keupolds. J. Soc. Chem. Ind., 67, 341 (1948).
158. Л. X. Аренс. Сб. «Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах». ИЛ, 1952, с. 51—77.
159. Н. И. Забродин, А. А. Нечаева, Т. В. Коробочкина. Сб. «Редкие щелочные элементы». Изд. СО АН СССР, 1960, с. 96—100.
160. N. Yamagata. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 71, 288, 567 (1950).
161. F. Freise. Z. prakt. Geol., 45, 94 (1937).
162. М. Т. Линдтроп, Ю. М. Толмачев. ДАН СССР, 3, 321 (1936).
163. Н. А. Орлов. ЖРФХО, 35, 91 (1903).
164. N. Yamagata. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 72, 154, 157, 247, 530 (1951).
165. Е. С. Бурксер, С. Г. Рублев. Труды биогеохимической лаборатории АН СССР, 2, 65 (1935).
166. К. Н. Ковалева, Е. С. Бурксер. Dopovigi АН УССР, 55, 33 (1940).
167. Т. Ф. Боровик-Романова. ДАН СССР, 42, 221 (1944).
168. А. Смейлс, Л. Самон. Сб. «Цезий». ИЛ, 1956, с. 110—127.
169. И. С. Степанов. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Справочник для геологов. Вып. 46. Рубидий и цезий. Госгеолтехиздат, 1960.
170. О. Д. Старов. Геология месторождений редких элементов. Вып. 21. ВИМС, Госгеолтехиздат, 1963.
171. R. Waггег. N. Mc. Callum. J. Chem. Soc., 4029 (1953).
172. В. Е. Плющев, Ю. П. Симанов, И. В. Шахио. ЖНХ, 3, 2133 (1958).
173. В. Е. Плющев. ДАН СССР, 124, 642 (1959).
174. Ю. С. Слепнев, Т. Ф. Бойко. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. I. «Наука», 1964, с. 51—73.
175. Н. А. Солодов, Ю. С. Слепнев, Т. Ф. Бойко. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. I. «Наука», 1964, с. 74—93.
176. Н. А. Смольянинов. Практическое руководство по минералогии. Госгеолтехиздат, 1955.
177. А. Г. Бетехтин. Минералогия. Госгеолтехиздат, 1950.
178. Краткая химическая энциклопедия, т. IV. «Советская энциклопедия», 1965, с. 712—718 («Рубидий»).
179. И. Н. Лепешков. Калийные соли Волга-Эмбы и Прикарпатья. Изд. АН СССР, 1948.
180. H. J. Nel. Amer. Minerologist, 29, 443 (1944).
181. А. И. Гизбург. ДАН СССР, 52, 337 (1946).
182. Г. Б. Мелентьев. ДАН СССР, 141, 950 (1961).
183. К. С. Деап, J. L. Nichols, В. Н. Слемтонс. J. Metals, 18, 1198 (1966).
184. Г. Флейшман. Сб. «Цезий». ИЛ, 1963, с. 87—95.
185. К. Клузисус, Г. Штерн. Сб. «Цезий». ИЛ, 1956, с. 45—47.
186. G. Thomas, R. Setton. Compt. rend., 241, 56 (1955).
187. R. J. Moorepaг. J. Metals, 16, N 1, 21 (1964):
188. В. Е. Плющев. Сб. «Редкие щелочные элементы». Изд. Пермского политехн. ин-та, 1969, с. 271—279.
189. J. J. Kепpedу. Chem. Rev., 23, 157 (1938).
190. C. Adamoli. Пат. США 2250851 (1940); Chem. Abstr., 35, 6880 (1941).

191. Р. Штауффер. Пат. США 2424512 (1947); сб. «Рубидий». ИЛ., 1959, с. 327—329.
192. А. Г. Мотина, В. А. Пазухин, А. И. Лайнер, М. А. Коленкова. ЖПХ, **35**, 664 (1962).
193. А. Г. Агенд. Metallurgia, **30**, 7 (1944).
194. В. Е. Плющев, И. В. Шахио. Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, № 6, 54 (1958); № 4, 582; № 5, 745 (1959).
195. Я. Г. Горощенко, Е. Б. Панасенко, В. А. Рой, В. П. Изотов. Цветные металлы, № 5, 55 (1961).
196. Т. Г. Кеппгард, А. I. Рамбо. Amer. J. Sci., (5) **28**, 102 (1934).
197. Р. С. Вгюппинг, С. Р. Срепсер. Amer. J. Sci., (4) **42**, 272 (1916).
198. Е. С. Бурхсер. Труды VI Менделеевского съезда. **2**, ч. I. ОНТИ, 1935, с. 605.
199. W. Feit, K. Kubierschky. Chem. Ztg., **16**, 335 (1892).
200. G. Jander, F. Busch. Z. anorg. allg. Chem., **187**, 165 (1930); **194**, 38 (1930).
201. G. Jander, H. Faber. Z. anorg. allg. Chem., **179**, 321 (1929).
202. Е. С. Бурхсер, Р., Ф. Фельдман. Калий, № 4, 21 (1932).
203. А. А. Черепнев. Проблемы хлорирования в области редких и рассеянных элементов. Металлургиздат, 1940.
204. J. D'Апс, F. Busch. Герм. пат. 570591, 570592, 570593, 571897 (1931); Chem. Zbl., I, 2448, 2449, 2860 (1933); Z. anorg. allg. Chem., **232**, 337 (1937).
205. J. D'Апс. Angew. Chem., **46**, 491 (1933); **62**, 118 (1950.)
206. Н. С. Курнаков, Л. П. Маноев, Н. А. Осокорева. Калий, № 2, 25 (1932).
207. С. З. Макаров, Ф. М. Перельман, Т. К. Легкова. Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 227 (1941).
208. Х. Л. Стрелец, А. Ю. Тайц, Б. С. Гуляницкий. Металлургия магния. Металлургиздат, 1960.
209. М. Кырш, О. Е. Звягинцев. ЖНХ, **3**, 2582 (1958).
210. В. В. Вольхин, Б. И. Львович, С. А. Колесова, Г. В. Лентьева и др. Изв. вузов СССР. Цветная металлургия, № 4, 28 (1966).
211. Б. А. Зайцев, А. И. Гривкова. Радиоактивный цезий. Госхимиздат, 1961.
212. М. Бенедикт, Т. Пинфорд. Химическая технология ядерных материалов. Атомиздат, 1960.
213. С. Римшоу. Пат. США 2 925 323 (1960); сб. «Цезий». ИЛ, 1963, с. 102—109.
214. В. Е. Плющев. Литий, рубидий и цезий. Химия и технология редких и рассеянных элементов, т. II. «Высшая школа», 1969, с. 8—109.
215. Р. Р. Ггау. J. Inorg. Nucl. Chem., **12**, 304 (1960).
216. С. З. Рогинский, О. В. Альтшулер, М. И. Яновский и др. Радиохимия, **2**, 431, 438 (1960).
217. К. Амфлет, П. Макдональд, Дж. Бердес, Дж. Мейнард. Сб. «Цезий». ИЛ, 1963, с. 131—136.
218. Г. А. Уолкер, Т. Э. Эдвардс. Англ. пат. 834 914, 835 043 (1960); сб. «Цезий». ИЛ, 1963, с. 123—126.
219. Франц. пат. 1 193 741 (1959); сб. «Цезий». ИЛ, 1963, с. 96—98.
220. J. Smith. Nature, **181**, N 4622, 1531 (1958).
221. М. Курš, S. Родесва. Чехослов. пат. 104661 (1962); Chem. Abstr., **59**, 6049 (1963).
222. L. M. Slater. Nucl. Sci. Eng., **17**, 576 (1963).
223. В. М. Вдовенко, Л. С. Буляница. Радиохимия, **6**, 385, 399, 666 (1964); **7**, 104 (1965).
224. М. J. Нисктап. Англ. пат. 949 483 (1964); РЖХим., 15Л34П (1965).
225. М. Кырш, Я. Пелчик, П. Полинский. Сб. «Цезий». ИЛ, 1963, с. 115—122.
226. В. В. Пушкарев, Л. Д. Скрылев, В. Ф. Багрецов. ЖПХ, **33**, 81 (1960).
227. W. E. Cifford, R. E. Vigns. Пат. США 2769 720 (1956); Chem. Abstr., **51**, 2418 (1957).

228. Ч. А. Гудолл. Сб. «Цезий». ИЛ, 1963, с. 110—114.
229. A. Halperin, S. Sambergsky. Bull. Res. Council Israel., 2, (2), (107), (1952).
230. В. П. Шведов, Л. М. Иванова, В. И. Жариков. Радиохимия, 5, 182 (1963).
231. Б. Д. Степин. Хим. промышленность, № 9, 7 (1958).
232. В. А. Пазухин, М. А. Менковский, А. Г. Мотна. Сб. научных трудов Моск. горного ин-та, вып. 1, 77 (1957).
233. А. О. Лесовая, В. А. Казьминская, Л. П. Жердиенко, А. И. Вулнх, Д. А. Пахомов. Техническая и экономическая информация. Промышленность хим. реактивов. Вып. 1 (7), 25 (1965).
234. М. Иснабаси, Т. Ямамото, Т. Хара. Сб. «Цезий». ИЛ, 1963, с. 137—141.
235. В. Е. Плющев, С. Б. Степина, И. В. Власова. ДАН СССР, 180, 126 (1968).
236. С. Б. Степина, Г. В. Зиминая, В. Е. Плющев. Сб. «Редкие щелочные элементы». Изд. СО АН СССР, 1967, с. 159—173.
237. В. Е. Плющев, С. Б. Степина, Г. В. Зиминая, Б. Д. Степин, Л. И. Покровская. Труды ИРЕА, вып. 31, 341 (1969).
- 238 В. Е. Плющев, С. Б. Степина, Г. В. Зиминая. Сб. «Исследования в области химии и технологии минеральных солей и окислов», «Наука», 1965, с. 223—227.
239. В. Е. Плющев, Г. В. Зиминая, С. Б. Степина. Авт. свид. СССР 164 585 (1964); бюлл. изобрет. № 16 (1964).
240. Ф. Гельферих. Иониты. ИЛ, 1962.
241. Р. М. Даймонд, Д. Г. Так. Экстракция неорганических соединений. Атомиздат, 1963.
242. К. Б. Яцимирский. Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, 3, 823 (1960).
243. Б. Д. Степин, В. Е. Плющев, Ю. А. Иванова. Хим. промышленность, № 6, 18 (1962).
244. Б. Д. Степин, И. Г. Горштейн, Г. З. Блум, Г. М. Курдюмов, И. Л. Оглобина. Методы получения особо чистых неорганических веществ. «Химия», 1969.
245. В. Г. Хлопин. Избранные труды, т. I. Изд. АН СССР, 1957.
246. И. Е. Старик. Основы радиохимии. «Наука», 1969.
247. В. Е. Плющев, С. Б. Степина, Л. И. Лепешкова. ДАН СССР, 148, 601 (1963).
248. С. Б. Степина, Л. И. Лепешкова, В. Е. Плющев. Авт. свид. СССР 148 388 (1961); бюлл. изобрет. № 13 (1962).
249. С. Б. Степина, В. Е. Плющев, Л. И. Лепешкова. ЖНХ, 8, 487 (1963).
250. В. Е. Плющев, Б. Д. Степин. Авт. свид. СССР 132 627 (1960); бюлл. изобрет. № 20 (1960).
251. Б. Д. Степин, В. И. Сафонова, А. А. Факеев, В. Н. Кулюкин. Авт. свид. СССР 176 272 (1965); бюлл. изобрет. № 22 (1965).
252. Б. Д. Степин, В. Е. Плющев. Авт. свид. 140 051 СССР (1961); бюлл. изобрет. № 5 (1961).
253. Н. Н. Бекетов. ЖРФХО, 20, 363 (1888); 21, 348 (1889); 22, 75 (1890).
254. В. А. Пазухин, А. Я. Фишер. Вакуум в металлургии. Металлургиздат, 1956.
255. L. Nascrii. Compt. rend., 141, 106 (1905); Bull. Soc. chim. France, (4) 9, 446 (1911); Helv. chim. Acta, 11, 1008 (1928).
256. С. И. Скляренко, О. С. Дружинина, Э. М. Соминская. Сб. научных трудов Гиредмета. Т. I. Металлургиздат, 1959.
257. Г. Е. Каплан, Г. Ф. Силина, Ю. И. Остроушко. Электролиз в металлургии редких металлов. Металлургиздат, 1963.
258. А. С. Миклулинский. Вакуумные электрические печи для получения щелочных и щелочноземельных металлов. Энергоиздат, 1962.

Бериллий — четвертый элемент периодической системы Д. И. Менделеева. Атомный вес 9,0122, электронная конфигурация  $1s^2 2s^2$ . Двух-электронный внешний слой характерен для всех элементов II группы. Принадлежность бериллия к главной подгруппе определяется тем, что у него, как и у других элементов этой подгруппы, под внешними  $s$ -электронами находится электронная оболочка инертного газа. Известен лишь один природный стабильный изотоп бериллия  ${}^9\text{Be}$ , что отличает его от других четных элементов периодической системы. Есть также радиоактивные изотопы  ${}^6\text{Be}$ ,  ${}^7\text{Be}$ ,  ${}^8\text{Be}$ ,  ${}^{10}\text{Be}$ ; последний ( ${}^{10}\text{Be}$ ) самый долгоживущий (период полураспада  $2,5 \cdot 10$  лет).

Бериллий открыт в 1798 г. французским химиком Л. Вокеленом. Он выделил из минерала берилла, известного с глубокой древности, новую окись — «берилловую землю». Окись была названа глицином (от греч. гликос — сладкий), так как придавала солям сладкий вкус. Сам элемент назвали глицинием (Gl); это название во Франции сохранилось до настоящего времени. В остальных странах с 1828 г. (год выделения индивидуального элемента) принято название — бериллий (Be).

Новый элемент породил споры относительно его валентности, которые продолжались несколько десятков лет. Чаще всего предлагали считать элемент трехвалентным по аналогии с алюминием, так как обнаружилась близость некоторых свойств окислов алюминия и бериллия. Соответственно принимали эквивалент его 4,7 и атомный вес 14. И только Д. И. Менделеев в 1869 г. положил конец длительной дискуссии. На основании периодического закона он показал, что бериллий должен иметь атомный вес 9, валентность 2, и поместил его в периодической таблице между литием и бором. Несколько лет спустя этот вывод Менделеева нашел экспериментальное подтверждение благодаря работам по определению плотности пара  $\text{BeCl}_2$  [1, стр. 12].

### ХИМИЯ БЕРИЛЛИЯ [1—13]

У бериллия, как уже сказано, под внешними  $s$ -электронами расположена оболочка инертного газа. Но в то же время это оболочка гелия с двумя  $s$ -электронами. Такое строение определяет малый объем атома, недостаточную экранизацию внешних электронов и, как следствие, большой потенциал ионизации. С этим связаны характерные особенности бериллия, отличающие его от других элементов подгруппы.

У магния и особенно у кальция, стронция, бария значительно меньшие потенциалы ионизации. Поэтому для их соединений характерна ионная связь (лишь некоторые соединения Mg в определенной степени ковалентны). Что касается бериллия, то до сих пор не найдено кристаллических соединений или растворов, в которых бы существовали ионы  $\text{Be}^{2+}$  [2, стр. 67].

Большинство простых соединений бериллия характеризуется ковалентными связями, для образования которых необходимо разделение его спаренных  $2s$ -электронов, один из которых переходит на

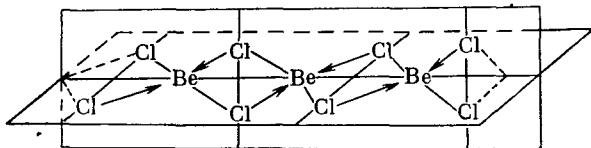


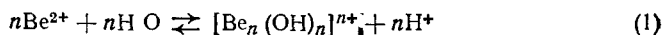
Рис. 25. Строение полимерного  $\text{BeCl}_2$  в кристалле [2]

подуровень  $2p$ . В случае свободных мономерных молекул  $\text{BeA}_2$  (например, газообразных галогенидов при высокой температуре) образуются две эквивалентные  $sp$ -гибридные орбитали, т. е. молекулы линейны. Те же галогениды при более низкой температуре, а тем более в твердом состоянии, полимерны, их координация близка к тетраэдрической (рис. 25). В некоторых комплексных соединениях образуются четыре  $sp^3$ -гибридные связи, в значительной мере полярные, т. е. комплексы в этом случае носят ионный характер.

В соединениях бериллий практически всегда двухвалентен. Имеются требующие уточнения сведения об образовании ионов  $\text{Be}^+$  при взаимодействии металлического бериллия с  $\text{Be}^{2+}$  в хлоридном расплаве:  $\text{Be}^{2+}$  (расплав) +  $\text{Be}^0 = 2\text{Be}^+$ .

По ряду свойств бериллий, как будет показано в дальнейшем, близок к цинку — элементу побочной подгруппы, а также к алюминию — элементу III группы (правило диагонали); это вытекает из близости потенциалов ионизации Be и Zn (14,93 и 14,94 эВ) и таких характеристик, как отношение заряда к радиусу иона ( $z/r$ )  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  (6, 45 и 6). Интересно, что  $z/r$  Mg и Ca (элементы главной подгруппы) равны соответственно 3,07 и 2,02.

Высоким значением  $z/r$  объясняется склонность соединений бериллия к гидролизу. Протоны молекул воды, ориентированных у ионов бериллия, отталкиваются так сильно, что с  $\text{Be}^{2+}$  остаются связанными только ионы  $\text{OH}^-$ :



Из-за перечисленных особенностей бериллия его свойства значительно отличаются от свойств других элементов подгруппы. Однако известны некоторые закономерности, свойственные всему ряду  $\text{Be} \rightarrow \text{Ba}$ . Из их числа можно назвать следующие: 1) литофильность всех

элементов рассматриваемого ряда, увеличение радиусов ионов и атомов от Be к Ba; 2) усиление основных свойств гидроокисей, увеличение теплоты их образования и растворимости в воде с возрастанием атомного номера; 3) понижение растворимости в воде сульфатов в ряду Be → Ba; 4) повышение в том же порядке термической устойчивости карбонатов; 5) способность всех элементов подгруппы в отличие от Zn, Cd, Hg давать нитриды  $Me_3N_2$  при непосредственном взаимодействии с азотом в условиях повышенных температур.

**Металлический бериллий.** Бериллий — один из наиболее легких металлов и самый легкий из устойчивых на воздухе. Компактный металл — светло-серый, порошкообразный — темно-серый.

Металлический бериллий, хотя и недостаточно чистый, впервые получил в 1828 г. Ф. Велер, восстановив хлорид бериллия калием. Более чистый металл удалось получить П. Лебо в 1898 г. электролизом фторобериллатов калия и натрия. Получить металл в сколько-нибудь значительном количестве было трудно из-за его тугоплавкости и легкой окисляемости при высокой температуре. Промышленное производство бериллия и бериллиевых солей было начато фирмой «Сименс-Гальске» в Германии лишь спустя более чем сто лет после его открытия. В 1932 г. оно организовано в СССР и США и в 1956 г. в Англии.

Вот некоторые физические и механические свойства бериллия [1, 2, 7].

Атомная масса . . . . .	9,0122
Атомный радиус, Å . . . . .	0,89
Ионный радиус, Å . . . . .	0,31
Плотность при 25°, г/см <sup>3</sup> . . . . .	1,848
Т. пл., °С . . . . .	1285
Т. кип., °С . . . . .	2970
Энергии ионизации, эВ . . . . .	9,32 и 18,21
Постоянные решетки, Å:	
<i>a</i> . . . . .	2,2860
<i>c</i> . . . . .	3,5830
Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов, барн/атом . . . . .	0,0090
Поперечное сечение захвата рентгеновских лучей, барн/атом . . . . .	20
Твердость по Бринеллю, кг/мм <sup>2</sup> . . . . .	97—114
Модуль упругости, кг/мм <sup>2</sup> . . . . .	30 000

Из приведенных данных видно, что бериллий, имея малую плотность, достаточно тугоплавок, что имеет практическое значение. При 20° его кристаллическая решетка — гексагональная плотноупакованная с необычайно малым соотношением осей ( $c/a = 1,5682$ ). По некоторым данным [14], бериллий претерпевает полиморфное превращение вблизи температуры плавления.

Электропроводность бериллия в зависимости от способа получения равна 35—42% от электропроводности отожженной меди; ниже 11°К он обладает сверхпроводимостью.

Для бериллия характерна сравнительно небольшая энергия связи нейтронов (1,666 Мэв), что позволяет использовать его в качестве ис-

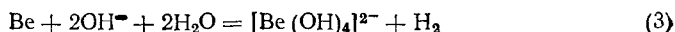


точника нейтронов. Он обладает необычайно малым сечением захвата тепловых нейтронов ( $0,0090 \pm 0,0005$  барн/атом) и высокой способностью их рассеивания (поперечное сечение рассеивания  $7,54$  барн/атом). Это послужило причиной использования его для изготовления деталей атомных реакторов. Также исключительно велика способность бериллия пропускать рентгеновы лучи.

Из механических свойств отметим большой модуль упругости —  $30\,000$  кг/мм<sup>2</sup>. Это в четыре раза больше, чем у алюминия, и на 40% больше, чем у стали, что в сочетании с легкостью бериллия качество весьма ценное. Высокая прочность сохраняется даже при  $800^\circ\text{C}$ . Бериллий — самый твердый элемент II группы. С другой стороны, он недостаточно пластичен и с трудом поддается механической обработке. Механические свойства его (в частности, пластичность) зависят от способа получения и от чистоты.

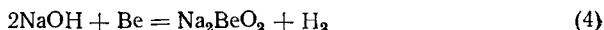
Компактный бериллий в обычных условиях устойчив к окислению, хотя теплота образования окиси велика ( $-\Delta H_{298} = 598,2$  кДж/моль). Это объясняется тем, что металл покрывается на воздухе тонкой окисной пленкой, предохраняющей его от дальнейшего окисления. С повышением температуры активность металла повышается, но даже при  $500^\circ$  окисление ограничивается поверхностным слоем; только при  $800^\circ$  компактный бериллий достаточно энергично окисляется. Устойчивость к окислению зависит от метода получения. Порошкообразный бериллий значительно активнее: при нагревании загорается не только в атмосфере кислорода, но и на воздухе, образуя окись бериллия  $\text{BeO}$ .

Выше указывалось, что бериллий — не типичный представитель подгруппы. И действительно, с водой он практически не взаимодействует вследствие образования защитной окисной пленки. Подобно алюминию амфотерен — растворяется в кислотах и щелочах, образуя комплексы катионного и анионного типов, например:

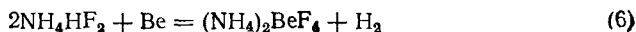


Концентрированные азотная и серная кислоты на холоду пассивируют бериллий. Разбавленная  $\text{HNO}_3$  в обычных условиях, а также концентрированная при нагревании, взаимодействуя с бериллием, выделяют окислы азота и аммиак. Концентрированная серная кислота восстанавливается бериллием при нагревании до  $\text{SO}_2$  и даже до  $\text{H}_2\text{S}$ . Растворимость в щавелевой кислоте увеличивается с ростом ее концентрации. Концентрированная лимонная и уксусная кислоты растворяют бериллий только в первый момент, а затем пассивируют [15].

Подобно алюминию бериллий взаимодействует с расплавами щелочей и щелочных карбонатов, образуя бериллаты (стр. 173):



Растворяется в водном растворе гидрофторида аммония



Эта реакция применяется для извлечения Ве из шлака (см. стр. 210).

Бериллий восстанавливает до металлов окиси магния, бария и алюминия; окись кальция в аналогичных условиях не восстанавливается.

Галогены взаимодействуют с бериллием лишь при нагревании, образуя галогениды  $\text{BeHal}_2$ . Исключением является фтор, реагирующий с бериллием и на холоду.

При нагревании порошкообразного бериллия в атмосфере азота при  $500^\circ$  образуется нитрид  $\text{Be}_3\text{N}_2$ . В такой же атмосфере компактный металл образует нитрид только выше  $900^\circ$ . Частично взаимодействует с азотом и при нагревании на воздухе. В одном из опытов слой окиси, образовавшийся после часового выдерживания компактного бериллия на воздухе при  $1000^\circ$ , содержал 0,75% нитрида бериллия. Нитрид образуется также при взаимодействии порошкообразного бериллия с аммиаком ( $1000^\circ$ ) и с цианом ( $800^\circ$ ).

При взаимодействии расплавленного Ве с углеродом образуется нормальный карбид  $\text{Be}_2\text{C}$ . Имеются также сведения о получении ацетиллида бериллия  $\text{BeC}_2$  — продукта взаимодействия Ве с  $\text{C}_2\text{H}_2$  при  $400^\circ$  [3, 13].

С фосфором и мышьяком образует фосфиды и арсениды. Силицидов не образует, что отличает бериллий от других элементов подгруппы. С водородом непосредственно не реагирует. Гидрид  $\text{BeH}_2$  получается, например, при термическом разложении (выше  $200^\circ$ ) бериллийорганических соединений.

В расплавленном состоянии бериллий растворяет почти все металлы. При температуре до  $600^\circ$  устойчив в расплавленных литии, натрии и калии. При более высокой температуре растворяется за счет окисления кислородом, который присутствует в металлах.

Значительный интерес представляют соединения бериллия с другими металлами — бериллиды [16]. Многие из них имеют малый удельный вес, большую твердость, высокую температуру плавления, специфические ядерные характеристики. Известны соединения с металлами — представителями всех групп периодической системы, кроме щелочных (указывается лишь на существование весьма нестойкого бериллида калия).

**Окись бериллия**  $\text{BeO}$  — единственное соединение бериллия с кислородом. Ее получают, прокаливая  $\text{Be(OH)}_2$  или термически разлагая нитрат, основной ацетат, основной карбонат и др. Температура прокаливания от  $500$  до  $1000^\circ$  в зависимости от исходного соединения. Окись бериллия, полученная прокаливанием солей или гидроокиси, представляет собой аморфный порошок. В виде кристаллов может быть получена различными методами, связанными с нагреванием до высокой температуры [17], в частности при кристаллизации из расплавленных карбонатов щелочных металлов. Ниже  $200^\circ$   $\text{BeO}$  образует тетраэдрическую решетку типа вюртцита (одна из модификаций  $\text{ZnS}$ ); около  $2000^\circ$  переходит в кубическую модификацию [18]. Ниже приведены некоторые ее физические константы [3, 17]:

Т. пл., $^\circ\text{C}$ . . . . .	2500 $\pm$ 50
Т. кип., $^\circ\text{C}$ . . . . .	4000 $\pm$ 200
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	3,01—3,025

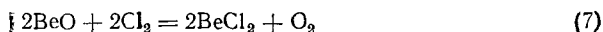
Растворимость в воде при 25°, г/л . . . . .	5 · 10 <sup>-5</sup> —2 · 10 <sup>-4</sup>
Теплота образования по реакции $\text{Be (тв)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{г}) = \text{BeO (тв)}$ , кДж/моль . . . . .	598,2
Энергия кристаллической решетки, кДж/моль . . . . .	4575 ± 40
Давление пара при 2000°, мм рт. ст. . . . .	(1 ÷ 9) · 10 <sup>-9</sup>
Кэффициент теплопроводности (образец получен горячим прессо- ваннем), Вт/(м.град):	
150 °С . . . . .	0,80
1000 °С . . . . .	0,25
Кэффициент линейного расширения поликристаллического образ- ца, 1/град:	
100 °С . . . . .	5,42 · 10 <sup>-6</sup>
1000 °С . . . . .	8,89 · 10 <sup>-6</sup>

Как видно из приведенных данных, окись бериллия обладает высокой теплопроводностью и незначительным термическим расширением. Сочетание этих качеств делает ее превосходным термостойким материалом.

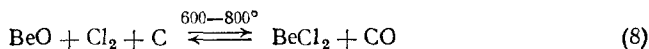
Реакционная способность BeO зависит от способа получения и особенно от степени прокаливания. Повышение температуры прокаливания ведет к увеличению зерен, т. е. к уменьшению удельной поверхности, а следовательно, и к уменьшению химической активности.

В воде окись бериллия почти не растворима. Свежепрокаленная (не выше 500°) BeO растворяется в кислотах, даже разбавленных, и в водных растворах щелочей, образуя соответствующие соли и бериллаты. BeO, прокаленная при 1200—1300°, еще сохраняет способность к растворению в минеральных кислотах; прокаленная же выше 1800° или плавленная растворяется только в плавиковой кислоте. Растворяется в расплавленных щелочах, щелочных карбонатах и пиросульфатах

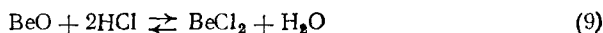
Выше 1000° реагирует с хлором:



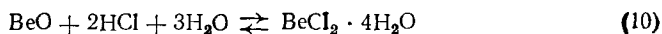
Взаимодействие с хлором протекает значительно легче в присутствии угля:



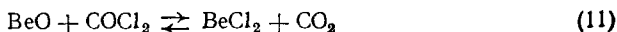
Гидрохлорирование по реакции



идет при 1000—1200°С. При охлаждении продуктов реакции протекает обратный процесс. Взаимодействие с HCl при комнатной температуре приводит к образованию четырехводного гидрата:



Окись бериллия при нагревании взаимодействует с целым рядом хлористых соединений (фосгеном, четыреххлористым углеродом и др.). Реакция



начинается при 500°. В интервале 450—700° хлорирование четыреххло-

ристым углеродом идет в соответствии с суммарным уравнением



В действительности хлорирование осуществляется продуктами промежуточных реакций: фосгеном или смесью хлора и окиси углерода [17].

Взаимодействие с бромом проходит труднее; сведений о взаимодействии с иодом нет.

В связи с большим сродством бериллия к кислороду BeO восстанавливается далеко не всеми обычно применяемыми восстановителями. Это следует из данных табл. 18, в которой приведены изменения изобарно-изотермических потенциалов для некоторых реакций.

Таблица 18

Изменение изобарно-изотермического потенциала некоторых реакций восстановления окиси бериллия [3, 17]

Реакция	Изменение потенциала, кДж/моль		
	298°К	1000°К	2000°К
$\text{BeO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Be} + \text{H}_2\text{O}$	+360,0	+334,1	+292,1
$\text{BeO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Be} + \text{CO}$	—	+294,0	—
$\text{BeO} + 2\text{Na} \rightleftharpoons \text{Be} + \text{Na}_2\text{O}$	+214,3	+208,0	—
$\text{BeO} + \text{Mg} \rightleftharpoons \text{Be} + \text{MgO}$	+17,2	+23,3	+96,5
$\text{BeO} + \text{Ca} \rightleftharpoons \text{Be} + \text{CaO}$	+15,9	-13,0	+16,3

Кальций может быть использован в качестве восстановителя при температуре ниже 1700°С и атмосферном давлении. По данным некоторых авторов, для этой цели может быть применен и титан (~0,001 мм рт. ст., 1400°С). Но металл в обоих случаях получается загрязненным, так как разделить продукты реакции технологически чрезвычайно трудно [16, 17].

Упругость пара BeO незначительна (табл. на стр. 170). В отсутствие паров воды это наименее летучий из тугоплавких окислов. Примесь таких окислов, как MgO, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, еще больше понижает летучесть BeO из-за химического взаимодействия между ними. В присутствии паров воды при 1000—1800° летучесть сильно возрастает в связи с образованием газообразной гидроокиси



В паровой фазе над BeO при температуре около 2000° было отмечено [1, стр. 99] присутствие полимеров типа (BeO)<sub>3</sub> и (BeO)<sub>4</sub>, а также продуктов диссоциации — атомов Be и O.

Окись бериллия устойчива до 800° по отношению к расплавленным щелочным металлам — литию, натрию и калию — и почти совсем не реагирует с Ce, Pt, Mo, Th, Ni и Fe; только при 1800° взаимодействует с Nb, Si, Ti и Zr.

Гидроокись бериллия  $\text{Be}(\text{OH})_2$  типично амфотерное соединение, в зависимости от кислотности среды диссоциирующее либо как кислота, либо как основание:



$\text{Be}(\text{OH})_2$  крайне мало растворима в воде ( $2 \cdot 10^{-3}$  г/л при  $25^\circ$ ). Известна в виде трех модификаций: аморфной, метастабильной  $\alpha$ -формы и кристаллической  $\beta$ -формы. Аморфная гидроокись, состав которой может быть выражен формулой  $\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , получается действием растворами щелочей и аммиака на растворы солей бериллия. Это белый студенистый осадок, содержащий до 95% неконституционной воды. Осаждение гидроокиси бериллия из растворов солей, за исключением фторидов, происходит при pH 6, что очень близко к условиям выделения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (pH 5). Поэтому разделение алюминия и бериллия дробным осаждением их гидроокисей неэффективно. Несколько лучший результат получается при разделении бериллия и железа;  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$  начинает выделяться при pH 3 [3]. Из растворов фторида бериллия и особенно фторобериллатов гидроокись бериллия осаждается при pH 11. Следовательно, именно эти растворы дают возможность отделить Be от Fe и Al дробным осаждением гидроокисей.

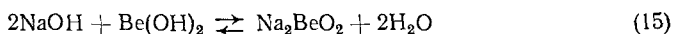
Свежеосажденная аморфная гидроокись хорошо растворима в кислотах и щелочах. В отличие от гидроокисей алюминия и железа растворяется в растворах карбоната аммония и гидрокарбонатов щелочных элементов, а также в растворах ряда солей бериллия (фторида, сульфата и др.), образуя комплексные соединения. При поглощении из воздуха  $\text{CO}_2$  образуется основная соль  $3\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot \text{BeCO}_3$ . Благодаря большой удельной поверхности аморфная гидроокись может сорбировать из растворов различные примеси, в том числе соли аммония и щелочных металлов.

$\alpha$ - $\text{Be}(\text{OH})_2$  (плотность  $1,920$  г/см<sup>3</sup> [6]) образуется в результате старения аморфной гидроокиси при хранении на воздухе и в воде. Менее активна, на холоду медленно растворяется в щелочах и кислотах; при нагревании растворимость улучшается. Не сорбирует примеси и не поглощает двуокись углерода и аммиак.  $\beta$ - $\text{Be}(\text{OH})_2$  (плотность  $1,9244$  г/см<sup>3</sup> [6]) выделяется из растворов бериллатов при кипячении. Она также осаждается аммиаком из растворов солей бериллия, для чего требуется точное соблюдение кислотности, температуры и введение затравки ранее выделенной гидроокиси.

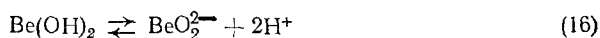
Кристаллическая структура  $\beta$ - $\text{Be}(\text{OH})_2$  подобна структуре  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ; группы  $\text{OH}^-$  в ячейке тетраэдрически расположены вокруг катиона  $\text{Be}^{2+}$  [1, стр. 23], что отличает гидроокиси бериллия и цинка от большинства кристаллических гидроокисей, имеющих слоистую структуру. Причина кроется, по-видимому, в высокой напряженности поля, создаваемого ионом  $\text{Be}^{2+}$  ( $z/r = 6,45$ ), вследствие чего образуется структура с более плотной упаковкой, чем слоистая. Подобно  $\alpha$ -форме  $\beta$ -гидроокись бериллия трудно растворяется в кислотах и щелочах, не поглощает  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$  и почти не сорбирует примеси из растворов, что имеет существенное значение в технологии.

Аморфная гидроокись бериллия с трудом обезвоживается. При 100° даже после двух часов высушивания удаляется не больше 50% влаги. Лишь повышение температуры до 180° позволяет получить безводную  $\text{Be}(\text{OH})_2$ . Кристаллическая  $\beta$ -форма начинает разлагаться выше 200°; при 220° удаляется 90% конституционной воды, но получить безводную окись удается лишь прокаливанием при 800—900°. В то же время, как указывалось ранее, при 1300—1600° существует гидроокись в парообразном состоянии, образовавшаяся в результате взаимодействия  $\text{BeO}$  с парами воды. Установлено, что при 1550° парциальное давление  $\text{Be}(\text{OH})_2$  над  $\text{BeO}$  составляет 0,55 мм рт. ст. [1, стр. 24].

**Бериллаты.** В общем случае это соединения, в которых бериллий входит в состав комплексного аниона, являясь комплексообразователем. Если лигандами являются атомы кислорода, соединения называют просто бериллатами; во всех других случаях характер лигандов отражен в названии соединений (например, фторобериллаты). Бериллаты образуются в различных условиях. В результате высокотемпературного синтеза при взаимодействии окислов бериллия и натрия получен бериллат  $\text{Na}_4\text{BeO}_3$  [1, стр. 24]. Ранее (стр. 168) была приведена реакция между раствором щелочи и бериллием, приводящая к образованию бериллата  $\text{Na}_2\text{BeO}_2$ . Такое же соединение получается в щелочном растворе гидроокиси бериллия\*:

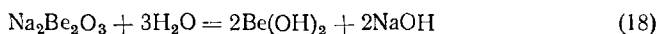
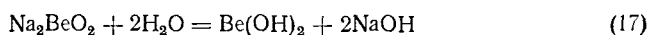


Возможность протекания этой реакции объясняется амфотерностью гидроокиси, которая в щелочной среде диссоциирует преимущественно с отщеплением протона:



Склонность бериллия образовывать бериллатный ион, как и другие его свойства, отличные от свойств щелочноземельных металлов, объясняется большой плотностью заряда иона  $\text{Be}^{2+}$  (на что было указано выше).

Бериллаты значительно менее устойчивы по отношению к воде, чем алюминаты. При гидролизе образуется гидроокись бериллия:



На разной устойчивости бериллатов и алюминатов основан один из методов разделения бериллия и алюминия.

В настоящее время считают [19], что в разбавленных щелочных растворах гидроокиси бериллия образуется полиатомный бериллатный ион типа  $[\text{Be}_n(\text{OH})_{2n+m}]^{m-}$ . С повышением концентрации щелочи полиатомный ион постепенно превращается в моноатомный ион  $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ , который затем, отщепляя воду, образует ион  $\text{BeO}_2^{2-}$ . Практически

\* При концентрации раствора  $\text{NaOH}$  до 35% в донной фазе обнаружено соединение  $\text{Na}_2\text{BeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [1, стр. 24].

полное превращение наступает при соотношении  $\text{Na}_2\text{O} : \text{BeO} = 8 : 1$ . Моноатомный бериллатный ион значительно устойчивее полиатомного, поэтому при большой концентрации щелочи даже кипячение не приводит к разрушению бериллатных ионов и выделению гидроокиси бериллия в осадок.

**Соли кислородсодержащих кислот.** Сульфат бериллия  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , или  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ , — четырехводный гидрат, устойчи-

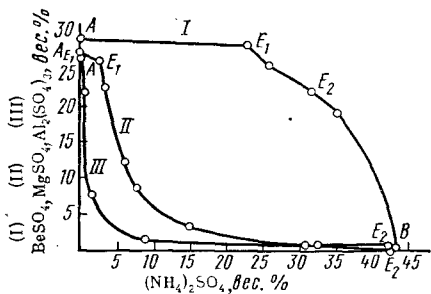


Рис. 26. Кривые растворимости в системах  $\text{BeSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{MgSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  (II);  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  (III) [8]: I:  $A E_1$  — ветвь кристаллизации  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $E_1 E_2$  — ветвь кристаллизации  $\text{BeSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $E_2 B$  — ветвь кристаллизации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; II:  $A E_1$  — ветвь кристаллизации  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $E_1 E_2$  — ветвь кристаллизации  $\text{MgSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $E_2 B$  — ветвь кристаллизации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; III:  $A E_1$  — ветвь кристаллизации  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $E_1 E_2$  — ветвь кристаллизации  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ,  $E_2 B$  — ветвь кристаллизации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

вый на воздухе. Выделяется из растворов, полученных обработкой окиси или гидроокиси бериллия разбавленной серной кислотой, после их упаривания и охлаждения. Кристаллы сульфата псевдокубические, плотность их  $1,713 \text{ г/см}^3$ .

Безводный сульфат бериллия получают термическим обезвоживанием четырехводного гидрата. Процесс протекает через образование ряда промежуточных гидратов при  $115, 200$  и  $250^\circ$  [21]. Не разлагается при нагревании до  $530-540^\circ$ , но при  $550^\circ$  начинает разлагаться, выделяя  $\text{SO}_3$ . Полное разложение наступает приблизительно при  $1031^\circ$ . Метод термической диссоциации сульфата используется в промышленности для получения окиси бериллия. Интересно отметить, что скорость разложения сульфата бериллия значительно меньше, чем сульфата алюминия (при  $750^\circ$  давление пара  $\text{SO}_3$  над  $\text{BeSO}_4$   $365 \text{ мм рт. ст.}$ , над  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  —  $900 \text{ мм рт. ст.}$ ). Это можно использовать для частичного их разделения.

Растворимость сульфата бериллия в воде при  $25^\circ$   $42,4 \text{ г/100 г H}_2\text{O}$ , при  $100^\circ$  —  $100 \text{ г/100 г H}_2\text{O}$ . На резком уменьшении растворимости с понижением температуры основана его очистка перекристаллизацией. Серная кислота «высаливает» сульфат бериллия из растворов. При концентрации серной кислоты, равной  $66\%$ , растворимость сульфата уменьшается приблизительно до  $0,9\%$ . С повышением концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  уменьшается и водность осадка.  $\text{BeSO}_4$  в отличие от  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  растворяется в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . На рис. 26 представлены кривые растворимости в системах  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BeSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , по которым можно судить о растворимости соответствующих сульфатов в присутствии сульфата аммония [8].

Сопоставление кривых позволяет сделать вывод о возможности использования сульфатов для отделения бериллия от магния и алю-

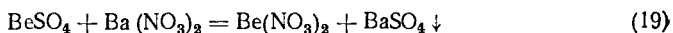
миния: даже при незначительной концентрации ионов  $\text{NH}_4^+$  образуются труднорастворимые двойные соли с магнием и алюминием, в то время как растворимость  $\text{BeSO}_4$  (29% при 25°) практически не меняется вплоть до концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  25%.

Сульфат бериллия образует двойные соли с сульфатом аммония и сульфатами щелочных элементов\*. Но эти соли (типа шенитов) в отличие от двойных сульфатов магния и алюминия хорошо растворяются в воде. В присутствии сульфата бериллия растворимость алюмоаммонийных квасцов еще более уменьшается, что увеличивает эффект разделения элементов. Способ отделения алюминия от бериллия в виде алюмоаммонийных квасцов один из самых надежных.

Четырехводный сульфат бериллия не растворяется в абсолютном спирте и ацетоне.

Осаждение гидроксида бериллия из раствора сульфата происходит через стадию образования основной соли. Известны несколько основных сульфатов бериллия, которые при упаривании и последующем охлаждении раствора не кристаллизуются, а застывают в виде стекла. По данным некоторых исследователей, основные сульфаты представляют собой твердые растворы сульфата бериллия в его гидроксида [3, стр. 36].

Н и т р а т б е р и л л и я  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$  можно получить в растворе взаимодействием гидроксида бериллия с азотной кислотой или обменной реакцией:



Из водных растворов при добавлении концентрированной  $\text{HNO}_3$  выделяется обычно тетрагидрат  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  или  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ , кристаллы которого распыляются на воздухе. Известны также тригидрат  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (кристаллизующийся, в частности, из растворов, содержащих 54%  $\text{HNO}_3$ ) и дигидрат  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Безводный нитрат не выделен.

Нитрат бериллия хорошо растворяется в воде и спирте. В водном растворе заметно гидролизует.

При 60° кристаллы тетрагидрата плавятся в кристаллизационной воде, при 100° начинается разложение соли. Полное удаление окислов азота из окиси бериллия, получающееся в результате термического разложения  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ , происходит лишь при 1000°. Способность нитрата бериллия к разложению с образованием окиси послужила причиной его использования для изготовления колпачков газокалильных ламп.

Ф о с ф а т б е р и л л и я. Ортофосфат выделяется из растворов в виде тетрагидрата  $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . В виде микроскопически малых белых кристаллов может быть получен, если перекристаллизовать из 10%-ной уксусной кислоты осадок, полученный добавлением к раствору сульфата бериллия двухзамещенного ортофосфата натрия. При 100° тетрагидрат теряет одну молекулу воды. Полное обезвоживание наступает при более высокой температуре. Средний фосфат бериллия

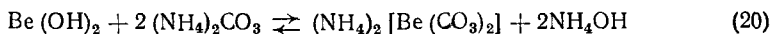
\* С  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  двойных солей не образуется [23].



трудно растворяется в воде. Известны также основные и кислые ортофосфаты, мета- и пирофосфаты бериллия. Большинство из них незначительно растворимо в воде.

**Карбонат бериллия.** Известны средний карбонат  $\text{BeCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и основные карбонаты различного состава. Плохо растворимый  $(\text{BeOH})_2\text{CO}_3$  образуется при взаимодействии водных растворов карбонатов щелочных металлов или карбоната аммония с солями бериллия. Из кипящих растворов выделяются в виде плотного осадка гидратированные основные карбонаты переменного состава:  $\text{BeCO}_3 \cdot n\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , где  $n = 2, 3, 4, 5, 7$ ;  $m = 1, 2, 3$ .

В избытке карбонатов щелочных металлов и карбоната аммония основные карбонаты и гидроокись бериллия образуют растворимые комплексные соединения, например



Реакция представляет большой интерес в связи с возможностью ее использования для отделения бериллия от алюминия и железа, так как гидроксиды этих элементов малорастворимы в карбонате аммония.

Средний карбонат бериллия образуется из тех же растворов, что и основной карбонат, но в присутствии большого избытка  $\text{CO}_2$ . Чтобы выделить средний карбонат, раствор упаривают в атмосфере  $\text{CO}_2$ . Несколько выше  $100^\circ$  средний карбонат начинает разлагаться, выделяя  $\text{CO}_2$ . Аналогично и другие карбонаты при прокаливании разлагаются на  $\text{BeO}$  и  $\text{CO}_2$ .

**Соли органических кислот.** Оксалат бериллия [1, стр. 42]. В виде тригидрата  $\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  получается при упаривании раствора основного карбоната с небольшим избытком щавелевой кислоты. Эта соль интересна тем, что она единственная из оксалатов двухвалентных металлов обладает значительной растворимостью (при  $25^\circ$  24,85% в расчете на безводный оксалат). Кроме того, отмечена относительно низкая электропроводность, равная одной четвертой электропроводности эквивалентного раствора сульфата бериллия. Это объясняется тем, что бериллий в растворе частично находится в виде комплекса  $[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ . При нагревании тригидрат неустойчив и уже около  $50^\circ$  переходит в моногидрат, который выше  $225^\circ$  разлагается до окиси. Скорость разложения увеличивается с ростом температуры. Термическое разложение оксалата предложено использовать как одну из стадий получения окиси бериллия особой чистоты.

**Оксикарбоксилаты (основные карбоксилаты)** [1, 3]. Среди органических производных бериллия большой интерес представляют оксикарбоксилаты — основные соли общей формулы  $\text{Be}_4\text{O}(\text{RCOO})_6$ . Для их получения можно использовать такие соединения бериллия, как окись или гидроокись (действуют органическими кислотами или их ангидридами), основной карбонат (действуют органическими кислотами) или другой оксикарбоксилат (можно действовать как органической кислотой, так и хлоран-

гидридом). В каждом отдельном случае предлагается своя методика для извлечения того или иного оксикарбоксилата из реакционной массы.

Хорошо изучены оксиформиат  $\text{Ve}_4\text{O}(\text{HCOO})_6$ , оксиацетат  $\text{Ve}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ , оксибензоат  $\text{Ve}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_6$ . Они очень летучи, при сублимации не разлагаются, гидролизуются лишь при нагревании. Основные соли растворяются во многих органических растворителях. Минеральными кислотами разлагаются, образуя соответствующую соль бериллия и выделяя свободную органическую кислоту. Могут быть использованы для экстракционного извлечения бериллия из смеси с другими элементами и для очистки возгонкой.

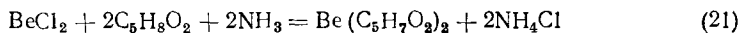
Оксиацетат бериллия  $\text{Ve}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  наиболее важен для технологии бериллия. Он может быть выделен из раствора гидрокси бериллия в концентрированной уксусной кислоте после его охлаждения. В обычных условиях кристаллы имеют форму октаэдров; при температуре около  $148^\circ$  кубическая модификация переходит в высокотемпературную моноклинную [24]. Горячей водой гидролизуется, образуя ацетаты переменного состава. В минеральных кислотах, за исключением соляной, растворяется, как и другие аналогичные соединения, разлагаясь. Растворяется в ацетоне, хлороформе, нитробензоле; почти не растворяется в эфире и мало — в этиловом спирте.

Подобно всем органическим производным бериллия оксиацетат его — ковалентное соединение. Плавится и кипит при низкой температуре ( $t_{\text{пл}} = 283^\circ$ ,  $t_{\text{кип}} = 325^\circ$ ), возгоняется почти без разложения. В вакууме может быть перегнан при температуре плавления. При прокаливании образуется окись бериллия. Подобное летучее соединение есть лишь у цинка, поэтому возгонкой оксиацетата бериллия и последующим его разложением можно получить окись бериллия высокой степени чистоты.

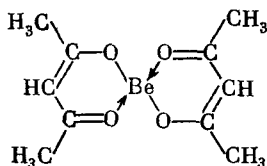
Оксиацетат бериллия склонен к реакциям присоединения, в результате которых получены комплексные аммиакаты и амины, связи в которых оцениваются как чисто ковалентные [25, 26]. Все они при нагревании разлагаются на исходные компоненты. Разлагаются и при растворении в таких слабополярных растворителях, как хлороформ.

Обращает на себя внимание сообщение о синтезе диоксигексаацетата бериллия  $\text{Ve}_5\text{O}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6$  [27], по свойствам напоминающего оксиацетат. Диоксиацетат устойчив при нагревании. Обладает значительной летучестью, может быть возгонан при  $240\text{—}250^\circ$  и  $5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. Плавится с разложением в капиллярах около  $300^\circ$ , образуя  $\text{Ve}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  и  $\text{VeO}$ .

Представляют интерес и другие комплексные соединения бериллия с органическими аддендами, из которых упомянем ацетилацетонат бериллия и соединение с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА). Ацетилацетонат — нейтральный комплекс бериллия с ацетилацетоном — получают, добавляя аммиачный раствор ацетилацетона к водному раствору соли бериллия:



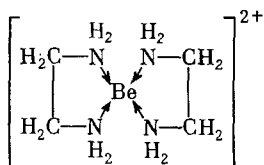
Выделенный осадок растворяют в минимальном количестве бензола и затем осаждают петролевым эфиром. Ацетилацетонат бериллия образует бесцветные моноклинные кристаллы;  $t_{пл} = 108,5^\circ$ ,  $t_{кпп} = 270^\circ\text{C}$ . Растворяется в органических растворителях; нерастворим в воде. Горячей водой, щелочами и кислотами разлагается. Соединению приписывают циклическую структуру:



Ацетилацетоновый комплекс, по данным рентгеновского исследования, имеет плоскостное расположение [1, стр. 80].

Высокую летучесть ацетилацетоната бериллия можно использовать в газовой хроматографии в чисто исследовательских целях и для разделения близких по свойствам металлов [22]. Хорошая растворимость ацетилацетоната бериллия во многих органических растворителях, в частности в хлороформе, используется в аналитической практике для отделения бериллия от примесей экстракцией в присутствии комплексообразователей, препятствующих экстрагированию примесей [28].

Комплексный катион бериллия с этилендиамином, образующийся при растворении гидроксида бериллия в водных растворах этилендиамина, имеет вид

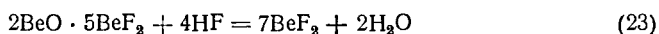


ЭДТА образует с бериллием комплекс, значительно менее устойчивый (особенно в нейтральной и щелочной средах), чем соответствующие комплексы с рядом элементов, сопутствующих бериллию (Al, Fe, Ca и др.). Это свойство комплекса используется в технологии [7] и аналитической практике [29]. Например, в присутствии ЭДТА бериллий можно осадить в виде гидроксида из растворов, содержащих алюминий и железо.

**Соединения с галогенами.** Свойства фторида бериллия отличаются от свойств остальных его галогенидов. Это различие определяется разным характером связи бериллий — галоген. Связь Be — F по преимуществу ионная, связи Be с другими галогенами по преимуществу ковалентные, причем степень ковалентности увеличивается от Cl к I. Этим объясняется устойчивость чисто фторидных комплек-

сов бериллия и способность хлоридов, бромидов и иодидов (но не фторидов) образовывать стабильные комплексы с нейтральными лигандами.

Фторид бериллия  $\text{BeF}_2$  — бесцветное гигроскопичное вещество. Может быть получен упариванием раствора  $\text{Be}(\text{OH})_2$  в плавиковой кислоте и дальнейшим высушиванием в токе  $\text{HF}$ . Другой путь получения безводного фторида бериллия — фторирование газобразным фтором, а также гидрофторирование оксифторида или карбида бериллия:



В промышленности часто пользуются термическим разложением фторобериллата аммония\*:



Фторид бериллия — одно из самых устойчивых соединений бериллия (теплота образования из элементов 241 ккал/моль), вследствие чего не все применяемые на практике восстановители восстанавливают его до металла. В табл. 21 приведено изменение изобарно-изотермического потенциала восстановления фторида бериллия водородом, натрием, кальцием и магнием. Данные таблицы показывают, что  $\text{BeF}_2$  можно восстановить перечисленными металлами, водород же восстановить фторид бериллия до металла не может.

Таблица 19

Изменение изобарно-изотермического потенциала для некоторых реакций восстановления фторида бериллия [3]

Реакция	Изменение потенциала, кДж/моль		
	298°K	1000°K	2000°K
$\text{BeF}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Be} + 2\text{HF}$	+360,1	+251,1	+628,3
$\text{BeF}_2 + 2\text{Na} \rightleftharpoons \text{Be} + 2\text{NaF}$	-179,8	-572,5	—
$\text{BeF}_2 + \text{Mg} \rightleftharpoons \text{Be} + \text{MgF}_2$	-137,4	-118,5	—
$\text{BeF}_2 + \text{Ca} \rightleftharpoons \text{Be} + \text{CaF}_2$	-260,1	—	—

Температура плавления  $\text{BeF}_2$  — около 800°, температура кипения 1327°. Расплавленный, он при застывании образует стекловидную массу. Это объясняется тем, что по структуре  $\text{BeF}_2$  аналогичен  $\text{SiO}_2$ . Известны три модификации фторида бериллия — типа кварца (до 420°), типа тридимита (420—480°) и типа кристобалита (680—800°) [30, 31], т. е. полиморфные модификации соответствуют модификациям  $\text{SiO}_2$ .

\* Разложение  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  — с достаточной скоростью протекает при 400°, но получающийся продукт — тонкий порошок, легко гидролизует. Поэтому практически применяют высокотемпературное разложение [3, стр. 53].

Фторид бериллия хорошо растворяется в воде (до 18 моль/л), частично при этом гидролизуясь. Считают, что в растворе фторид бериллия находится главным образом в виде комплекса

$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \nearrow \\ \text{Be} \\ \nwarrow \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{F} \\ \leftarrow \\ \text{F} \end{array} \right]$ . Это мнение подтверждается низкой электропроводностью и малой криоскопической константой раствора  $\text{BeF}_2$ .

Если упарить раствор и сухой остаток прокалить, то образуется оксифторид бериллия  $2\text{BeO} \cdot 5\text{BeF}_2$  — пушистый белый порошок. Подобно фториду бериллия оксифторид хорошо растворяется в воде и из расплава застывает в виде стекла. В расплавленном состоянии оба соединения ничтожно электропроводны.

Ни фторид, ни оксифторид бериллия не растворяются в абсолютном спирте и в его смеси с эфиром.  $\text{BeF}_2$  не растворяется в плавиковой кислоте. При растворении в серной кислоте идет обменная реакция — образуются плавиковая кислота и сульфат бериллия. При растворении в жидком аммиаке ( $-78,5^\circ\text{C}$ ) образуется соединение  $\text{BeF}_2 \cdot \text{NH}_3$ , разлагающееся при повышении температуры. Это соединение — единственный, к тому же нестабильный аммиакат, так как (выше на это указывалось) фториды в отличие от других галогенидов не склонны давать комплексы с нейтральными лигандами.

**Фторобериллаты.** Выше говорилось о склонности бериллия образовывать комплексы, в частности, с фтором. Фторобериллатные комплексные ионы  $\text{BeF}^+$ ,  $\text{BeF}_3^-$  и  $\text{BeF}_4^{2-}$  обнаружены\* даже в водных растворах  $\text{BeF}_2$ . Комплексообразование усиливается в избытке  $\text{F}^-$  и, в частности, в растворах фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. Комплексообразование носит ступенчатый характер:



Имеются данные о константах нестойкости упомянутых фторобериллатных ионов [32, 33, 34]. Образующиеся в растворах комплексные анионы дают соли, в частности, со щелочными и щелочноземельными катионами. Известны, например, фторобериллаты  $\text{Me}^I \text{BeF}_3$ ,  $\text{Me}_2^I \text{BeF}_4$ ,  $\text{Me}_3^I \text{BeF}_5$ ,  $\text{Me}^{II} \text{BeF}_4$ , существование которых было подтверждено при изучении систем  $\text{BeF}_2 - \text{MeF}$ ,  $\text{BeF}_2 - \text{MeF}_2$ ,  $\text{BeF}_2 - \text{MeF} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BeF}_2 - \text{MeF}_2 - \text{H}_2\text{O}$  [35, 36, 37]. На использовании фторобериллатов основана технология вскрытия бериллиевых руд фторидными методами и технология металлотермического получения бериллия. В связи с последней несомненный интерес представляют данные о плавкости в системе  $\text{BeF}_2 - \text{MgF}_2$  (рис. 27). В расплавленном состоянии  $\text{BeF}_2$

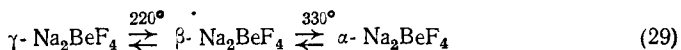
\* Следует иметь в виду, что фторобериллатные ионы гидратированы, так, например, ион  $\text{BeF}^+$  имеет вид  $[\text{BeF}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  (в соответствии с четверной координацией бериллия).

и  $MgF_2$  неограниченно взаимно растворимы, но взаимодействия между ними не обнаружено, т. е. они не образуют ни соединений, ни твердых растворов [38].

В сравнении с другими фторобериллатами наибольшую роль играют в технологии соли типа  $Me_2^I BeF_4$ , очень близкие по структуре к силикатам. Соли типа  $Me^I BeF_3$  устойчивы лишь в определенных условиях; растворяются инконгруэнтно, образуя  $Me_2^I BeF_4$ . Для всех фторобериллатов, за исключением  $Li_2 BeF_4$  и  $Na_2 BeF_4$ , характерен изоморфизм с сульфатами, так как ионы  $BeF_4^{2-}$  и  $SO_4^{2-}$  кристаллохимически близки. Подтверждением сказанному служит и факт образования непрерывного ряда твердых растворов в системе  $(NH_4)_2 SO_4 - (NH_4)_2 BeF_4 - H_2O$  [39]. В отличие от  $BeF_2$  все фторобериллаты в расплавленном состоянии электропроводны. Электропроводны и растворы фторобериллатов, чем они отличаются также от растворов  $BeF_2$ .

Изучены и описаны фторобериллаты щелочных и щелочноземельных элементов, серебра, таллия, свинца и ряда других элементов. Мы рассмотрим лишь фторобериллаты натрия и аммония, так как некоторые из них имеют важное значение в технологии бериллия.  $NaBeF_3$  впервые получил Мариньяк, упаривая раствор, содержащий  $NaF$  и большой избыток  $BeF_2$ . В связи с тем, что  $NaBeF_3$  растворяется инконгруэнтно и плавится с разложением, в технологии применения не имеет.  $Na_2 BeF_4$  — наиболее устойчивый фторобериллат. Его впервые получил также Мариньяк, упаривая раствор с соотношением  $NaF : BeF_2 = 2 : 1$ . Растворяется в воде конгруэнтно.

Известны три температурные модификации тетрафторобериллата натрия [40]\*:



Растворимость устойчивой ромбической  $\gamma$ -формы 1,37 г/100 г  $H_2O$  при  $20^\circ C$ . Моноклинная  $\beta$ -модификация обладает практически такой же растворимостью, тем более, что очень легко переходит в  $\gamma$ -форму. У высокотемпературной  $\alpha$ -модификации гексагональная структура.

Хотя упомянутые фторобериллаты натрия малорастворимы, их используют в технологии для отделения от алюминия, комплексные фториды которого растворимы еще меньше. В присутствии фторида натрия растворимость  $\gamma\text{-}Na_2BeF_4$  значительно уменьшается; эвтони-

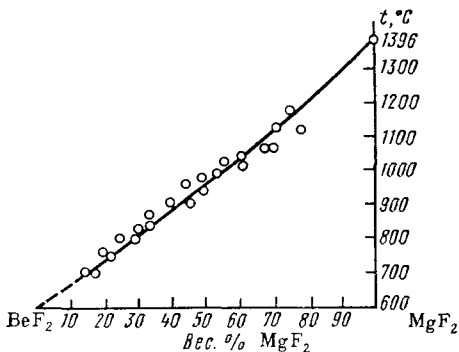


Рис. 27. Диаграмма плавкости системы  $BeF_2 - MgF_2$  [38]

\* Есть указания на существование еще двух высокотемпературных модификаций тетрафторобериллата натрия [41].

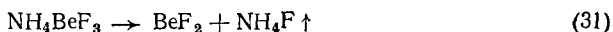
ческий раствор в системе  $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{BeF}_4 - \text{H}_2\text{O}$  содержит лишь 0,19% тетрафторобериллата натрия. Фторид бериллия, напротив, увеличивает растворимость  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$ .

Известны и другие фторобериллаты натрия, обнаруженные при изучении систем  $\text{NaF} - \text{BeF}_2$  и  $\text{NaF} - \text{BeF}_2 - \text{H}_2\text{O}$  [37, 42]:  $\text{Na}_3\text{Be}_2\text{F}_7$ , инконгруэнтно плавящийся при  $348^\circ$ ;  $\text{Na}_3\text{BeF}_5$ , существующий выше  $420^\circ$ ;  $\text{Na}_4\text{Be}_3\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , растворяющийся инконгруэнтно. Но практического значения они не имеют.

Фторобериллаты аммония также получают упариванием растворов, содержащих фториды аммония и бериллия в соответствующих отношениях. Известны два фторобериллата аммония:  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  и  $\text{NH}_4\text{BeF}_3$ . Оба хорошо растворяются в воде: при комнатной температуре растворимость  $\text{NH}_4\text{BeF}_3$  32 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  — 54 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ . При нагревании до  $230^\circ$  тетрафторобериллат аммония разлагается по реакции



При повышении температуры до  $270^\circ$  образуется  $\text{BeF}_2$ :



Выше (стр. 179) указывалось на применение термического разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  для получения  $\text{BeF}_2$ .

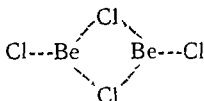
Из растворов фторобериллата аммония соли бария осаждают труднорастворимый фторобериллат бария. Эта реакция предложена для количественного определения бериллия [43].

Хлорид бериллия — белые или слегка зеленоватые игольчатые кристаллы, расплывающиеся на воздухе из-за сильной гигроскопичности; плотность 1,9 г/см<sup>3</sup>.  $\text{BeCl}_2$  можно получить хлорированием  $\text{BeO}$  различными хлорирующими агентами. Наиболее употребительна реакция между окисью бериллия и хлором в присутствии угля (8), идущая при  $800^\circ$ . При  $500$  и  $450^\circ$  идет хлорирование соответственно фосгеном (11) и четыреххлористым углеродом (12).

Различные авторы указывают температуру плавления  $\text{BeCl}_2$  в пределах  $400-440^\circ$  и температуру кипения в пределах  $482-525^\circ$ . Но уже при  $400^\circ$  начинается сублимация с образованием волокнистых кристаллов полимерной структуры, в которых координация близка к тетраэдрической (стр. 166). На рис. 25 (стр. 166) схематично показано строение полимерного  $\text{BeCl}_2$  в кристалле [2, стр. 69].

Кроме вышеуказанной ромбической модификации существуют еще три модификации  $\text{BeCl}_2$ , из которых наиболее стабильна  $\beta$ -форма, относящаяся также к ромбической сингонии. Полиморфизм хлорида бериллия, связанный с возможностью различной упаковки тетраэдров  $[\text{BeCl}_4]$ , по-видимому, является причиной разброса точек плавления, определенных разными авторами [1, стр. 62].

В парах при температурах от  $500$  до  $600^\circ$  хлорид существует в виде димера  $\text{Be}_2\text{Cl}_4$ , для которого предложена [1, 63] структурная формула



Повышение температуры ведет к диссоциации, т. е. к образованию линейных мономеров  $\text{BeCl}_2$  (см. стр. 166).

Легучесть хлорида бериллия ниже, чем хлоридов алюминия, железа и кремния (рис. 28). Этим пользуются для отделения бериллия от указанных элементов, например, при хлорировании берилла.

Хлорид бериллия — менее прочное соединение, чем его фторид ( $\Delta H$  образования — 112,6 ккал/моль); но и не восстанавливается водородом.

Как и фторид, восстановить его можно такими металлами, как натрий, магний и кальций. В табл. 20 представлено изменение изобарно-изотермического потенциала для некоторых реакций восстановления  $\text{BeCl}_2$ .

Расплавленный  $\text{BeCl}_2$  практически не электропроводен. Добавление в расплав щелочных хлоридов, в том числе хлорида натрия, повышает электропроводность и понижает температуру расплава, что имеет существенное значение для электролитического производства бериллия. Оптимальный состав электролита был найден в результате изучения плавкости в системе  $\text{BeCl}_2$  —  $\text{NaCl}$  (рис. 29). В системе обнаружена низкотемпературная эвтектика (215°), содержащая 50 мольн. %  $\text{BeCl}_2$

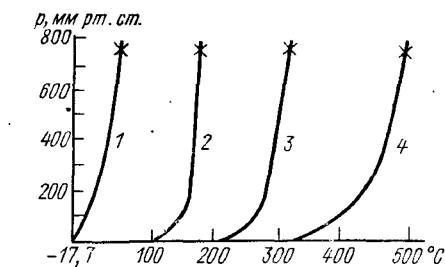


Рис. 28. Зависимость давления пара  $\text{SiCl}_4$  (1),  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  (2),  $\text{FeCl}_3$  (3),  $\text{BeCl}_2$  (4) от температуры (x — точки кипения) [3]

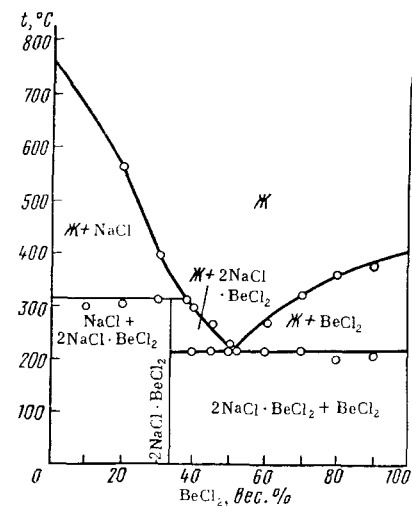


Рис. 29. Диаграмма плавкости системы  $\text{BeCl}_2$  —  $\text{NaCl}$  [3]

[14], и инконгруэнтно плавящееся соединение  $\text{Na}_2\text{BeCl}_4$ . В этом соединении бериллий координационно связан с хлором, но связь неустойчива; в водных растворах подобных анионных комплексов не обнаружено.

В воде  $\text{BeCl}_2$  легко растворяется, выделяя значительное количество тепла. Склонен к гидролизу, но в меньшей степени, чем  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{AlCl}_3$ . Степень гидролиза зависит от pH раствора. Присутствие соляной кислоты подавляет гидролиз. В концентрированных солянокислых растворах образует с  $\text{HCl}$  катионные комплексы, например  $[\text{BeCl}]^+$  ( $\lg K = -0,66$ ). Но тем не менее вполне очевидна малая склонность бериллия к образованию хлоридных комплексов. Доказательством тому слу-



## Изменения изобарно-изотермического потенциала некоторых реакций восстановления хлорида бериллия [3]

Реакция	Изменение потенциала, кДж/моль		
	298°К	1000°К	2000°К
$\text{BeCl}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Be} + 2\text{HCl}$	+245,9	+145,4	+100,3
$\text{BeCl}_2 + 2\text{Na} \rightleftharpoons \text{Be} + 2\text{NaCl}$	-338,5	-285,2	-85,6
$\text{BeCl}_2 + \text{Mg} \rightleftharpoons \text{Be} + \text{MgCl}_2$	-157,5	-138,6	-34,8
$\text{BeCl}_2 + \text{Ca} \rightleftharpoons \text{Be} + \text{CaCl}_2$	-318,1	-306,3	-234,9

жит также хорошая электропроводность растворов  $\text{BeCl}_2$  (в отличие от растворов фторида бериллия).

При изучении системы  $\text{BeCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$  обнаружено существование двух устойчивых гидратов —  $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Тетрагидрат растворяется конгруэнтно, дигидрат — инконгруэнтно. При нагревании тетрагидрата удаляется часть соляной кислоты и образуются труднорастворимые в воде основные соли переменного состава. Основные соли выделяются также при упаривании водных растворов хлорида бериллия.  $\text{BeCl}_2$  хорошо растворим в спиртах — метиловом, этиловом, амиловом.

Большая склонность  $\text{BeCl}_2$  образовывать комплексы с нейтральными аддендами (в противоположность  $\text{BeF}_2$ ) может быть показана на примере аммиакатов. Известны четыре аммиаката хлорида бериллия:  $\text{BeCl}_2 \cdot 12\text{NH}_3$ ,  $\text{BeCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ ,  $\text{BeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , причем низшие аммиакаты достаточно устойчивы, тогда как для фторида известен лишь один неустойчивый аммиакат. Аналогичные комплексы получены со многими органическими аддендами (с пиридином, ацетоном, эфиром, нитрилами и др.). Наиболее важен из них диэфират  $\text{BeCl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , получаемый растворением  $\text{BeCl}_2$  в эфире.

Хлорид бериллия используется как сырье для получения бериллия электролизом, а также как катализатор реакции Фриделя-Крафтса и полимеризации [1, стр.67].

**Б р о м и д и и о д и д б е р и л л и я.** И тот и другой получают непосредственным взаимодействием бериллия с галогеном около 500°. Поскольку гидролизуемость галогенидов бериллия увеличивается от фторида к иодиду, последний особенно подвержен гидролизу, поэтому при его получении надо исключить возможность попадания влаги. Плотность  $\text{BeBr}_2$  — 3,46 г/см<sup>3</sup>,  $\text{BeI}_2$  — 4,32 г/см<sup>3</sup>. Это легко сублимирующие кристаллы. Плавятся при ~500°; при этом давление пара их велико, особенно у  $\text{BeBr}_2$ , который начинает возгоняться при более низкой температуре.  $\text{BeBr}_2$  кипит при 520°. Данные о температуре кипения  $\text{BeI}_2$  противоречивы (590 и 488°).

В парах, вблизи температуры плавления, молекулы бромидов и иодида димерны ( $\text{Be}_2\text{Hal}_4$ ).

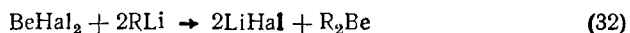
Способность давать комплексы с нейтральными аддендами падает от хлорида к иодиду, поэтому соединение, подобное диэфирату хлорида

бериллия, известно лишь для  $\text{BeBr}_2$ . Это соединение  $\text{BeBr}_2 \cdot 2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$  — чрезвычайно активный катализатор для реакций бромирования [10]. Иодид бериллия образует аммиакаты трех типов (для хлорида известно четыре).

Бромид бериллия в атмосфере  $\text{CO}_2$  возгоняется без разложения. Это свойство можно использовать для его очистки.

Ранее сообщалось [7] о предложении получать бериллий разложением его иодида на раскаленной вольфрамовой нити в связи с диссоциацией  $\text{BeI}_2$  при  $750\text{--}900^\circ$ . Но эти данные подвергаются сомнению в более поздних работах, где указывается на значительную устойчивость  $\text{BeI}_2$  [1, стр. 69].

**Металлорганические соединения.** Бериллий образует металлорганические соединения двух типов —  $\text{R}_2\text{Be}$  и  $\text{RHalBe}$  (где R — органический радикал). Соединения типа  $\text{R}_2\text{Be}$  можно получить по реакции



Эти соединения крайне чувствительны к воздействию влаги, кислорода и двуокиси углерода. Растворяются в эфире. Низшие гомологи самовоспламеняются на воздухе, а метилбериллий может воспламениться и в атмосфере  $\text{CO}_2$ . Все металлорганические соединения при нагревании подвергаются пиролизу с отщеплением углеводородов. Наиболее термически устойчив (до  $200^\circ$ ) метилбериллий  $(\text{CH}_3)_2\text{Be}$ ; выше  $200^\circ$  он разлагается, образуя гидрид бериллия. Пиролиз метилбериллия — один из методов получения гидрида бериллия.

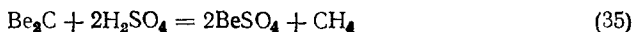
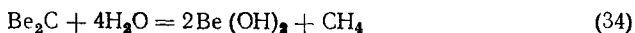
**Соединения с другими неметаллами.** Сульфид бериллия [10] можно получить взаимодействием серы и бериллия в атмосфере водорода, нагревая 10—20 мин при  $1000\text{--}1300^\circ$ . Полученный таким способом сульфид бериллия фосфоресцирует в вакууме при  $1300^\circ$  в присутствии следов других металлов. Следы железа вызывают синее свечение, висмута — слабое фиолетовое, сурьмы — слабое желтое. Фосфоресценция усиливается в присутствии  $\text{NaCl}$ . В воде  $\text{BeS}$  растворяется плохо и с разложением, но по сравнению с  $\text{Al}_2\text{S}_3$  более устойчив. Разбавленные кислоты разлагают сульфид — выделяется  $\text{H}_2\text{S}$ . Все галогены, за исключением иода, при взаимодействии с сульфидом бериллия образуют галогениды:



Иод на сульфид бериллия не действует.

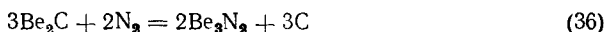
Карбид бериллия  $\text{Be}_2\text{C}$  получают, нагревая порошкообразный бериллий с сажей до  $1700^\circ$  в нейтральной атмосфере. Это соединение, имеющее антифлюоритную структуру (плотность  $2,44 \text{ г/см}^3$ ), можно представить как производное метана. Такое соединение могут образовывать лишь небольшие по размерам ионы. Для  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  известны только производные ацетилена  $\text{MgC}_2$  и  $\text{CaC}_2$  [1, стр. 98]. Цвет карбида — от янтарного до темно-коричневого в зависимости от содержания примеси углерода. Обладает большой твердостью, большей, чем карбид кремния, и немного уступающей твердости карбида бора.

Температура плавления в атмосфере аргона 2400°. Водой и разбавленными кислотами гидролизуетсЯ с выделением метана:

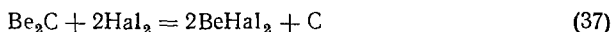


В то же время компактный карбид на воздухе, даже влажном, устойчив. Может служить тугоплавким материалом, так как в отсутствие влаги и кислорода не разлагается до 2100°.

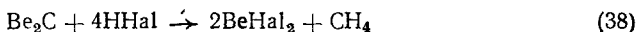
Карбид бериллия достаточно реакционноспособен. При 1000° взаимодействует с азотом, образуя нитрид  $\text{Be}_3\text{N}_2$ :



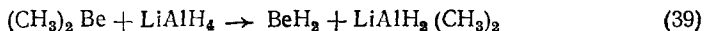
В атмосфере галогенов, за исключением иода, переходит в галогенид, выделяя углерод:



При взаимодействии с галогеноводородами образуются галогенид и метан:



Гидрид бериллия. Синтез гидрида бериллия был описан впервые в 1951 г. Он заключается во взаимодействии эфирного раствора диметилбериллия с алюмогидридом лития [45]:

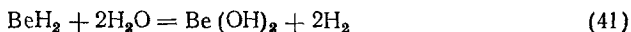


Другой метод получения  $\text{BeH}_2$  — разложение органических соединений, в том числе диметилбериллия, при температуре около 200°.

Гидрид бериллия при комнатной температуре — твердое вещество белого цвета, разлагающееся при нагревании до 125° на элементы



Вода разлагает его на гидроокись и свободный водород:



**Важнейшие области применения бериллия.** Для бериллия характерен значительный разрыв между временем его открытия А. Вокеленом в 1798 г. и началом широкого промышленного применения в 30-х годах текущего столетия. Причина тому — трудности, связанные не только с переработкой бериллиевого сырья, но и со сложностью получения чистого металла, с его химической активностью, особенно большим сродством к газам, в первую очередь к кислороду и азоту. Отсутствие чистого бериллия как объекта исследования не позволяло долгое время оценить его замечательные свойства, а следовательно, и с наибольшей полнотой определить области его применения. Долгое время применение бериллия было связано лишь с использованием свойств его окиси, употреблявшейся для изготовления огнеупорных изделий, высококачественного фарфора для электроизоляторов, газокалильных колпачков и специальных стекол [3, 7, 16].

По мере изучения свойств металлического бериллия он приобретал все большее значение в технике. Необычайно широкое применение получили медно-бериллиевые сплавы — так называемые «бериллиевые бронзы», на изготовление которых до недавнего времени расходовалось около 80% всего производимого бериллия. Это непревзойденные по многим качествам материалы, в частности, по способности противостоять усталости и износу при высокой температуре и при этом сохранять электропроводность. Пружины, изготовленные из них, более гибки, чем пружинная сталь; их применяют при работе в условиях вибрации. Бериллиевые бронзы применяются также при изготовлении шасси самолетов, неискрящих инструментов, в обоймах спецподшипников, работающих в условиях усиленного трения. В некоторых случаях к медно-бериллиевым сплавам делают различные присадки, например кобальта — для получения мелкозернистой структуры, серебра — для снижения сопротивления контактирующей поверхности [46].

Сплавы Al-Mg-Be и Be-Al, отличающиеся большой легкостью, применяются в самолетостроении и ракетной технике. Добавка бериллия к платине (0,06% Be) сообщает ей твердость 20%-ного Ir-Pt-сплава. Известны коррозионностойкие сплавы на бериллиевой основе, содержащие до 2% Ca, V, Ni, Zr. В последнее время большое внимание уделяется интерметаллическим соединениям бериллия с тугоплавкими металлами, в первую очередь с танталом и цирконием ( $ZrBe_{13}$  и  $Ta_2Be_{17}$ ); их изготавливают в США в промышленных масштабах [47]. Тугоплавкость бериллидов, легкость и устойчивость к окислению до  $1650^\circ$  делают их идеальными конструкционными материалами для ракет, управляемых снарядов и спутников. Изучаются свойства и возможности использования бериллидов Nb, W, Mo, а также редкоземельных элементов [17, 48].

Большой толчок к расширению областей применения бериллия вызвало изучение свойств ядра его атома. В связи с этим, например, выявилась возможность использовать его в качестве источника нейтронов при облучении  $\alpha$ -частицами (Ra-Be и Pu-Be-источники) и для изготовления окон рентгеновских трубок, выполненных в виде тонкого листа из спрессованного порошка бериллия; проникаемость таких окон для рентгеновских лучей в 17 раз больше, чем окон из алюминия, применявшегося для этих целей ранее. После второй мировой войны бериллий приобрел исключительно большое значение в ядерной технике как замедлитель и отражатель тепловых нейтронов и как конструкционный материал, что поставило этот металл в разряд стратегических материалов.

В настоящее время бериллий становится серьезным конкурентом для обычно применяемых авиационных материалов. Облегченные конструкции самолетов с применением бериллия увеличивают дальность и потолок полетов. Велики перспективы его применения в ракетостроении. Уже теперь в США 30% производимого бериллия используется для изготовления летательных аппаратов. Широкое применение он находит в конструкциях точных приборов, в первую очередь в системах наведения и управления, где от материала требуется максималь-

ная стабильность размеров [49]. Имеются сведения о применении его в качестве добавки к ракетному топливу для увеличения силы тяги и стабильности горения [50].

Оксид бериллия, как и сам металл, находит применение в ядерной технике в качестве замедлителя и отражателя нейтронов и как конструкционный материал, особенно в высокотемпературных реакторах. В традиционных областях применения значение окиси бериллия не только сохранилось, но и увеличилось; как огнеупорный материал  $\text{BeO}$  в ряде случаев незаменима. Это касается, в частности, изготовления тиглей для плавки металлов ( $\text{Be}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{Ti}$ ), где используется такое уникальное свойство  $\text{BeO}$ , как необычайно высокая теплопроводность наряду с огнеупорностью. Широко используется при конструировании индукционных печей и вакуумных нагревательных приборов. Весьма перспективным огнеупорным материалом является пористая керамика из окиси бериллия, получаемая пенометодом [51] и выдерживающая температуру  $1750^\circ$ . В связи с высокой устойчивостью к тепловому удару  $\text{BeO}$  находит применение в авиации для изготовления лопастей газовых турбин и деталей реактивных двигателей. Важная область применения окиси бериллия — получение медно-бериллиевой лигатуры, используемой в производстве бериллиевых бронз. Применяется  $\text{BeO}$  и как катализатор в некоторых органических синтезах.

Находят применение и другие соединения бериллия, большей частью в ядерной энергетике (фторид и карбид бериллия). В настоящее время изучается возможность использования металлорганических соединений бериллия для увеличения теплоты сгорания углеводородного топлива [52].

Различным областям применения соответствует разнообразие товарных форм бериллия. Американские фирмы бериллий выпускают в виде порошков различного гранулометрического состава, кусков, брусков, проволоки, труб, профилей различной формы и размеров. Кроме того, производятся окись, фторид, сульфат и нитрат бериллия достаточной степени чистоты [49, 53]. Запасы металлического бериллия США в 1969 г. были 229 т, а сплавов  $\text{Be-Cu}$  7387 т [54]. Цены в 1969 г. колебались, в зависимости от качества металла, от 119 до 440 долларов за 1 кг [55].

**Минералы, руды и месторождения бериллия.** По распространенности бериллий занимает 32-е место среди других элементов; его содержание в земной коре по последним данным  $(2,0 \div 4,2) \cdot 10^{-4}\%$  [56]. Это типично литофильный элемент, что подтверждается его распределением в различных горных породах. Он встречается в виде собственных минералов или входит в состав других минералов в качестве изоморфной примеси, причем наибольшее его количество находится в настолько рассеянном состоянии, что существующими в настоящее время методами обнаружить его чрезвычайно трудно, а иногда и невозможно. Известны 40 бериллиевых минералов [57], большая часть которых изучена мало. Преобладающее значение имеют силикаты; известны фосфаты и окислы; встречаются антимонаты, бораты, арсенаты и карбонаты; сульфидов не обнаружено.

Основные минералы бериллия в связи с дефицитностью этого элемента образовались на поздних стадиях кристаллизации магмы. Концентрированию бериллия в расплаве препятствовал изоморфный захват его при кристаллизации других силикатных минералов. Захват определяется сходством тетраэдрических комплексов бериллия, алюминия и кремния, т. е. замещением кремнекислородных и алюмокислородных комплексов на бериллиево-кислородные, бериллиево-фторидные или бериллиево-гидроксильные комплексы. Но такого рода гетеровалентный изоморфизм, по-видимому, характерен для узко ограниченных условий минералообразования, так как иначе имело бы место полное рассеяние бериллия. Например, при кристаллизации минералов из щелочной магмы вследствие изоморфного захвата бериллий не накапливается. Напротив, при кристаллизации гранитов захвата бериллия практически не происходит; это приводит к накоплению бериллия в пегматитах и грейзенах, связанных с кислой магмой. И действительно, все известные месторождения бериллия — постмагматические образования, связанные с поздними стадиями пегматитового или различными этапами гидротермально-пневматолитического процесса.

Основной, а до недавнего времени и единственный минерал промышленного значения — берилл — обладает кольцевой структурой. Своёобразие ее заключается в образовании кольцами силикатных групп  $[\text{Si}_6\text{O}_{12}]$  сквозных каналов, внутри которых располагаются примесные катионы и молекулы воды. Как и все кольцевые силикаты, бериллий с трудом поддается разложению. Обычные примеси — щелочные элементы Li, Na, K, Rb, Cs, меньшее значение имеют Mg, Mn, Fe, Cr,  $\text{H}_2\text{O}$ . В зависимости от содержания щелочных элементов различают четыре модификации берилла [58]: 1) бесщелочной,  $\sum \text{R}_2\text{O} \leq 0,5\%$ ; 2) натриевый,  $\text{Na} > 0,5\%$ ; 3) натриево-литиевый,  $\text{Na} + \text{Li} > 1\%$ ; 4) цезиевый,  $\text{Cs} > 1\%$ . Наиболее распространены натриевый и натриево-литиевый бериллы. Чистый берилл бесцветен; окраска его обусловлена примесями, главным образом железом и хромом. С увеличением содержания щелочей интенсивность окраски уменьшается. Окрашенные и хорошо закристаллизованные разновидности берилла используются как драгоценные камни: изумруд (зеленый), аквамарин (зеленовато-голубой), воробьевит\* (розовый), гелиодор (желтый).

Берилл встречается почти во всех минеральных образованиях, за исключением собственно магматических. Но для промышленного использования до последнего времени разрабатывались лишь месторождения крупнокристаллического берилла, связанные с гранитными пегматитами, позволяющие применять ручную рудоотборку. Большая потребность в бериллии побудила к разработке более усовершенствованных методов обогащения и к использованию других типов месторождений, содержащих мелкокристаллический и мелкокрапленный берилл, в частности, комплексные сподумен-берилловые руды.

Интенсивные исследования, проводившиеся в последние годы во многих странах, привели к открытию новых промышленных типов месторождений гидротермально-пневматолитического характера. Основные минералы этих месторождений — бертрандит, фенакит, хризоберилл, а в некоторых случаях барилит и эвклаз, считавшиеся до 60-х годов текущего столетия минералогической редкостью [59].

Б е р т р а н д и т  $\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$  — минерал бесцветный, иногда бледно-желтый, содержит до 42%  $\text{BeO}$ ; в качестве примесей иногда при-

\* В воробьевите иногда содержится до 3%  $\text{Cs}_2\text{O}$ .

сутствуют  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ . Кристаллизация его происходила в широком диапазоне условий минералообразования, но при явно выраженном дефиците алюминия.

**Фенакит**  $Be_2[SiO_4]$  — островной силикат, содержит до 46%  $BeO$ . Обычно бесцветен, но иногда окрашен примесями в винно-желтый или розовый цвет. Генетически родствен берtrandиту.

**Хризоберилл**  $Al_2BeO_4$  содержит до 20%  $BeO$ . Окрашен в цвета от зеленого и зеленовато-желтого до буровато-желтого. Изумрудно-зеленая драгоценная разновидность хризоберилла известна под названием александрита. Окраска александрита вызвана примесью  $Cr^{3+}$ . Образование хризоберилла связано в основном с пегматитовым и гидротермально-пневматолитическим процессами в условиях резкого недостатка  $SiO_2$ .

**Барилит**  $BaBe_2[Si_2O_7]$  встречается в виде бесцветных, белых и голубоватых образцов. Содержит около 15%  $BeO$ .

**Эвклаз**  $Al[BeSiO_4(OH)]$  — минерал типично гидротермального происхождения. Окраска определяется примесями. Содержание  $BeO$  17%. Ввиду того, что и барилит и эвклаз до недавнего времени встречались в ничтожных количествах, сведения о них чрезвычайно ограничены.

Определенный практический интерес как перспективное сырье представляют **гельвин** и **даналит** — минералы гидротермально-пневматолитического происхождения, образующиеся при недостатке  $Si$  или  $Al$  и высоком содержании серы, железа и марганца.

Вновь открытые месторождения бериллиевых руд обладают определенными преимуществами по сравнению с пегматитами, являвшимися до последних лет основным источником бериллиевого сырья. Во-первых, рудой в таких месторождениях, как правило, служит большая масса породы, что позволяет их разрабатывать открытым способом. Во-вторых, обнаруженные в указанных месторождениях минералы содержат по сравнению с бериллом больше  $BeO$ .

В табл. 21 приведены данные о добыче бериллиевого сырья в основных странах-поставщиках его на мировой рынок. Большую часть сырья, добываемого в капиталистических странах, потребляют США.

Таблица 21

Производство берилловых концентратов (в т) [54]

Основные страны-производители	1967 г.	1968 г.	1969 г.
Бразилия . . . . .	1444	2291	3100
Индия . . . . .	1435	1432	1433
Аргентина . . . . .	296	654	570
ЮАР . . . . .	346	398	316
США . . . . .	—	168	—
Мировая добыча . . . . .	5442	7219	7926

В странах Западной Европы не известно крупных месторождений бериллия. Устойчивая, хотя и небольшая добыча (20 т в год) имеется лишь в Португалии [54, 59].

Цена 1 т концентрата, содержащего 11% BeO, 412 долларов [55].

**Обогащение бериллиевых руд.** Методы обогащения бериллиевых руд зависят от технологического типа руды (степени измельченности минерала) и минералогической формы бериллия в рудах. По минералогическому составу бериллиевые руды можно подразделить на следующие типы [60]: 1) берилловые (80% Be представлено бериллом); 2) сподумен-берилловые; 3) хризоберилл-фенакитовые; 4) бертрандитовые; 5) гельвин-даналитовые. Кроме того, имеются сведения о месторождениях, основными минералами которых являются эвклаз и барилит [59].

Крупнокристаллические берилловые руды пегматитовых месторождений до сих пор обогащаются ручной рудоотборкой, что дает возможность извлекать лишь 30% содержащегося в руде бериллия. Это объясняется, с одной стороны, тем, что в месторождениях такого типа берилл извлекается чаще всего попутно с выборкой изумрудов, а с другой стороны, трудностью механического обогащения в связи с близостью физических свойств берилла и сопутствующих минералов (полевые шпаты, слюды, кварц). Но в этом направлении ведутся исследования, в результате которых был предложен, например, такой метод, как гравитационное обогащение в тяжелых средах с использованием тетрабромэтана и лигроина (разбавитель). Это позволило получить концентрат с содержанием 9,7% BeO [61].

Для обогащения пегматитовых руд был опробован метод, использующий ядерные свойства бериллия, а именно его способность испускать нейтроны в результате реакции  ${}^9_4\text{Be} + \gamma \rightarrow {}^8_4\text{Be} + {}^1_0\text{n}$ . Берилловую руду непрерывно пропускают перед источником  $\gamma$ -излучения. Специальное отборочное устройство, приводимое в действие счетчиком нейтронов, отбирает куски берилла. Хотя в пробных опытах было достигнуто извлечение  $\sim 90\%$ , этот метод пока не нашел широкого применения: не решена проблема защиты от излучения, тем более, что вследствие малого поперечного сечения захвата при этой реакции ( $\sim 10^{-3}$  барн) требуется источник  $\gamma$ -излучения большой интенсивности. Постоянство интенсивности излучения — также непременное условие эффективности метода [7].

Исследования последних лет позволили применить к мелкокристаллическим берилловым и сподумен-берилловым рудам флотацию. Это намного увеличило добычу берилла как за счет большего извлечения, так и за счет переработки ранее неиспользовавшихся мелкокристаллических руд и отвалов ручной рудоотборки. При обогащении сподумен-берилловых руд [60, 62] вначале производят флотацию сподумена. Ее хвосты, представляющие собой черновой берилловый концентрат, флотируют затем по кислотной или щелочной схеме. Кислотная схема предусматривает использование плавиковой кислоты для депрессирования пустой породы и активации берилла и катионного реагента в качестве собирателя. По щелочной схеме депрессор пустой породы —



сульфид натрия, коллектор (собиратель) — олеиновая кислота. Исследовалась также возможность использования олеата натрия для флотации сподумен-берилловых руд. Для берилла оптимум флотации оказался в нейтральной области, для сподумена — в щелочной [63]. Флотационные методы дают возможность извлечь приблизительно 85 % берилла.

В сложных по минералогическому составу рудах (вольфрамит-молибденит-берилловых, флюорит-касситерит-фенакитовых и др.) флотация может применяться в сочетании с другими методами обогащения, например с гравитационным. Для получения кондиционных концентратов из тонкодисперсных берилловых руд их перерабатывают химико-металлургическими методами в сочетании с обогатительными операциями.

Кондиционный берилловый концентрат 1-го сорта должен содержать не менее 10—12% BeO (при ручной рудоотборке) и не менее 9,72% (флотационный). Концентрат 2-го сорта должен содержать не менее 6,16% BeO, содержание влаги не более 3% [64]. Примерный химический состав бериллового концентрата после ручной переработки [53]:

Компоненты . . . . .	BeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Содержание, % . . . . .	11,35	62	22,50	0,41	3,40	0,30	0,22	0,13

Для обогащения новых типов бериллиевых руд разрабатываются флотационные методы. Например, освобожденные от шлама бертрандитовые руды флотируют в реагентном режиме (в кг/т): H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 2, катионного реагента (соль длинноцепочечного амина жирного ряда) — 0,5, керосина — 0,25, пенообразователя — 0,05. Камерный продукт этой операции флотируется минеральным маслом (0,25 кг/т). Бертрандит остается в камерном продукте [65].

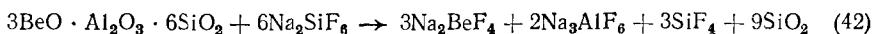
Полученные в результате обогащения бериллиевые концентраты перерабатывают далее на соединения бериллия по какому-либо из известных технологических методов.

## **ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ БЕРИЛЛИЯ**

Все применяемые в настоящее время методы получения самого металла и его соединений из рудных концентратов основаны на отделении бериллия от сопутствующих элементов (в первую очередь от алюминия, железа и кремния). Химические основы методов изложены в предыдущем разделе. Эти методы были разработаны в свое время применительно к бериллу. Но они могут быть использованы и для переработки других минералов бериллия, имеющих в настоящее время промышленное значение, так как за исключением хризоберилла все эти минералы являются силикатами и в достаточной степени однотипны по основным примесям.

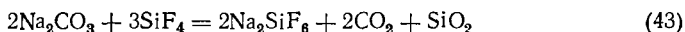
**Переработка берилловых концентратов с помощью фторирующих агентов** [3, 7]. Наиболее старый из существующих методов, осно-

ванных на взаимодействии берилла с кремнефтористым натрием, был предложен Ш. Копо еще в 1919 г. и в различных вариантах используется в настоящее время. Реакция кремнефторида натрия с бериллом при спекании компонентов ( $t = 750^\circ$ ), по Копо, предположительно протекает по схеме

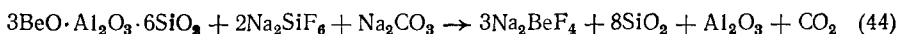


Единственный более или менее растворимый продукт — тетрафторо-бериллат натрия, который выщелачиванием водой извлекается из нерастворимого остатка.

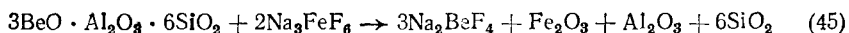
Дальнейшие исследования показали, что схема, предложенная Копо, не отражает истинного направления реакции. Значительная часть окиси алюминия не фторируется вследствие улетучивания  $\text{SiF}_4$ . Таким образом, продуктом взаимодействия является не столько криолит, сколько  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Улетучивание  $\text{SiF}_4$  — факт неблагоприятный, так как теряется фторирующий агент и портится аппаратура. Для связывания  $\text{SiF}_4$  Р. Опатовский предложил использовать соду, реагирующую с фторидом кремния по реакции



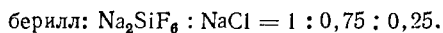
Это позволило в три раза сократить расход кремнефторида натрия. Схема процесса по Опатовскому



Дальнейшее усовершенствование метода осуществил Г. Кавецкий. Он установил возможность замены кремнефторида натрия железным криолитом, действующим избирательно на окись бериллия:



Важно учесть, что железный криолит — продукт регенерации фтора из отходов рассматриваемого процесса. В некоторых из действующих технологических схем железным криолитом заменяется при шихтовании 60% кремнефторида натрия. Японские исследователи [66] предложили в состав шихты вместо соды вводить  $\text{NaCl}$  в соотношении



При спекании в течение 2 ч ( $t = 810^\circ$ ) и последующем выщелачивании водой достигнут выход бериллия 93—94%. Но готовый продукт в значительной степени загрязнен кремнием (2—3%  $\text{SiO}_2$ ), что объясняется большим избытком кремнефторида натрия по сравнению с ранее описанными способами.

Температура спекания шихты колеблется в различных вариантах метода от 750 до  $800^\circ\text{C}$ . Высокая температура нагревания не рекомендуется из-за возможности сплавления шихты и образования нерастворимых соединений бериллия. При более низкой температуре фторирование берилла протекает с недостаточной полнотой, что уменьшает извлечение бериллия и ведет к загрязнению растворов кремнием за счет непрореагировавшего  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Кроме того, в этих условиях отмечено образование растворимых соединений железа и алюминия, что

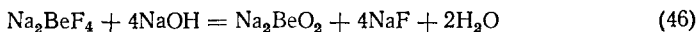
также отрицательно сказывается на качестве готового продукта. Для переработки низкосортных концентратов было предложено гидрофторирование смеси концентрата с углем [67]. Это дает возможность извлечь 99% бериллия и получить в дальнейшем техническую окись, содержащую 70% BeO.

На следующем этапе технологического процесса выщелачивается полученный спек, наиболее растворимый компонент которого — фторобериллат натрия. Основное количество кремния, алюминия и железа остается в кеках от выщелачивания. Исследование процессов, происходящих при выщелачивании водой, показало, что степень извлечения бериллия в раствор противоречит представлению об образовании при спекании лишь тетрафторобериллата натрия (см. реакции 42—45). Повышенное извлечение бериллия можно объяснить лишь образованием при спекании (наряду с тетрафторобериллатом) трифторобериллата натрия  $\text{NaBeF}_3$  [7] — соединения, растворимого инконгруэнтно с образованием  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$  и  $\text{BeF}_2$ . Условия выщелачивания должны препятствовать растворению примесей. В связи с этим процесс ведут обычно без нагревания и с минимально возможной продолжительностью, так как длительное взаимодействие  $\text{SiO}_2$  с фторидными растворами способствует переходу ее в растворимую форму, а повышение температуры, почти не сказываясь на извлечении бериллия, также увеличивает растворимость  $\text{SiO}_2$ .

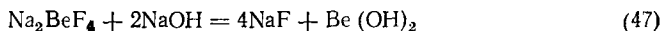
Совершенствование процесса выщелачивания идет по пути поиска растворителей, обеспечивающих избирательность перехода бериллия в раствор или же дающих возможность совместить выщелачивание с получением бериллия в необходимой форме, что позволяет исключить дополнительные операции по переработке окиси бериллия. Именно эту цель преследует предложение выщелачивать спек концентрированным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  с получением раствора фторобериллата аммония, используемого для производства металлического бериллия [3]. Выщелачивая спек 0,1 н. раствором NaOH или KOH, извлекают бериллий в раствор в виде бериллатов с большой избирательностью и получают  $\text{Be}(\text{OH})_2$  высокой чистоты (99%) с выходом 95% [68].

Полученные при выщелачивании фторобериллатные растворы содержат значительно меньше примесей, чем растворы от выщелачивания продуктов сульфатизации берилла. Поэтому их обычно не подвергают специальной очистке, а сразу же направляют на дальнейшую переработку. В схемах, предусматривающих получение бериллия в виде окиси или гидроокиси, следующий этап — это гидролитическое осаждение бериллия, в процессе которого может быть произведено полутное отделение от таких примесей, как железо и алюминий. При осаждении гидроокиси необходимо учитывать способность ее выделяться в зависимости от условий осаждения в аморфной или кристаллической (хорошо фильтруемой)  $\beta$ -форме.

Кристаллическую гидроокись часто получают, разлагая бериллат натрия. Для этой цели в раствор фторобериллата загружают избыточное количество едкого натра. Образующийся по реакции



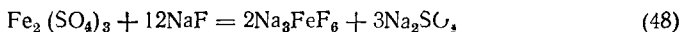
бериллат натрия при разбавлении водой и кипячении разлагается, выделяя  $\beta$ -форму гидроокиси по реакции (17). Расход едкого натра, значительно больший, чем при непосредственном осаждении по реакции



окупается хорошей фильтруемостью осадка; к тому же некоторое количество щелочи поддается извлечению и регенерации. При этом способе осаждения  $\text{Be}(\text{OH})_2$  примесь железа можно отделить в виде гидроокиси после введения во фторобериллатный раствор избытка  $\text{NaOH}$ ; в противоположность гидроокисям бериллия и алюминия гидроокись железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  не растворяется в избытке щелочи. Алюминий отделяется при последующем кипячении раствора, оставаясь в виде алюмината в растворенном состоянии; менее устойчивый бериллат натрия разлагается с выделением  $\text{Be}(\text{OH})_2$ .

Для получения гидроокиси бериллия в  $\beta$ -форме используют и так называемый метод зародышей: перед осаждением вводят затравку ранее полученных кристаллов  $\beta$ - $\text{Be}(\text{OH})_2$ . Чтобы удержать при этом в растворе алюминий и железо, используют соответствующие комплексообразователи, например этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА).

Есть сведения о получении гидроокиси бериллия электролизом фторобериллатных растворов в виде зернистого, легко фильтрующегося осадка [3]. В лабораторных условиях было достигнуто извлечение 94,6% с выходом по току 96%. Этот способ может представить интерес для производства, так как устраняет введение в процесс примесей с осадителями. После выделения гидроокиси бериллия в растворе остается фторид натрия, который извлекают в виде железного криолита действием сульфата железа (метод Кавецкого):



Таковы в основных чертах этапы технологических процессов, основанных на спекании берилла с фторирующими агентами. На рис. 30 в качестве примера технологического воплощения усовершенствованного метода Копо приведена схема процесса, применяемого фирмой «Бериллиум корпорейшн оф Америка» [3].

Берилловый концентрат шихтуется с фторирующими агентами ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6 : \text{Na}_3\text{FeF}_6 = 2 : 3$ ) и содой, которую берут в количестве 25% от теоретически необходимого для связывания всего бериллия в бериллат натрия. Спрессованные из шихты брикеты спекают 2 ч при  $750^\circ$ . Измельченный спек при комнатной температуре выщелачивают, декантируя до тех пор, пока из спека не будет извлечено 90—92% бериллия; обычно бывает достаточно трехкратной водной обработки. Продолжительность однократного контакта с водой сведена к минимуму. Содержание бериллия в щелоках колеблется от 3—5 в первом до 0,5—1,5 г/л в конечном. Осаждают  $\text{Be}(\text{OH})_2$  в  $\beta$ -форме с помощью затравки. С этой целью рассчитанным на весь бериллий количеством  $\text{NaOH}$  обрабатывают лишь пятую часть фторобериллатного щелока. Полученный раствор бериллата натрия с избытком  $\text{NaOH}$  после подогрева острым паром до 95% разбавляют остальной частью щелока.

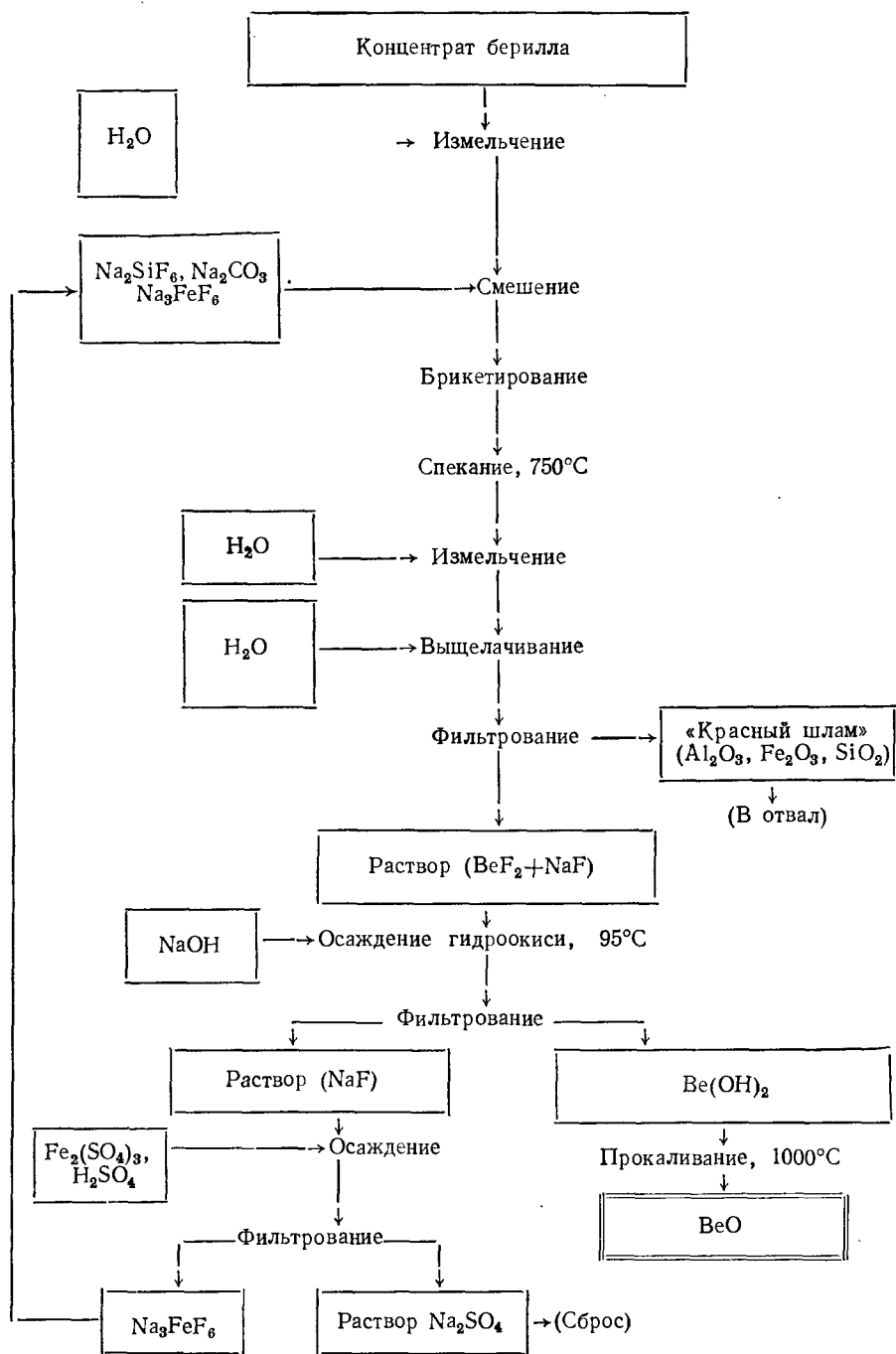


Рис. 30. Технологическая схема производства окиси бериллия кремнефторидным способом [3]

Этим создаются условия для образования β-гидроокиси, которая, выделяясь, способствует кристаллизации в той же β-форме и основной массы Be(OH)<sub>2</sub>; pH осаждения 12. В осадок переходит 97% бериллия. Отжатую и отмывую от NaF гидроокись прокаливают при 1000° до BeO. Общее извлечение бериллия из концентрата 85%—90%.

Состав окиси бериллия, полученной по приведенной схеме:

	BeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub>	NaF
Кремнефторидный метод [3] . . . . .	97,7	1,2	0,7	0,18	—	0,27
Сульфатный метод [7] . . . . .	95,0	0,05	1,0	—	0,5	—

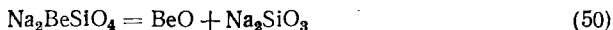
Фтор из маточников регенерируют сульфатом железа при pH 4. Для увеличения кислотности к маточным растворам добавляют серную кислоту. Хорошо фильтруемый осадок железного криолита направляют в смеситель для шихтования.

**Сульфатный метод переработки берилловых концентратов.** Сульфатный метод сводится к извлечению бериллия и алюминия в раствор с помощью серной кислоты (SiO<sub>2</sub> оказывается в нерастворенном остатке) и к последующему разделению бериллия и алюминия, основанному на различном поведении их сульфатов в растворе сульфата аммония. В связи с тем, что берилл взаимодействует с серной кислотой очень медленно, его подвергают предварительной обработке, щелочному или термическому активированию.

Механизм щелочного активирования изучен недостаточно. По-видимому, он зависит от природы щелочи и от температуры процесса. Некоторые исследователи считают [7], что, спекая со щелочами при температуре не выше 750—800°, получают соединения типа Na<sub>2</sub>BeSiO<sub>4</sub>, не растворимые в воде, но взаимодействующие с серной кислотой:



Это дает возможность выщелачиванием водой извлечь бериллий в раствор. При более высокой температуре (1000—1200°C) первоначально образованные Na<sub>2</sub>BeSiO<sub>4</sub> или CaBeSiO<sub>4</sub> (в зависимости от применявшегося щелочного реагента) разлагаются, образуя неактивную окись бериллия и растворимый силикат, например

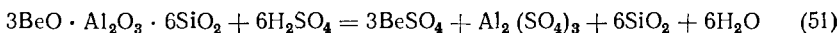


В этом случае в раствор в первую очередь переходят примеси. Таким образом, температура щелочной обработки имеет принципиальное значение, так как от нее зависит дальнейшее направление технологического процесса.

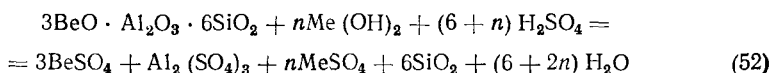
В настоящее время чаще применяется (из-за экономической целесообразности) термическая активация берилла, изменяющая его кристаллическую структуру. Берилл плавят (~1650°), затем резко охлаждают. Считают [7], что при этом берилл распадается, выделяя окись бериллия; но практически лишь 50—60% окиси способно растворяться в серной кислоте. Остальная часть — твердый раствор окиси бериллия в кремнеземе, для разрушения которого требуется вторичный нагрев до 900°. После двукратной термической обработки в раствор

удается перевести 90—95% бериллия. Большая экономичность метода по сравнению с щелочной обработкой заключается в отсутствии затрат на какие-либо реагенты при почти равноценных энергетических затратах.

Переработка активированного берилла. Для дальнейшей переработки берилла независимо от способа активирования обычно используют одинаковые схемы, так как в обоих случаях при обработке серной кислотой бериллий, а также Al и Fe переходят в раствор в виде сульфатов. Различие заключается лишь в том, что термически активированный берилл поддается воздействию только концентрированной  $H_2SO_4$ , а продукт щелочной обработки берилла растворим и в разбавленной кислоте. На первый взгляд, выгоднее использовать продукт щелочной обработки, но в действительности в этом случае приходится тратить значительно больше кислоты, так как часть ее идет на нейтрализацию щелочи, что видно из уравнений реакций для термообработанного берилла



для продукта после щелочной обработки



Очевидно, что приведенные уравнения лишь характеризуют расход кислоты, но не отражают сущности процессов.

Продукт сульфатизации выщелачивают водой с целью извлечения растворимых сульфатов и отделения от  $SiO_2$ . Сульфатный раствор очищают прежде всего от алюминия и железа. Чтобы удалить большую часть алюминия в виде алюмоаммонийных квасцов (этот метод наиболее распространен), в горячий раствор вводят в избытке сульфат аммония. При охлаждении раствора 75% алюминия выделяется в виде квасцов\*. По данным чешских исследователей [69], алюминий может быть выделен из сульфатных растворов на катионите; в условиях эксперимента (0,7 н.  $H_2SO_4$ ) бериллий проходит через колонку, не сорбируясь. В дальнейшем десорбция алюминия осуществляется соляной кислотой.

Железо можно осадить из сульфатных растворов карбонатом кальция после окисления перекисью водорода при pH 3—4; в этих условиях  $Be(OH)_2$  не выделяется. Электролиз сульфатных растворов позволяет удалить железо и ряд других примесей, не загрязняя раствор посторонними реагентами [70].

Для извлечения бериллия из сульфатных растворов, полученных не только из концентратов (содержание бериллия в растворе 19,6 г/л), но и из руд (содержание бериллия 1,6 г/л), была предложена [71] экстракция Д2ЭГФК\*\*, растворенной в керосине, при pH не > 3;

\* Вопрос о растворимости сульфатов бериллия и алюминия в присутствии сульфата аммония подробно освещен в разделе «Химия бериллия».

\*\* Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота.

при повышении кислотности уменьшается избирательность. Алюминий экстрагируется в этих условиях лишь частично. Бериллий от алюминия отделяется после реэкстракции щелочью через бериллат натрия. Экстракция железа предотвращается восстановлением Fe (III) до Fe (II) с помощью  $\text{SO}_2$  или  $\text{NaHS}$ .

Применительно к разбавленным сернокислым рудным растворам предложена экстракция длинноцепочечными аминами [72]. Наиболее эффективно оказалось применение гептилдециламина с разбавителем  $\text{CCl}_4$ . И в этом случае предложено предварительное восстановление Fe (III) в Fe (II) для предотвращения его экстракции. Из аминного экстракта реэкстракцию проводят кислотными хлоридными или щелочными растворами, в которых затем отделяют бериллий от алюминия. Извлекается до 95 % бериллия из исходного раствора.

Что касается получения осадка  $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$  и очистки ее от примесей в процессе осаждения, то сюда можно отнести все, что было сказано применительно к кремнефторидному методу.

Выше указывалось, что берилл, подвергнутый высокотемпературной щелочной обработке, разлагается, образуя неактивную окись бериллия. Это обстоятельство используется в одном из методов, нашедших практическое применение. Продукт, полученный сплавлением берилла с щелочным реагентом, после измельчения выщелачивают при pH 3, извлекая в раствор примеси. Остаток от выщелачивания представляет собой  $\text{BeO}$  96—99%-ной чистоты [7].

В качестве примера практического применения сернокислотного метода переработки берилла на рис. 31 приведена технологическая схема производства гидроокиси бериллия, используемая фирмой «Браш бериллиум». Активирование берилла перед сернокислотной обработкой производится по этой схеме термическим методом. Концентрат, предварительно нагретый, плавят при  $1700^\circ\text{C}$ . Плав выливают в закалочную ванну с водой. Классификация на грохоте стекловидных агломератов, полученных при закалке, позволяет отделить куски размером более 13 мм, в которых возможна рекристаллизация (что затруднит последующее взаимодействие с серной кислотой). Эти куски направляются в начало процесса. Отсеянный спек подвергают термообработке при  $900^\circ$  во вращающейся печи. Затем его измельчают в шаровой мельнице, которая работает в замкнутом цикле с воздушным классификатором. Мокрое измельчение не применяется, чтобы при сульфатизации не разбавлять серную кислоту. Измельченный спек через дозатор поступает в железный аппарат предварительного смешения. Туда же поступает серная кислота (93%) в количестве, несколько превышающем то, которое необходимо для образования сульфата бериллия и алюминия. Избыток серной кислоты нужен в дальнейшем для получения сульфата аммония при взаимодействии с аммиаком. Кислая пульпа впрыскивается тонкой непрерывной струей в стальной барабан, нагреваемый газом до  $250\text{—}300^\circ$ . Пульпа попадает на его раскаленные стенки. При этом почти мгновенно сульфатизируются  $\text{BeO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Полнота сульфатизации 93—95%. Такой метод значительно продуктивнее одновременной сульфатизации больших количеств окислов. Отходящие газы пропускают через циклон, где оседают тонкие



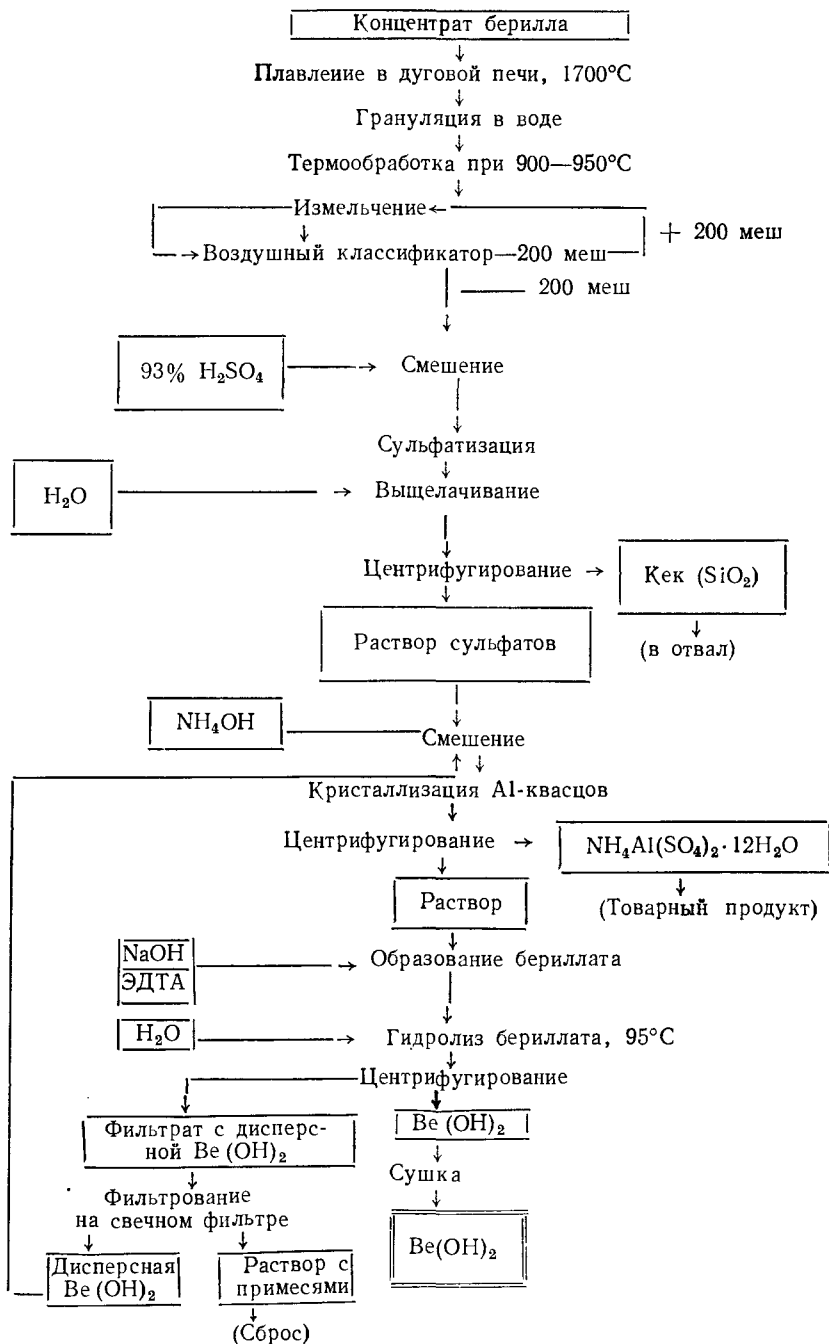
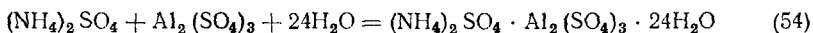
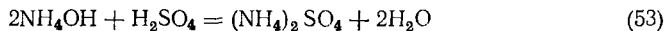


Рис. 31. Технологическая схема производства окиси бериллия сернокислотным способом [7]

частицы унесенной пыли. Затем они проходят скруббер с насадкой, где  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  поглощаются маточником от осаждения гидроокиси, содержащим  $\text{NaOH}$  и некоторое количество дисперсной  $\text{Be}(\text{OH})_2$ .

Сульфатизированный продукт выщелачивают водой по принципу противотока. Кек (в основном  $\text{SiO}_2$ ) отделяют на непрерывно действующей центрифуге, применяя двукратную репульпацию. Это обеспечивает извлечение бериллия в раствор на 99%. Раствор сульфатов, содержащий серную кислоту, смешивают с аммиаком, которого берут в количестве, необходимом для реакций

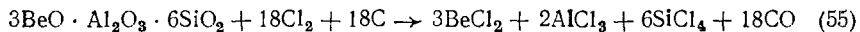


Пульпа квасцов поступает в кристаллизатор, охлаждаемый до  $20^\circ$ . Там ее выдерживают до тех пор, пока не удалится из раствора 75%  $\text{Al}$ . Квасцы отделяют на центрифуге непрерывного действия. Фильтрат поступает на переработку с целью выделения  $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$ , что достигается разложением предварительно полученного бериллата. При получении бериллата натрия в раствор сульфатов вместе с  $\text{NaOH}$  вводят ЭДТА для связывания железа, которое при концентрации  $\text{NaOH}$  1,5 н. в растворе бериллата выделилось бы в осадок в виде гидроокиси.

Выделившуюся при кипячении раствора бериллата  $\beta$ -гидроокись отделяют и промывают на центрифуге. Прежде чем фильтрат, содержащий  $\text{Al}$  и  $\text{Fe}$ , удалить из процесса, его дополнительно пропускают через фильтр, так как до 7% мелкодисперсной гидроокиси проходит через центрифугу. Продукт с фильтра возвращают на стадию образования квасцов; на более поздние ступени процесса его возвратить нельзя, так как в нем содержится много примесей.

Общий выход бериллия в процессе 90%. Примерный состав продукта представлен в таблице на стр. 197.

**Прочие методы, применяемые в технологии бериллия.** Кроме описанных выше основных методов, используемых в бериллиевой промышленности, было предложено много других методов, еще не нашедших широкого применения по тем или иным причинам, часто связанным с трудностями аппаратурного оформления. Из них наиболее перспективны различные варианты прямого хлорирования берилла с получением хлорида, используемого для производства металла электролизом. Один из вариантов — хлорирование в присутствии восстановителя:

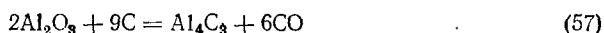


Температуры кипения хлоридов, образующихся в соответствии с этой реакцией, а также  $\text{FeCl}_3$  ( $\text{Fe}$  присутствует в виде примеси к бериллу\*), значительно различаются (см. рис. 28). Это позволяет, используя селективную конденсацию, получить непосредственно сравнительно чистый хлорид бериллия и в качестве побочных продуктов — хлориды кремния и алюминия.

\* Много примеси железа, кроме того, попадает в концентрат при измельчении минерала в мельницах в результате истирания стальных шаров.

По одному из патентов [3] предлагалось смесь берилла с углем (1 : 1) и связывающим материалом (каменноугольная смола, раствор глюкозы) прессовать в таблетки или брикеты, затем выдерживать 12 ч при 600° для коксования и хлорировать при 1400—1500°. Внутренность печи представляла собой карборундовую трубку, футерованную графитом. Нагревательные элементы монтировались в кладке теплоизоляции. Конденсационная система была выполнена из листового никеля. Хлорид бериллия улавливался в первом конденсаторе при 375°, хлориды железа и алюминия — во втором при 200°, SiCl<sub>4</sub> — в третьем, охлаждаемом сухим льдом. Выход ~60%; на 1 в. ч. берилла расходовалось 2 ч. хлора.

К недостаткам этого процесса наряду с конструкционными трудностями относят высокую температуру хлорирования, низкую скорость, недостаточный выход, а также загрязнение продукта углеродом. Но в связи с перспективностью метода, принципиальной простотой процесса не прекращаются исследования, направленные на преодоление этих недостатков. Например, было предложено [7] хлорировать продукты карбидизации берилла, предварительно полученные сплавлением его с углем в дуговой печи по реакции



Скорость же хлорирования карбидов значительно выше, а температура процесса снижается.

Г. Кливер [73] предложил интересный вариант этого метода, объединив карбидизацию и хлорирование в одном процессе с расходуемыми электродами. Процесс проводится в дуговой печи. Одним электродом служит графитовый стержень, другим — графитовая трубка, заполненная шихтой из берилла и 15% мягкого угля. Хлор вдувают в пламя дуги высокой интенсивности (8300—11 000°). По мере испарения расходуемого электрода его опускают в печь с тем, чтобы расстояние между электродами было постоянным (25 мм). Позднее предложено оба электрода делать расходуемыми. Исследователи встретились с трудностями конструктивного порядка, особенно в связи с коррозией дуговой камеры. Сведений о продолжении работы в этом направлении нет.

Для увеличения интенсивности процесса предлагалось хлорировать берилл в расплаве солей, в частности в расплаве хлоридов щелочных металлов [74], аналогично методу, применяемому к магниевому и титановому сырью. Наряду с физическими преимуществами проведения процесса в жидкой среде при хлорировании в расплаве могут быть созданы особо благоприятные физико-химические условия, так как расплав хлоридов не является химически индифферентной средой в отношении хлорируемого материала. По этому методу минерал и металлургический кокс шихтуют в отношении 2 : (1 ÷ 1,5). Отношение массы шихты к массе расплава 1 : 2. При 850° за 3 ч достигнута степень хлорирования ~97% (скорость подачи хлора 130 мл/мин). При 950° наблюдается практически полное разложение берилла. При этой

же температуре хлорирование брикетов проходит лишь на 35% и даже при 1300° степень хлорирования достигает только 85%. Это сравнение показывает очевидное преимущество метода хлорирования в расплаве.

Определенный интерес представляют методы, в которых для вскрытия берилла используют дешевые природные реагенты. Еще в 1935 г. изучалась возможность вскрытия алюмосиликатов путем сплавления с пиритом и углем в дуговой печи [3]. Образующийся при плавлении шлак почти свободен от кремния и содержит смесь, состоящую из  $Al_2S_3$  и  $Al_2O_3$ , легко разлагаемых кислотой. По-видимому, бериллий при использовании этого метода для разложения берилла поведет себя аналогично алюминию, и перед исследователями лишь встанет задача разделить эти элементы, что в настоящее время не представит большой трудности.

Приблизительно тогда же исследовалось взаимодействие берилла с  $Na_2SO_4$  и углем при 1000°, приводящее, по-видимому, также к образованию сульфидов. Была доказана применимость указанных реагентов для вскрытия берилла. К этому методу обратились и китайские исследователи [75]. По предложенной ими схеме порошкообразный берилл,  $Na_2SO_4$  и уголь (2 : 3 : 3) нагревают в электрической печи до 950° в восстановительной атмосфере с последующей обработкой полученного продукта серной кислотой. Из сернокислотного раствора Ве вместе с Al и Fe осаждают в виде гидроокиси. Затем извлекают карбонатом аммония в виде соединения  $(NH_4)_2 Be(CO_3)_2$ .

Отметим также работы по применению в технологии бериллия ионной флотации — нового метода концентрирования ионов и других заряженных частиц из водных растворов как с целью извлечения, так и разделения. В этом методе [76] используются специфические свойства, характерные для поверхности раздела фаз, в данном случае между жидкостью и газом.

Сам процесс ионной флотации заключается в следующем. Во флотируемый раствор вводят поверхностно-активные ионы-собиратели, заряд которых противоположен по знаку заряду концентрируемых ионов. При взаимодействии извлекаемого иона и иона-собирателя образуется продукт, имеющий гидрофобные участки, с помощью которых он прикрепляется к пузырькам газа, подаваемого в нижнюю часть реакционного сосуда, и всплывает на поверхность. После разрушения пены на поверхности образуется пенка, так называемый сублат — концентрированная форма извлекаемых ионов.

В качестве собирателя для катионов могут использоваться, например, соли жирных кислот, дающие отрицательный ион, для анионов — жирные амины, образующие положительный ион. Но те и другие должны образовывать малорастворимое соединение, иначе сублат вновь растворится в воде. С этой точки зрения для малозарядных катионов (щелочных и щелочноземельных) предпочтительнее жирнокислотные собиратели с длинными углеводородными цепями. Но, с другой стороны, эти соединения не могут работать при низком рН, так как образуют нерастворимые жирные кислоты, поэтому в сильноокислых средах используют жирные сульфаты и жирные  $\alpha$ -сульфокислоты.

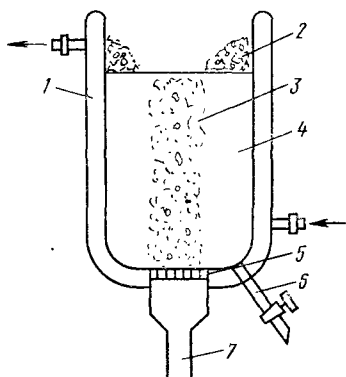


Рис. 32. Камера ионной флотации (схема) [79]:

- 1 — сосуд с водяной рубашкой;  
 2 — сублат; 3 — пузырьки азота;  
 4 — раствор; 5 — пористая перегородка; 6 — спусковой кран; 7 — ввод сжатого азота

Применительно к бериллию советскими учеными была изучена ионная флотация из серноокислых растворов в присутствии железа и алюминия в зависимости от концентрации бериллия и соотношения компонентов раствора, рН среды, температуры и длительности операции флотирования; собирателем служит стеарат калия [77, 78]. В результате был предложен новый метод для извлечения бериллия из разбавленных серноокислых растворов с одновременным отделением от Al и Fe. Флотированность Al и Fe подавляется комплексомом III. Процесс вкратце заключается в следующем. В камеру ионной флотации (рис. 32) подают исходный кислый раствор (0,1—1,3 г/л  $\text{BeO}$ , 0,1—1,7 г/л  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,1—0,3 г/л  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), водный раствор комплексона III, KOH для повышения рН до заданной величины. Пускают сжатый азот с

постоянной скоростью. Повышают температуру до  $65^\circ$  и подают раствор стеарата калия (50 г/л,  $60^\circ$ ). Через 5 мин выделившуюся на поверхности пенку (сублат) отфильтровывают, промывают и разлагают серной кислотой. Авторы [79] приводят весьма обнадеживающие данные (табл. 22), полученные за один прием разделения. Они считают, что метод выгодно отличается быстротой от экстракционного и ионообменного.

Таблица 22

Результаты разделения Be, Al, Fe методом ионной флотации [79]

Исходный рН	Конечный рН	Содержание в исходном растворе, мг			Содержание в сублате, мг (%)		
		Be	Al	Fe	Be	Al	Fe
3,5	4,06	46,84	79,40	13,99	37,30 (79,6)	0,198 (0,25)	0
4,0	4,5	46,84	79,40	»	45,27 (96,0)	0,524 (0,66)	0,28 (0,2)
4,75	6,42	46,84	79,40	»	44,33 (94,6)	2,447 (3,12)	0,319 (0,22)

**Технология получения важнейших соединений бериллия.** Окись бериллия. Техническую окись бериллия получают из гидроокиси — конечного продукта существующих технологических схем. Гидроокись высушивают на противнях в сушильных печах при  $100\text{—}150^\circ$ , затем прокаливают при  $850\text{—}1000^\circ$  во вращающихся печах с наружным

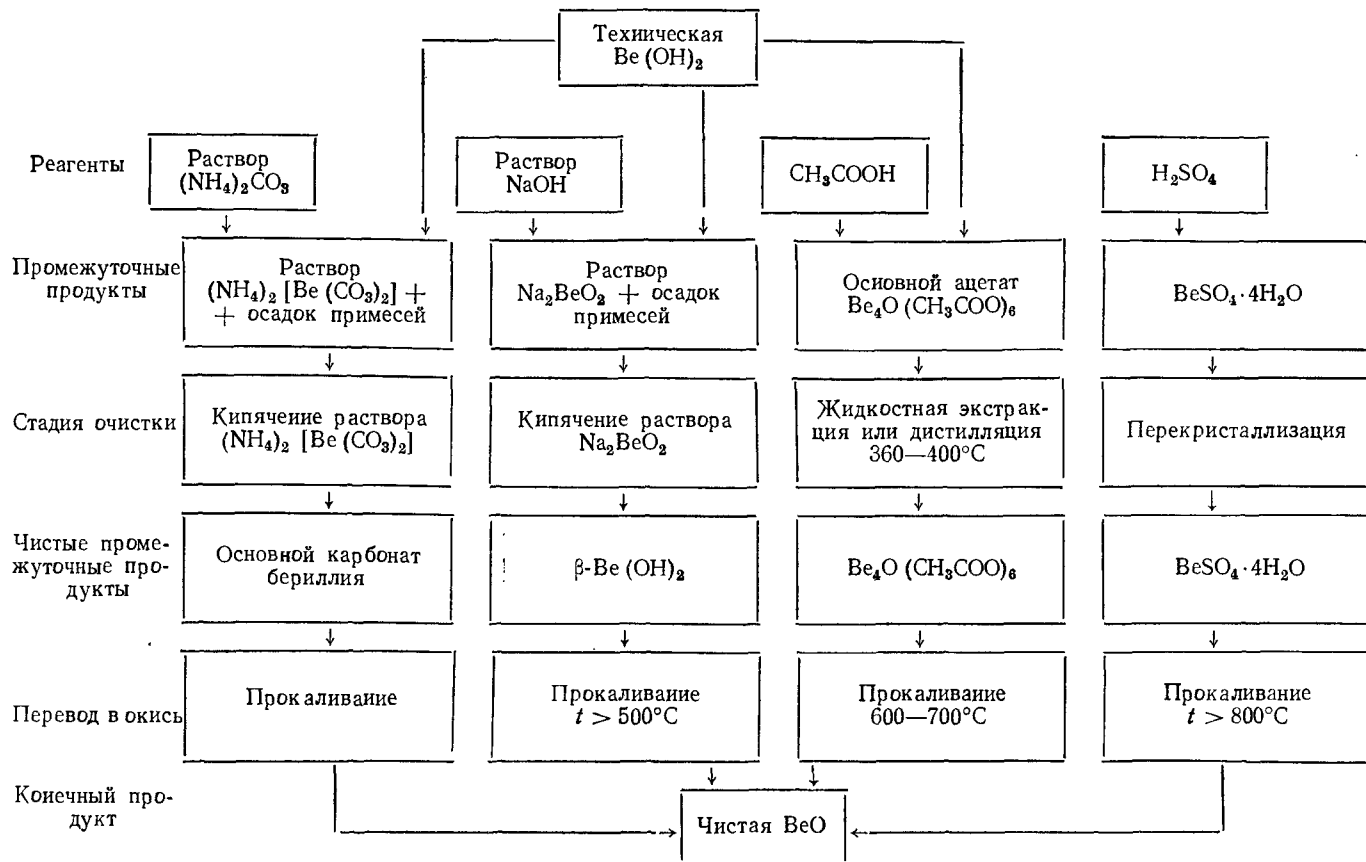


Рис. 33. Получение чистой окиси бериллия [7]

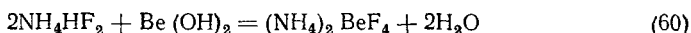
газовым обогревом. Но для некоторых отраслей техники, в первую очередь для ядерной энергетики, требуется окись бериллия высокой чистоты. Для ее получения техническую гидроокись предварительно очищают по одному из известных методов, основанных на различии в свойствах бериллия и сопутствующих элементов. О каждом из методов говорилось выше. Поэтому ограничимся схематичным изображением наиболее употребительных способов получения чистой окиси бериллия (рис. 33). В Советском Союзе используется [3] ацетатный способ очистки, дающий продукт, удовлетворяющий по чистоте (более 99% BeO) требованиям, предъявляемым к материалам для ядерной техники (табл. 23). Окись бериллия получается в тонкодисперсной форме, что имеет исключительно важное значение в производстве изделий из нее, так как способствует увеличению их плотности.

Таблица 23

Содержание примесей в окиси бериллия после ацетатной очистки, % [3]

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
C	$5,8 \cdot 10^{-2}$	Mn	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Mg	$2 \cdot 10^{-2}$	Cu	$1 \cdot 10^{-3}$
Al	$1 \cdot 10^{-2}$	Fe	$6 \cdot 10^{-3}$
Si	$1 \cdot 10^{-2}$	Cl	$5,5 \cdot 10^{-4}$
Ca	$5,4 \cdot 10^{-3}$	Zn	$1 \cdot 10^{-3}$
P	$1 \cdot 10^{-2}$	Ag	$1 \cdot 10^{-4}$
F	$5 \cdot 10^{-2}$	Cd	$5,5 \cdot 10^{-6}$

Фторобериллат аммония — исходный материал для производства бериллия металлотермическим методом. Для получения его по реакции



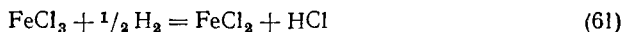
пульпу гидроокиси бериллия смешивают в репульпаторе с раствором гидрофторида аммония. Вместо гидроокиси используют и отходы металлургического производства. Эти материалы погружают в раствор гидрофторида аммония в корзинах из нержавеющей стали; при растворении поддерживают pH 5,5. Состав раствора корректируют, добавляя фторид аммония, пока его содержание не достигнет 90% от теоретически необходимого. Известно, что из растворов фторобериллатов гидроокись бериллия осаждается лишь при pH 11. Это дает возможность при очистке раствора от примесей изменять pH в широких пределах практически без потерь бериллия. Осаждать алюминий в виде гидроокиси можно, например, нейтрализуя горячий фторобериллатный раствор тонкоизмельченным мелом до pH 8,3. При добавлении в образовавшуюся пульпу двуокиси свинца окисляются и затем осаждаются марганец и хром в виде  $\text{MnO}_2$  и  $\text{PbCrO}_4$ . Медь, никель и свинец можно осадить из отфильтрованного раствора с помощью полисульфида аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_8$ . Для очистки от марганца и тяжелых металлов

используется также сорбционный метод, для очистки от железа — органические осадители, содержащие серу. В очищенном, поступающем на упаривание растворе отношение  $\text{NH}_4\text{F} : \text{BeF}_2$  должно быть близко к стехиометрическому (2 : 1). Упаривают в автоматизированных аппаратах, работающих в цикле с центрифугой непрерывного действия, т. е. фильтрат непрерывно возвращают на упаривание.

Процессы, связанные с переработкой фторобериллатных растворов, проводят в аппаратуре гуммированной (при температуре ниже  $60^\circ$ ) или выполненной из нержавеющей стали и графита, пропитанного смолой. Материал трубопроводов — полиэтилен или нержавеющая сталь. При фильтровании предпочтительнее использовать полотно из нейлона. Готовый продукт (кристаллы фторобериллата) упаковывают в полиэтиленовые мешки.

**Х л о р и д б е р и л л и я.** Получение  $\text{BeCl}_2$  из окиси, осуществляемое в промышленном масштабе, в принципе не отличается от описанного выше метода прямого хлорирования бериллиевых концентратов. Из-за различия в давлении пара хлоридов бериллия и основных сопутствующих элементов (Si, Al, Fe) во время процесса происходит дополнительная очистка от примесей. Наиболее распространенный метод — хлорирование окиси бериллия в присутствии угля (или сажи) газообразным хлором. Процесс ведут при более низкой температуре ( $900^\circ$ ), чем при хлорировании берилла. Загружают брикеты в хлоратор и выгружают  $\text{BeCl}_2$  автоматически с помощью герметизированного устройства.

В связи с тем, что  $\text{BeCl}_2$  содержит примеси  $\text{BeO}$ ,  $\text{BeO} \cdot \text{BeCl}_2$ , а также некоторое количество сорбированных хлоридов других элементов, его перегоняют в инертном газе или водороде с селективной конденсацией. Преимущество использования водорода — возможность восстановления  $\text{FeCl}_3$  до  $\text{FeCl}_2$ :



Хлорид железа (II), нелетучий при температуре перегонки, остается в реторте.

Для перегонки  $\text{BeCl}_2$  помещают в кварцевых или никелевых лотках в муфельную печь с вводом для инертного газа и водорода. Газы из печи выходят через никелевые конденсаторы [3].

Метод, использованный группой советских исследователей [80], дает возможность не только снизить температуру хлорирования, но и избавиться от загрязнения примесями, вносимыми с твердыми углеродсодержащими веществами. Этого достигают, применяя в качестве хлорирующего агента четыреххлористый углерод. При брикетировании связующим веществом служит крахмальныи клейстер или декстрин. Прокаливают брикеты при  $600^\circ$  в контейнерах из нержавеющей стали. Температура хлорирования  $650\text{--}700^\circ$  при скорости подачи  $\text{CCl}_4$  25 г/мин. Большая температура не рекомендуется из-за глубокого разложения  $\text{CCl}_4$ , что загрязняет продукт углеродом.

Хлорид бериллия улавливают в двух обогреваемых никелевых конденсаторах. В третьем, необогреваемом стальном конденсаторе улавливают остальные хлориды и  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  — продукт неполной диссоциации четыреххлористого углерода.  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  из смеси отмывают четыреххлорис-



тым углеродом и возвращают на хлорирование. Примесь  $\text{BeCl}_2$  извлекают гидрометаллургическим методом. Загружают брикеты периодически, каждые 6 ч. Загрузочное устройство и приемник для  $\text{BeCl}_2$  герметизированы. Расход  $\text{CCl}_4$  на 1 кг  $\text{BeCl}_2$  составляет 1,6 кг. Прямой выход 85,7%, с учетом переработки отходов — 96%. Чистоту полученного хлорида характеризуют данные табл. 24.

Таблица 24

Содержание примесей в хлориде бериллия, полученном хлорированием окиси бериллия четыреххлористым углеродом, % [80]

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Fe	$5 \cdot 10^{-4}$ — $6 \cdot 10^{-3}$	Mn	$2 \cdot 10^{-4}$ — $7 \cdot 10^{-4}$
Al	$2 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$	Cu	$3 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-4}$
Si	$7 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3}$	Нерастворимый остаток	$1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-1}$
Ni	$3 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$		

Хорошие результаты дает очистка хлорида бериллия барботированием через расплав солей (в мольн. %):  $\text{LiCl}$ —55,  $\text{KCl}$ —36,  $\text{NaCl}$ —9. Температура плавления указанной смеси  $346^\circ$ . Это позволяет вести возгонку хлорида и барботаж при температуре (возгонка —  $435^\circ$  при остаточном давлении 10 мм рт. ст.), исключающей коррозию аппарата и загрязнение очищаемого продукта [81].

**Получение металлического бериллия.** Из многочисленных методов, предложенных для получения металлического бериллия, серьезную экспериментальную проверку прошли очень немногие, а именно — металлотермическое восстановление соединений бериллия и электролитическое восстановление расплавленных галогенидов бериллия.

**Металлотермические методы.** Эти методы были испробованы по отношению к окиси и галогенидам бериллия.

В разделе, посвященном химии бериллия, с привлечением термодинамических данных был обсужден вопрос о применимости тех или иных восстановителей для получения металлического бериллия из его соединений. Было показано, что для восстановления окиси бериллия из обычно применяемых металлов пригоден лишь Ca. Но продукт восстановления загрязняется кальцием вследствие образования соединения  $\text{CaBe}_{13}$ . Неудачна и попытка использовать для восстановления Ti и Zr. В данном случае реакция проходит в твердой фазе (температуры плавления компонентов очень высоки), поэтому выход во многом зависит от степени контактирования  $\text{BeO}$  с восстановителем, в связи с чем брикетирование производилось под давлением 1000 атм. Этот процесс, проводившийся в глубоком вакууме (10 мм рт.ст.) и при  $1785^\circ$ , оказался слишком дорогим, чтобы получить широкое применение.

Для восстановления фторида и хлорида бериллия применимы все обычные металлы-восстановители, что подтверждается термодинамическими характеристиками соответствующих реакций\*. Из упомина-

\* Соответствующие данные представлены в табл. 19 и 20.

нутых галогенидов менее пригоден  $\text{BeCl}_2$ . Не говоря уже о том, что его труднее обезвоживать, процесс восстановления можно проводить лишь ниже  $500^\circ$  (температура кипения  $\text{BeCl}_2$ ). Это намного ниже температуры плавления металла, поэтому бериллий получается в виде тонкого порошка, который легко окисляется при выгрузке и с трудом отделяется от шлака.

Металлотермическое восстановление  $\text{BeCl}_2$  пока не используется промышленностью, но некоторые его варианты могут оказаться весьма перспективными, особенно при организации крупномасштабного непрерывного процесса. В первую очередь это относится к способу восстановления  $\text{BeCl}_2$  парами натрия. Разработка процесса связана с преодолением трудностей конструктивного характера, в первую очередь с выбором подходящего коррозионноустойчивого материала. В настоящее время в крупном лабораторном масштабе этим методом получен порошок с содержанием металла 99,0—99,6%, что соответствует требованиям к техническому металлу. Механическая прочность натрийтермического бериллия ниже, чем промышленного, пластичность (в интервале  $200\text{—}600^\circ$ ) выше [81].

Фторид бериллия ( $t_{\text{кип}} = 1327^\circ$ ) позволяет вести процесс с получением расплавленного бериллия, образующего корольки металла. Из восстановителей наиболее подходит магний, так как щелочные металлы, например Na, обладают низкой температурой кипения; кроме того,  $\text{NaF}$  — растворимое соединение, что затрудняет извлечение остатков  $\text{BeF}_2$  из шлака. Выше уже говорилось, что кальций дает с бериллием соединение  $\text{CaBe}_{13}$  и, кроме того, как товарный продукт он дороже магния и более загрязнен.

*Магнийтермическое восстановление фторида бериллия* — самый распространенный метод получения металлического бериллия. Фторид бериллия, используемый в процессе, получают термическим разложением фторобериллата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  в индукционной печи непрерывного действия при  $900\text{—}1000^\circ$ . Летучие продукты  $(\text{NH}_4\text{F}$  с примесью  $\text{BeF}_2$ ) после улавливания используют в производстве  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ . Тепло, выделяющееся в процессе реакции восстановления, повышает давление пара магния, способствует его окислению и создает возможность выброса материала из зоны реакции. Указанные осложнения устраняются добавлением флюсов, на плавление которых это тепло и расходуется. Наиболее целесообразным оказалось использовать в качестве флюса избыток  $\text{BeF}_2$ , что исключает загрязнение металла посторонними добавками. Результаты исследования плавкости в системе  $\text{MgF}_2\text{—BeF}_2$  (см. рис. 27 [38]) позволяют выбрать наиболее рациональный состав шлака.  $\text{BeF}_2$  образует с  $\text{MgF}_2$  жидкоплавкий шлак, растворяющий с поверхности частичек восстановленного металла окись бериллия, мешающую их слиянию. Плотность шлака больше плотности бериллия, который вследствие этого всплывает на поверхность ванны.

Технологическая схема производства бериллия магнийтермическим восстановлением фторида изображена на рис. 34. Процесс идет при  $1000^\circ$  в высокочастотной электрической печи с графитовым тиглем (рис. 35). В тигель периодически загружают шихту. По окончании

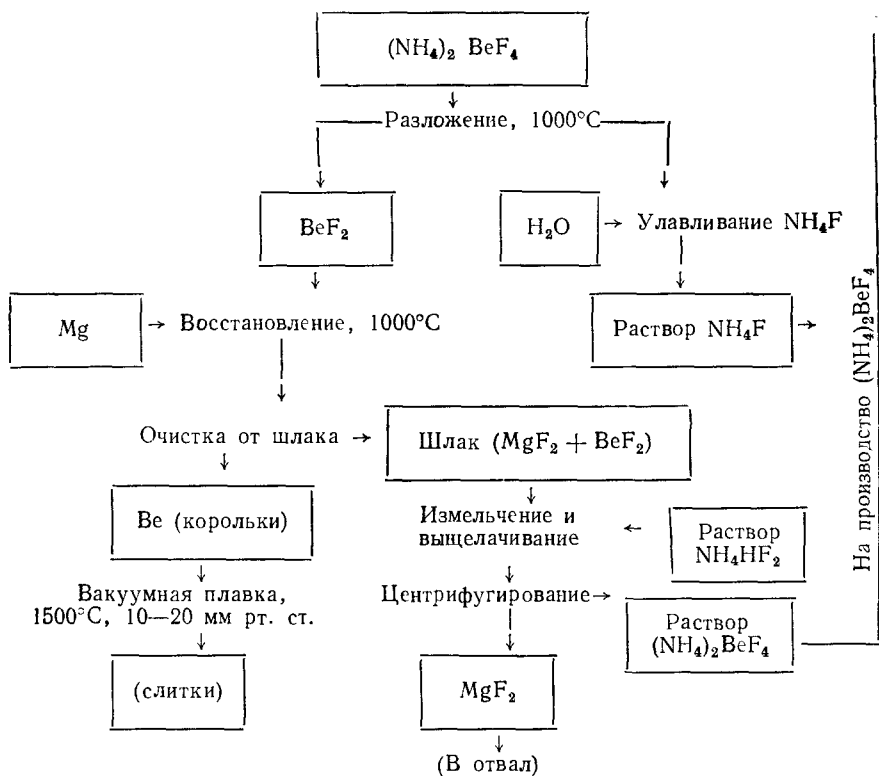


Рис. 34. Схема производства бериллия магниетермическим восстановлением  $\text{BeF}_2$  [7]

восстановления температура поднимается до  $1300^\circ$ . Слившиеся частицы металла всплывают наверх. Затем выключают обогрев и вынимают застывший металл, а шлак выливают в графитовые изложницы. С поверхности корольков металла шлак удаляют, обрабатывая в шаровых мельницах мокрого помола. Иногда, предварительно не извлекая основную массу металла из расплавленного шлака, металл вместе со шлаком выливают в изложницы. После затвердевания шлака всю массу перерабатывают в мельницах. Измельченный шлак используют в производстве  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ ; там из него извлекают  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{BeO}$  и мелкие частицы металла, обрабатывая раствором гидрофторида аммония, подкисленного плавиковой кислотой. Нерастворимый  $\text{MgF}_2$  идет в отвал. Суммарное извлечение бериллия в процессе восстановления 96%, продолжительность цикла 3,5 ч. Оставшиеся частички шлака и летучие примеси удаляются при вакуумной плавке, которой подвергают полученный металл. Плавку проводят в индукционной печи в тиглях из  $\text{BeO}$  при 10—20 мм рт. ст. и  $1500\text{--}1550^\circ$ . Иногда вакуумную плавку сочетают с центробежным литьем, что способствует удалению шла-

ка и газов из отливок. Металл, полученный вакуумной плавкой, содержит 99,5% Be. Выход бериллия из королек в отливку 90%.

Электролитическое производство бериллия. Бериллий не может быть получен электролизом водных растворов его солей, так как вследствие высокого отрицательного потенциала реакции  $\text{Be} \rightleftharpoons \text{Be}^{2+} (-1,70\text{В})$  на катоде выделяется водород. Электролитическое производство можно осуществить, используя расплавы солей, в частности расплавы галогенидов бериллия. При описании свойств галогенидов бериллия (стр. 180, 183) показано, что их расплавы не проводят тока, поэтому электролиз возможен лишь в присутствии второго компонента, обладающего достаточной электропроводностью и более высоким (по сравнению с галогенидом бериллия) напряжением разложения. Соответствующий состав электролита в принципе допускает использование и хлоридной и фторидной ванн. Но высокая температура плавления  $\text{BeF}_2$  ( $800^\circ$ ) обуславливает проведение высокотемпературного процесса. Это влечет за собой конструктивные затруднения и способствует окислению выделяющегося металла. Предпочитают низкотемпературный электролиз из ванны, содержащей хлориды бериллия и натрия в эквимольных отношениях. Это соответствует эвтектическому составу системы  $\text{BeCl}_2\text{—NaCl}$  (см. рис. 29) с температурой плавления  $224^\circ$ .

Электролиз проводят в сварных никелевых ваннах, снабженных электрическим нагревателем. Анод изготовляют из плотного графита, что снижает выкрашивание анода с поверхности и тем самым уменьшает возможность загрязнения электролита. Катодом может служить сама никелевая ванна. В этом случае по окончании электролиза электролит перекачивают в другую ванну, а металл вычерпывают перфорированным ковшом. На некоторых предприятиях, в том числе и на отечественных [7, 79], применяют съемные катоды в виде перфорированных никелевых ящиков, вставляемых в ванны (рис. 36). Ванну и катод перед электролизом бериллируют для уменьшения загрязнения никелем.

При загрузке  $\text{BeCl}_2$  и  $\text{NaCl}$  берут в весовом соотношении 1 : 1, что позволяет получить в электролите в начале электролиза 54 мольн. %  $\text{BeCl}_2$ . Загруженную смесь расплавляют в атмосфере хлора при  $350^\circ$ . Большая электроположительность многих примесей (Cu, Fe, Pb, Ni) по сравнению с бериллием дает возможность освобождаться от них

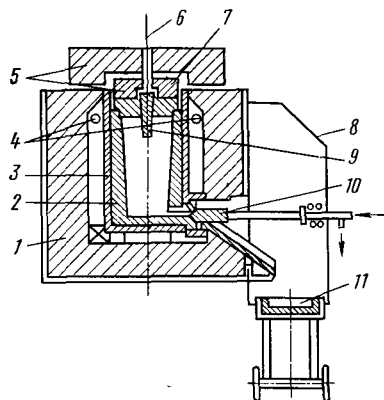


Рис. 35. Эскиз тигля для восстановления  $\text{BeF}_2$  магнием [3]:

1 — огнеупорная футеровка; 2 — графитовый тигель; 3 — обойма; 4 — горячий газ; 5 — крышка из огнеупора; 6 — термометр; 7 — крышка тигля; 8 — вентиляционный капот; 9 — стержень; 10 — запирательный клапан; 11 — изложница

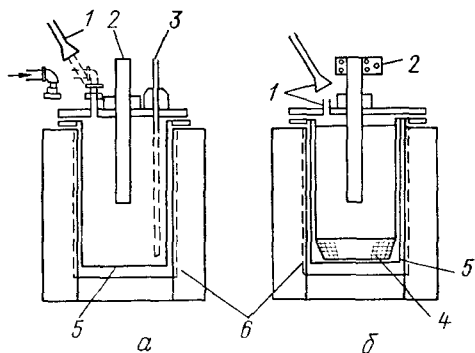


Рис. 36. Схема электролизера, применяемого в производстве бериллия:

а — сифон для переливания электролита; б — со сменным катодом [3]; 1 — отсос; 2 — анод; 3 — сифон; 4 — катод; 5 — никелевая ванна; 6 — обмотка сопротивления

электролитическим путем. Предварительно, чтобы очистить электролит, электролиз проводят при пониженной плотности тока ( $2,8 \text{ А/дм}^2$ ) с цилиндрическим Ni-катодом, на котором выделяются примеси. После окончания очистки катод сменяют перфорированным, и далее электролиз ведут при катодной плотности  $6\text{--}7 \text{ А/дм}^2$ . Электролиз продолжают, пока содержание  $\text{BeCl}_2$  в ванне не снизится до 45%. На это требуется около суток. Затем катод вынимают и заменяют новым. Перед сменой катода температуру ванны повышают до  $380^\circ$

для увеличения текучести электролита. Состав ванны корректируют, добавляя  $\text{BeCl}_2$  до исходной концентрации его 54 мольн. %. Выход по току 50%. Осажденный в виде дендритов бериллий промывают водой, затем раствором  $\text{NaOH}$ , разбавленной  $\text{HNO}_3$  и спиртом. Вместо многостадийной отмывки применяют возгонку: нагревают катод с металлом в вакуумной печи при  $700^\circ$ , возогнанный  $\text{BeCl}_2$ , а также и расплавленный, вытекший с катода электролит возвращают на электролиз\*. В крупных кристаллах содержание бериллия 99,966%, в мелких — 99,937%. Полученный электролизом бериллий можно подвергнуть вакуумной переплавке или направить непосредственно на металлокерамический передел.

Чистота металла (табл. 25) позволяет использовать его в качестве замедлителя в атомных реакторах\*\*. Как видно в таблице, электролитический бериллий чище металлургического; это объясняется тем, что и электролиз, и предшествующее ему хлорирование  $\text{BeO}$  — рафинирующие операции. Указанное преимущество делает электролитический метод конкурентноспособным, несмотря на значительно меньший выход металла. Усовершенствование метода идет по пути повышения производительности, что может быть достигнуто увеличением катодной плотности тока. Ведутся исследования процесса непрерывного электролиза с применением жидкого катода [3]. Преимущества электролитического получения бериллия станут очевидны в условиях увеличенных масштабов производства и при использовании прямого хлорирования бериллиевых концентратов.

\* Схема производства электролитического бериллия, включая получение  $\text{BeCl}_2$ , изображена на рис. 37.

\*\* Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов в бериллии такой чистоты  $(8,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$  барн.

Содержание основных примесей\* в бериллии, вес. % [3, 94]

Вид металла	Fe	Cu	B	Mn	Ni	Al	Si	Cr
Металлотермический после вакуумной пла- вки . . . . .	$1,1 \cdot 10^{-1}$	—	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	1,2	$9 \cdot 10^{-3}$
Электролитный . .	$7 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-4}$
После вакуумной дистилляции с на- гретым конденсато- ром . . . . .	$6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	—	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$
После электроаффи- нирования . . . . .	$3 \cdot 10^{-3}$	—	—	$6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	—

\* Дано содержание примесей, отрицательно влияющих на ядерные характеристики бериллия.

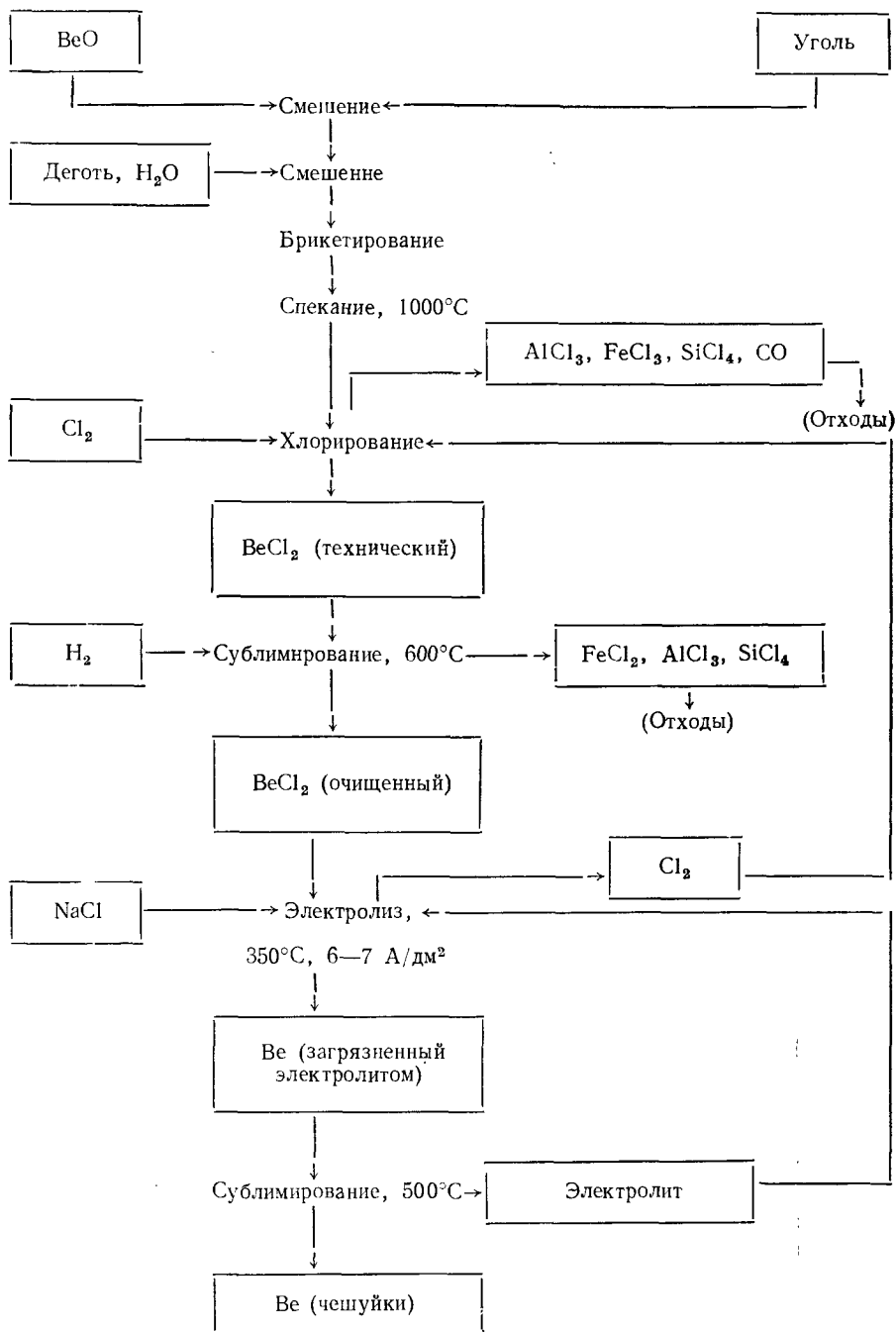


Рис. 37. Технологическая схема производства электролитического бериллия [7]

Наряду с усовершенствованием основного электролитического метода, электролиза хлоридов, продолжают поиски и других вариантов. В частности, очень заманчиво вести электролиз окиси бериллия. Для этой цели был предложен электролит, состоящий из  $\text{BeO}$  и растворителя — смеси  $\text{BeF}_2$  и  $\text{LiF}$ . Электролиз ведут в атмосфере гелия. В соответствии с электродными потенциалами на аноде выделяется кислород, т. е. в процессе электролиза расходуется окись бериллия. [82].

Бериллий можно получить электролизом органических соединений, что дает возможность работать при низкой температуре. Соответствующие исследования не вышли еще за пределы лабораторий. В качестве примера можно привести предложение использовать для этой цели соединения  $\text{MeX}\cdot n\text{BeR}_2$  (где  $\text{Me}$  — щелочной металл,  $\text{X}$  — галоген,  $\text{R}$  — алкильная группа). Проводили электролиз и расплава этой соли ( $60\text{—}70^\circ$ ), и раствора ее в  $\text{BeR}_2$ ; катод —  $\text{Cu}$  или  $\text{Ag}$ . В обоих случаях продукт содержал до 30% карбида бериллия [83].

**Методы очистки бериллия.** Бериллий, полученный металлотермическим и даже электролитическим путем, часто требует дополнительной очистки. Примеси в нем уменьшают эффективность специфических свойств бериллия и затрудняют обработку металла. Большинство предложенных методов не вышло за пределы лабораторий, так как использование даже наиболее перспективных из них тормозится отсутствием технических возможностей. Вполне доступно для очистки металлотермического бериллия электролитическое рафинирование. По аппаратурному оформлению оно не отличается от получения металла электролизом хлорида, за исключением того, что используется растворимый бериллиевый анод в виде прессованных металлических шайб, плотно надетых на графитовый стержень [84].

Широкое использование в промышленности, в основном применительно к металлотермическому бериллию, нашла вакуумная плавка. Она позволяет значительно повысить чистоту металла. Использование этого метода для электролитического бериллия нельзя считать целесообразным из-за того, что вакуумная плавка практически не повышает чистоту электролитического бериллия, которая значительно выше, чем у металлотермического. Кроме того, получаемые при плавке электролитических чешуек слитки металла затем снова измельчают до порошка, так как изделия из бериллия в основном изготавливают методами порошковой металлургии; поэтому при очистке электролитического металла не имеет смысла укрупнять его частички.

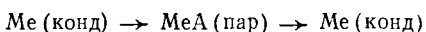
Для первичной очистки электролитического металла были предложены способы, сводящиеся к обработке измельченных до порошка чешуек различными растворителями. Лучшие результаты получены со щавелевой кислотой, которая менее других растворителей сорбируется порошком бериллия и не мешает вследствие этого спеканию.

Значительный интерес представляет очистка вакуумной дистилляцией, проводящейся при остаточном давлении около  $10^{-4}$  мм рт. ст. и температуре  $1400^\circ$ ; материал тигля — окись бериллия. Предварительно из расплавленного металла при  $1500^\circ$  (атмосфера аргона, 20 мм рт. ст.) отгоняют примеси. Рафинированный бериллий в зна-



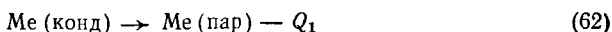
чительной степени очищен от железа, углерода и бора. В то же время содержание Al, Si, Mn не уменьшается вследствие незначительной разницы в давлении паров этих элементов и бериллия. Лучшие результаты получаются при уменьшенной плотности потоков пара, что достигается увеличением поверхности конденсации или повышением температуры конденсации. В частности, более эффективен вариант с конденсацией бериллия на обогреваемой поверхности [85]. Авторы считают, что осаждение той или иной примеси на нагретой поверхности будет зависеть не только от летучести, но и от возможности образования на поверхности твердых растворов или химических соединений. Процесс проводился при остаточном давлении  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мм рт. ст. Поверхность конденсации нагревалась до  $900$ — $1100^\circ$ . Была достигнута очистка от Mn, Si, Al, Fe, Ni, Cu. Микротвердость при чистоте  $99,98\%$  уменьшилась до  $130$  кг/мм<sup>2</sup>. К сожалению, пластичность металла оказалась недостаточной из-за примеси углерода и кислорода вследствие изъянов аппаратурного оформления. Несмотря на удовлетворительные качественные показатели, этот метод едва ли найдет применение в условиях крупномасштабного производства вследствие малой производительности, определяемой в конечном счете упругостью пара бериллия.

Очистка с помощью транспортных реакций\*. В последнее время внимание исследователей все больше привлекают процессы, позволяющие дистиллировать тугоплавкие металлы через стадию образования их летучих соединений.

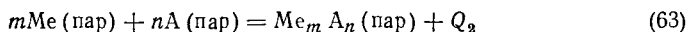


где MeA — летучее соединение.

Принцип метода [87] заключается в сочетании эндотермического процесса дистилляции

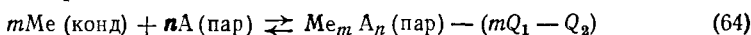


с экзотермическим процессом образования летучего соединения металла

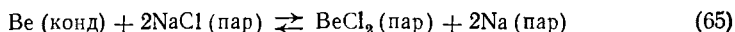


где Me — тугоплавкий металл; A — вещество, образующее летучее соединение с металлом Me;  $Q_1$  — теплота испарения металла;  $Q_2$  — изменение теплосодержания в результате реакции (63).

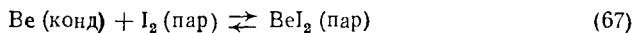
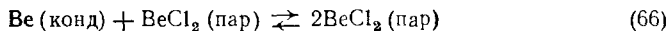
Суммарная реакция



менее эндотермична, чем реакция (62), характеризующая непосредственное испарение металла. Это значит, что реакцию (64) можно осуществлять при более низкой температуре. Сдвигая тем или иным путем равновесие обратной реакции (64) влево, вновь получают исходный тугоплавкий металл. Применительно к бериллию было предложено несколько транспортных реакций:



\* Подробно этот вопрос освещен в специальной литературе, например в книге Г. Шефера [86].



Во всех случаях при температуре реакций давление пара летучего соединения бериллия значительно превышает давление пара бериллия при той же температуре.

При очистке технического бериллия по реакции (65) пары NaCl пропускались над бериллием, нагретым до 1000°. Образующиеся при их взаимодействии пары BeCl<sub>2</sub> и Na попадают в зону с более низкой температурой, что способствует обратной реакции с выделением Be. Процесс проводится в стальной, выложенной молибденовым листом трубе, помещенной в кварцевую трубу. Кварцевая труба снабжена трехсекционной обмоткой, обеспечивающей независимое регулирование температуры в зонах стальной трубы: в испарителе, где помещается лодочка с NaCl; в реакторе (зона контакта NaCl с техническим Be); в конденсаторе, где выделяется металлический Be. Из исходного технического металла с содержанием 94% Be был получен бериллий, в котором обнаружено 0,07% Fe, менее 0,01% Al, Mg, Mo и переменное количество марганца (0,1—0,3%), связанное с наличием его в материале реактора. Производительность процесса в 10 раз больше, чем при прямой дистилляции.

Процесс, использующий реакцию (66), может быть осуществлен аналогично, однако он менее производителен, хотя и обладает преимуществом. Оно заключается в том, что в реакции не используются поростонные катионы.

Третья из упомянутых выше реакций давно нашла широкое применение в процессе иодидного рафинирования таких элементов, как Ti, Zr, Hf, Si, Th, Ta, Nb. Применительно к бериллию процесс проводился в кварцевом или платиновом контейнере с накаливаемой до 700—900° вольфрамовой проволокой для осаждения бериллия. Зона испарения иода и зона реакции ( $\text{Be} + \text{I}_2 \rightarrow \text{BeI}_2$ ) находилась в том же контейнере. В отличие от двух предыдущих процессов транспорт (перенос) металла осуществляется в зону с более высокой температурой. Метод не был доработан из-за коррозии аппаратуры.

Метод зонной плавки был опробован для получения особо чистого бериллия лишь в лабораторных условиях [7, 88]. Его возможное применение ограничено малой производительностью.

**Производство компактного металла.** Первым способом, использованным для получения компактного металла, был обычный металлургический метод — плавка и литье. Но в применении к бериллию он оказался мало пригодным вследствие крупнозернистой структуры литого металла и появления трещин при усадке. Эти недостатки особенно проявляются при плавке в индукционной печи. Отечественными исследователями были предложены центробежное литье металла и дуговая плавка с расходующимися электродами [89]. Эти методы позволяют уменьшить величину зерна в металле, но лишь по сравнению с плавкой в индукционной печи; спеченный металл все-таки имеет более тонкую структуру. Хорошие результаты получены в опытах по электронно-лучевой плавке бериллия [90]. Отмечено улучшение микроструктуры, умень-

шение твердости на 18% и снижение содержания ВеО. Для изготовления небольших образцов бериллия предложена плавка во взвешенном состоянии [91]. Преимущество этого метода — отсутствие контакта с материалом тигля, так как расплавленный металл удерживается во взвешенном состоянии силой поверхностного натяжения. Но это обстоятельство ограничивает объем плавки и, следовательно, применимость метода.

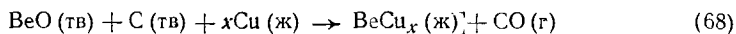
В настоящее время основной способ производства деталей из бериллия — порошковая металлургия. Удобство метода применительно к бериллию определяется его хрупкостью, способствующей получению порошка, и достаточным давлением пара вблизи температуры плавления. Это облегчает спекание. Преимущество его перед более простым методом плавки определяется лучшим пока еще качеством спеченных изделий.

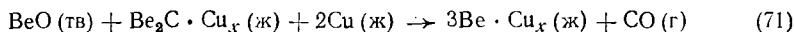
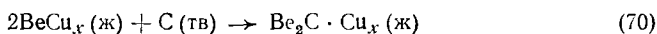
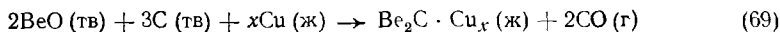
Металлокерамическое производство бериллия [7]. Технологический процесс начинается со стадии измельчения слитков бериллия, полученных вакуумной плавкой, или электролитических чешуек. Чешуйки измельчают в шаровой мельнице мокрого помола. Затем порошок обрабатывают щавелевой кислотой для извлечения примеси хлора и хлоридов (об этом говорилось выше в связи с очисткой металла). Слитки переводят в стружку, которую затем превращают в порошок в дисковых истирателях, облицованных бериллием и работающих в атмосфере аргона. На следующей стадии процесса порошок прессуют. При холодном прессовании требуется давление 8—12 т/см<sup>3</sup> с последующим спеканием при температуре, близкой к плавлению бериллия (1100—1200°). Более прогрессивный метод — горячее прессование, которое осуществимо в широком диапазоне температур (500—1100°); при 510° требуется давление 3,94 т/см<sup>3</sup>, при 1100° достаточно 5—10 кг/см<sup>2</sup>.

В последнее время широкое распространение получило горячее прессование в оболочке из малоуглеродистой стали. Заполняют оболочку порошком путем холодного прессования. Горячее прессование проводят очень быстро под давлением 1,53—2 т/см<sup>2</sup> при 1000°. С готового изделия оболочку удаляют, растворяя ее в азотной кислоте.

Несмотря на распространенность метода порошковой металлургии, он обладает рядом недостатков, побуждающих развивать исследования по улучшению структуры литого металла. К этим недостаткам относятся и необходимость точно контролировать гранулометрический состав порошков, что трудно осуществлять из-за высокой токсичности бериллия, и увеличение окисных и иных включений при изготовлении порошка, и, наконец, меньшая по сравнению с литьем производительность. Последний фактор играет существенную роль в связи с резким расширением производства бериллия.

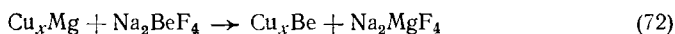
**Производство медно-бериллиевых лигатур.** Основной метод — восстановление бериллия из его окиси углеродом в присутствии расплавленной меди. В основе процесса лежат следующие реакции, протекающие при 2000°:



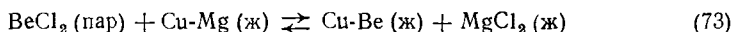


При получении лигатуры, содержащей не более 4% бериллия, преимущественно идет реакция (68). Увеличение содержания бериллия сдвигает процесс в сторону течения реакций (69) и (70). Реакция (71) начинается по мере образования в шихте достаточного количества богатых карбидом промежуточных продуктов. Процесс ведут в дуговой поворотной электропечи, выливая готовый сплав через летку, расположенную в верхней части реакционной камеры [92].

Определенный интерес представляет способ получения медно-бериллиевой лигатуры с использованием в качестве исходного сырья фторобериллата натрия и сплава Cu-Mg, где Mg служит восстановителем:



В настоящее время показана возможность получения Cu-Be-сплавов восстановлением парообразного  $\text{BeCl}_2$  лигатурой Cu-Mg по схеме



Оптимальные условия процесса — температура испарения  $\text{BeCl}_2$  550—600° и температура расплава Cu-Mg 1000—1050° [93].

**Техника безопасности в бериллиевом производстве.** Бериллий и его соединения в высшей степени токсичны. Они вызывают тяжелые заболевания, иногда со смертельным исходом. В связи с этим на предприятиях бериллиевой промышленности очень остро стоит вопрос о безопасности работающих.

Строго соблюдаются нормы допустимых концентраций бериллия в воздухе. При восьмичасовом рабочем дне средняя концентрация бериллия не должна превышать  $2 \cdot 10^{-6}$  г/м<sup>3</sup> воздуха; недопустимо даже кратковременное воздействие воздуха, содержащего  $2,5 \cdot 10^{-5}$  г/м<sup>3</sup> бериллия. Среднемесячная концентрация бериллия в воздухе вблизи завода должна быть менее  $10^{-8}$  г/м<sup>3</sup>. Концентрацию бериллия в воздухе контролируют на предприятиях непрерывно. В помещениях действует интенсивная вентиляция. В зданиях поддерживается некоторое разрежение, чтобы предотвратить возможное просачивание бериллия наружу. На всех операциях, связанных с пылеобразованием, предусмотрена возможно полная герметизация и местная вентиляция.

Работы с сухими порошками бериллия и его соединений ведут в герметичных рукавных боксах, работающих при разрежении 20 мм рт. ст. Плавят бериллий в герметичных печах, установленных в кабинах с вентиляцией. Воздух из вентиляционной системы перед выбросом в атмосферу пропускают через стекловолокно и фильтры Петрянова. Фильтровальные ткани подлежат уничтожению.

Рабочие снабжены полным комплектом спецодежды, в том числе и белья, которое должно меняться два раза в неделю, и подвергаются регулярному медицинскому освидетельствованию. От самих работаю-

щих требуется исключительная аккуратность и внимательность при проведении операций и безусловное выполнение всех без исключения правил техники безопасности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Эверест. Химия бериллия. «Химия», 1968.
2. Ф. Коттон, Д.ж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. «Мир», 1969.
3. Г. Ф. Силина, Ю. И. Зарембо, Л. Э. Бертина. Бериллий. Химическая технология и металлургия. Атомиздат, 1960.
4. Краткая химическая энциклопедия. Ст. «Бериллий».
5. Н. С. Ахметов. Неорганическая химия. «Высшая школа», 1969.
6. Р. Рипан, И. Четяну. Неорганическая химия. «Мир», 1971.
7. Дж. Дарвин, Дж. Баддери. Бериллий. ИЛ, 1962.
8. A. Seidel. Solubilities of inorg. and metal org. comp. 3 ed. V. 1, 1940.
9. Smelins Handbuch der anorgan. Chemie, 8 Aufl., Syst. N 26, Be.1930.
10. С. В. Блешинский, В. Ф. Абрамова и др. Химия бериллия. Изд. АН Киргиз. СССР, Фрунзе, 1955.
11. Справочник по плавкости солевых систем, т. I. Изд. АН СССР, 1961.
12. Г. Брауэр. Руководство по препаративной неорганической химии. ИЛ, 1956.
13. О. А. Сонгина. Редкие металлы. Металлургиздат, 1955.
14. A. Martin, A. Moore. J. Less — Common Met. 1, 15 (1959).
15. И. А. Магидсон, Г. В. Карсанов, Т. В. Калмыкова и Н. В. Черемисина. Ж. прикл. химии, **39**, № 10, 2207 (1966).
16. Р. А. Беляев. Окись бериллия. Госатомиздат, 1962.
17. Г. В. Самсонов. Усп. химии, **35**, вып. 5, 779 (1966).
18. Ф. Ш. Муратов, К. Н. Семенов. ЖНХ, **9**, № 3, 765 (1964).
19. Д. А. Everest, R. A. Mercer, R. P. Miller, G. Milward. J. Inorg. Nucl. chem., **24**, 525 (1962).
20. F. Kraus, H. Gerlach. Z. anorg. allg. chem., **140**, 61 (1924).
21. Б. Е. Гордон, А. М. Денисов. Укр. хим. журн., **19**, вып. 4, 368 (1953).
22. Р. Мошьер, Р. Сиверс. Газовая хроматография хелатов металлов. «Мир», 1967.
23. И. И. Босик, О. И. Воробьева, А. В. Новоселова. ЖНХ, **5**, 1157, 1176 (1960).
24. К. Н. Семенов, Ю. И. Симанов, А. В. Новоселова. Вестн. МГУ № 2, 61 (1954).
25. А. И. Григорьев, Е. Г. Погодилова, А. В. Новоселова. ЖНХ, **10**, вып. 4, 772 (1965).
26. А. И. Григорьев, Е. Г. Погодилова. ЖНХ, **15**, вып. 7, 1757 (1970).
27. А. И. Григорьев, Л. Н. Решетова, А. В. Новоселова. ДАН СССР, сер. хим., **202**, № 1, 85 (1972).
28. И. П. Алимарин, И. В. Гибало. Вестн. МГУ, № 5, 55 (1956).
29. В. Г. Горюшина. Зав. лаб., XXI, № 2, 148 (1955).
30. А. В. Новоселова. Усп. химии, **28**, вып. 1, 33 (1959).
31. Ю. М. Корнев, Ю. П. Симанов, А. В. Новоселова. ДАН СССР, **147**, 846 (1962).
32. И. В. Тананаев, Э. Н. Дейчман. Изв. АН СССР. ОХН, № 6, 591 (1947).
33. И. В. Тананаев, А. Д. Виноградова. ЖНХ, **5**, № 2, 321 (1960).
34. Ю. А. Буслаев, М. П. Густякова. ЖНХ, **10**, вып. 7, 1524 (1965).
35. А. В. Новоселова, М. Е. Левина, Ю. П. Симанов, А. Г. Жасмин. ЖОХ, **14**, 6, 385 (1944).
36. Д. Ф. Киркина, А. В. Новоселова, Ю. П. Симанов. ЖНХ, **1**, вып. 1, 125 (1956).
37. О. И. Воробьева, А. В. Новоселова, А. Г. Жасмин, Ю. П. Симанов. ЖНХ, **1**, вып. 3, 516 (1956).

38. А. И. Евстюхин. *Металлургия и металловедение чистых металлов*. Труды МИФИ, вып. I, 1959.
39. М. Е. Левина, В. И. Федорова, О. Н. Розанова. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, № 3, 259 (1967).
40. М. Е. Левина. *Вестн. МГУ*, вып. 5, 34 (1963).
41. E. Thilo, F. Liebau. *Z. phys. Chem.*, **199**, 125 (1952).
42. E. Thilo, H. Schröder. *Z. phys. Chem.*, **197**, 39 (1951).
43. A. Ghosh, A. Ray. *Analyt. chim. Acta*, **14**, 112 (1956).
44. О. Н. Кувыркин, О. Н. Бреусов, А. В. Новоселова, К. Н. Семененко. *ЖФХ.*, **34**, 343, (1960).
45. Д. Херд. *Введение в химию гидридов*. ИЛ, 1955.
46. *Metal Ind. Handbook*, N 50, p. 6 (1961).
47. T. E. Lippart, J. R. Lewis. *J. of Metals*, **14**, N 8, 568 (1962).
48. Н. Н. Матюшенко, В. Н. Карев, Л. Ф. Верхоробин. *ЖНХ*, **8**, № 7, 1788 (1963).
49. Л. Шведов. *Редкие металлы. Сб. научно-техн. информации*, стр. 12. Цветметинформация, 1964.
50. Хикида Цуёси. *Кобунси*, **10**, № 7, 629 (1961). *РЖХим*, 1962, 7М 170.
51. И. Я. Гузман, Д. Н. Полубояринов. *Огнеупоры*, № 10, 457 (1962).
52. B. Wiślicki. *Przem. chem.*, **40**, № 5, 240 (1961).
53. *Требования промышленности к качеству минерального сырья*. Вып. 36. Госгеолтехиздат, 1947, с. 17—18.
54. *Minerals Yearb.*, 1969, v. 1—2. US. Dep of the interior. Bureau of mines. Wash. 1971.
55. *Min. J.*, **275**, N 7058, 482 (1970).
56. А. А. Беус. *Геохимия редких элементов*. «Наука», 1964, с. 94—132.
57. А. А. Беус. *Минералогия редких элементов*. «Наука», 1964.
58. А. А. Беус. *Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений*. Изд. АН СССР, М., 1960.
59. Л. Т. Белякова и З. И. Мареева. *Сб. «Минеральные ресурсы капиталистических стран»*. «Недра», 1964, с. 57.
60. М. А. Эйгелес, И. Т. Левиуш, И. В. Фукки. *Сб. «Исследования по обогащению и технологии полезных ископаемых»*. Госгеолтехиздат, 1961, с. 115.
61. *South Afric Min. Engng. J.* VII, v. 72, N 3573 (1961). В сб. «Редкие элементы». Изд. Гиредмета, вып. 6, с. 23 (1962).
62. *Редкие элементы. Сб. переводов и рефератов*. Изд. Гиредмета, вып. 21, 17 (1963).
63. О. С. Богданов, Син Вей-чжун, Н. А. Янис. *Тр. ин-та механообр.*, вып. 128, 126 (1961).
64. А. А. Беус. *Требования промышленности к качеству минерального сырья*. Вып. 36. Госгеолтехиздат, 1959, с. 28—29.
65. *Редкие элементы. Сб. переводов и рефератов*. Изд. Гиредмета, вып. 27 (1964).
66. K. Kida, S. Nishigaki. *J. Chem. Soc. J., Chem. Sec.*, **64**, N 1, 164 (1961). В *РЖХим*, 1961, реф. 16К4.
67. *Min J.* v. 259, N 6643, 570 (1962).
68. С. Нисигаки, К. Маэкава. *Яп. пат.* 17 123, 21.11.60. *РЖХим.*, 1962, реф. 13К22.
69. K. Vetejska, J. Mazaček. *Coll. chem. comm.* **25**, N 8, 2245 (1960).
70. А. И. Лайнер, М. А. Коленкова. *ЖПХ*, **35**, вып. 8, 1815 (1962).
71. Дж. Розенбаум, Р. Данненберг, Д'Арси, Р. Джордж. *Химия экстракции металлов органическими растворителями*. Докл. межд. конференции. Харуэлл, Великобритания, 1965. Атомиздат, 1969, с. 231.
72. Д. Краус, К. Браун, Ф. Сили. *Химия экстракции металлов органическими растворителями*. Доклады международной конференции. Харуэлл, Великобритания, 1965. Атомиздат, 1969, с. 236.
73. G. H. Sleaver. *Engng. and Min. J.* **155**, N 7, 98 (1954).
74. Л. В. Зверев, З. С. Барсукова. *ДАН СССР*, **130**, № 3, 593 (1960).
75. Яо Венъ-у, Цзян Ци-вень, Чу Сюэ-линь. «Кэ сью Циньчжан». № 24 (1959). *РЖХим.*, 1961, p. 6К36.

76. Ф. Себба. Ионная флотация. *Металлургия*, 1965.
77. П. Таджибаев, Т. А. Адилов. *Гидрометаллургия цветных и редких металлов*. Изд. ФАН, Ташкент, 1971, с. 47.
78. Г. А. Цыганов, П. Таджибаев. *Гидрометаллургия цветных и редких металлов*. Изд. ФАН, Ташкент, 1971, с. 53.
79. П. Таджибаев, Г. А. Цыганов. *Узб. хим. журнал*, № 5, 15 (1971).
80. И. Е. Вилькомирский, Е. Ф. Силлина, А. С. Беренгард, В. Н. Семакин. *Атомная энергия*, 11 вып. 3, 233 (1961).
81. I. H. T. Campbell, R. E. Mussler, F. E. Block. *Met. Trans.*, 1, № 10, 2881 (1970).
82. M. M. Wong, D. E. Couch, D. A. O'Keefe. *J. of Met.*, 21, N 1, 43 (1969).
83. W. Strohmeyer, F. Gernert. *Zeitschr. Naturf. B20b*, N 9, 829 (1965).
84. А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина, П. А. Фирсанова. *Металлургия чистых металлов и элементарных полупроводников*. «Металлургия», 1969.
85. В. Е. Иванов, В. М. Амоненко, Г. Ф. Тихинский и А. А. Круглых. *Физика металлов и металловедение*, 10, вып. 4, 581 (1960).
86. Г. Шефер. *Химические транспортные реакции*. «Мир», 1964.
87. П. Гросс, Д. Левин. Сб. «Извлечение и очистка редких металлов». Атомиздат, 1960, с. 412.
88. J. Petit, B. Schaub, Ch. Engelmann. *Bull. inform. Scient. et techn. Commissar. energ. atom.*, N 62, 39 (1962). В РЖХим., 1963, 12Л20.
89. Е. С. Иванов, В. М. Шмелев. *Материалы 2-й Международной конф. по мирному использованию атомной энергии*. Доклады советских ученых, т. 3, Атомиздат, 1959, докл. 2048, с. 536.
90. H. Sumption, C. Matthews. *Rev. Polytechn.*, N 1165, 11097 (1961).
91. А. Миллер. *Атомная техника за рубежом*, № 12, 27 (1962).
92. М. Б. Рейфман. В кн. «Основы металлургии». Т. 3. *Металлургиздат*, 1962, с. 437.
93. Л. А. Фирсанова, А. И. Беляев. *Изв. вузов. Цветные металлы*, № 1, 59 (1959).

## ХИМИЯ ГАЛЛИЯ

III группа периодической системы включает относительно большее по сравнению с другими группами число редких элементов. Среди элементов главной подгруппы галлий, индий и таллий редкие. Иногда к числу редких элементов относят также бор, хотя и без достаточных оснований.

Электронная структура галлия, индия и таллия приведена в табл. 26.

Таблица 26

Электронные конфигурации галлия, индия и таллия

Элементы	Уровни и подуровни																
	K		L			M			N				O			P	
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p		
Галлий . .	2	2	6	2	6	10	2	1									
Индий . .	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1					
Таллий . .	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	1		

Как у бора и алюминия, в наружной электронной оболочке атомов Ga, In, Tl по одному *p*- и по два *s*-электрона. Но под наружной оболочкой у них в отличие от бора и алюминия 18-электронная оболочка. Результатом этого является отсутствие монотонности в изменении свойств элементов подгруппы с увеличением порядкового номера, что отличает эту подгруппу от главных подгрупп I и II групп периодической системы.

Имея три электрона на внешней оболочке, элементы подгруппы галлия проявляют валентность 3. Из-за присутствия одного неспаренного электрона они могут быть и одновалентны, причем от галлия к таллию устойчивость трехвалентных соединений уменьшается, а одновалентных увеличивается. Это связано с усилением поляризующего действия трехзарядных ионов (с 18-электронными наружными обо-



лочками) по мере увеличения их радиуса. Известны некоторые соединения этих элементов, в которых они формально двухвалентны. В действительности у таких соединений либо возникает связь между металлическими атомами (как, например, у GaS), либо они представляют собой комплексы, в состав которых входят одно- и трехзарядные ионы, например  $Tl(TlCl_4)$ .

Таблица 27

Некоторые свойства галлия, индия и таллия

Показатель	Галлий	Индий	Таллий
Порядковый номер . . . . .	31	49	81
Атомный вес . . . . .	69,72	114,82	204,37
Атомный радиус, Å . . . . .	1,39	1,66	1,71
Ионный радиус $Me^{3+}$ , Å	0,62	0,92	1,05
То же, $Me^+$ , Å . . . . .	1,1	1,30	1,49
Ковалентный тетраэдрический радиус, Å . . . . .	1,31	1,48	1,54
Плотность г/см <sup>3</sup> . . . . .	5,907	7,362	11,849
Кристаллическая решетка	Ромбическая	Тетрагональная гранцентрированная	Гексагональная
Параметры решетки, Å:			
<i>a</i> . . . . .	4,5167	4,583	3,450
<i>b</i> . . . . .	4,5107	—	—
<i>c</i> . . . . .	7,6448	4,936	5,514
Температура плавления, °С	29,79	156,6	303,6
Температура кипения, °С	2205	2020	1475
Твердость по Бринеллю, кг/мм <sup>2</sup> . . . . .	—	0,9	3
Потенциал ионизации, В	5,97	5,76	6,08

Основные физические параметры галлия, индия и таллия приведены в табл. 27. Для них в отличие от элементов главных подгрупп I и II групп и элементов побочной подгруппы III группы характерна сравнительно малая теплота образования окислов, следствием чего является легкость получения этих металлов в свободном состоянии (например, электролизом водных растворов).

Все они мягкие и очень легкоплавкие, причем от галлия к таллию температура плавления повышается, а температура кипения понижается.

С геохимической точки зрения Ga, In и Tl — рассеянные элементы. Они проявляют более или менее халькофильный характер, накапливаясь в сульфидных минералах. Для них характерна крайняя редкость собственных минералов, представляющих лишь научный интерес.

На первых этапах технологии рассеянных элементов, когда происходит их концентрирование, иногда приходится иметь дело с очень малым содержанием элементов — порядка тысячных и десятитысячных долей процента. При такой концентрации поведение элемента может существенно отличаться от его поведения при обычных концентрациях (макроконцентрациях). Это выражается, с одной стороны, в том, что нерастворимое соединение может не осаждаться или осаждаться не полностью, так как не превзойдено его произведение растворимости. С другой стороны, за счет соосаждения и адсорбции в осадок может перейти соединение, обладающее достаточной растворимостью в данных условиях. По этим же причинам иногда не удается, например, выщелочить растворимое соединение из массы нерастворимого материала. Возможность подобных явлений модифицирования реакций в присутствии больших количеств других элементов всегда нужно иметь в виду в процессе концентрирования рассеянных элементов. На этом основан применяемый с технологии рассеянных элементов оригинальный прием осаждения с помощью носителя.

Интересно отметить, что в технологии рассеянных элементов приходится иметь дело с самым широким спектром концентраций — от самых малых в начале технологии до максимально чистого элемента в конце. Не удивительно, что для решения задачи отделения от какого-либо элемента приходится прибегать (в зависимости от концентрации) к целому ряду способов.

Из-за отсутствия собственных руд возможный объем производства рассеянных элементов обусловлен масштабом переработки руд цветных металлов, используемых для их получения. Но в настоящее время используется только небольшая доля возможного сырья. Дело в том, что, несмотря на крайнюю важность некоторых областей их применения (например, полупроводниковая техника), промышленность потребляет сравнительно небольшие количества галлия, индия и таллия.

**Физические и химические свойства.** Природный галлий состоит из двух изотопов с массовыми числами 69 (61,2%) и 71 (38,8%). Это светло-серый металл с синеватым оттенком. В отличие от других металлов кристаллическая решетка галлия образована двухатомными молекулами ( $d = 2,44 \text{ \AA}$ ). Молекулы  $\text{Ga}_2$  сохраняются и в жидком состоянии, в парах же галлий почти исключительно одноатомен.

Галлий — один из самых легкоплавких металлов; в этом отношении он уступает только ртути и цезию. Температура кипения его выше, чем у других легкоплавких металлов, вследствие чего температурный интервал существования жидкой фазы очень широк. Плотность расплавленного галлия больше, чем твердого металла. В отличие от ртути жидкий галлий (в несколько окисленном состоянии) хорошо смачивает стекло. Очень склонен к переохлаждению. Будучи расплавлен и вновь охлажден, месяцами сохраняется в жидком состоянии при комнатной и более низкой температуре [3].

При затвердевании сильно переохлажденного диспергированного металла вместо обычной  $\alpha$ -модификации могут образоваться кристаллы неустойчивой  $\beta$ -модификации с температурой плавления  $-16,3^\circ$ , в структуре которой атомы образуют зигзагообразные цепочки. Кро-

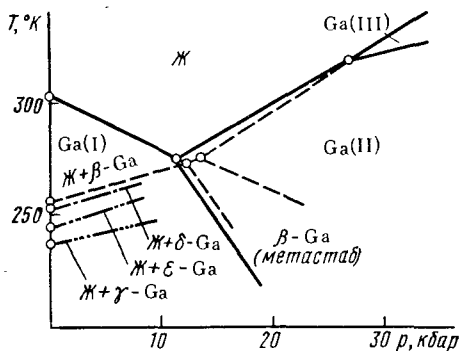


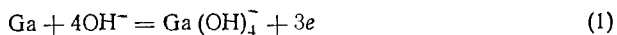
Рис. 38. Диаграмма состояния галлия [4]

тонкие листы. Однако при ударе происходит хрупкое разрушение галлия. Вблизи температуры плавления он становится более твердым и хрупким. Даже при красном калении на воздухе и в кислороде галлий окисляется незначительно.

При нормальных условиях на поверхности металла образуется тонкая пленка окиси, предохраняющая его от дальнейшего окисления. Во влажном воздухе, особенно в жидком состоянии, галлий менее стоек и быстро тускнеет. При нагревании в автоклаве взаимодействует с водой, образуя гидроокись  $GaOON$  или (выше  $300^\circ$ ) безводную окись [5].

Подобно алюминию, галлий обладает амфотерными свойствами. Минеральные кислоты медленно растворяют его на холоду и быстро при нагревании. Растворяется и в щелочах, образуя галлаты. Легко взаимодействует с галогенами при незначительном нагревании, при более сильном — с серой. С водородом и азотом непосредственно не соединяется. При нагревании в атмосфере аммиака выше  $900^\circ$  образует нитрид галлия. При высокой температуре разъедает материалы сильнее, чем любой другой расплавленный металл. Кварц устойчив по отношению к чистому галлию вплоть до  $1150^\circ$ , но окисленный галлий начинает разъедать кварц при гораздо более низкой температуре. Алунд устойчив против действия галлия до  $1000^\circ$ , графит — до  $800^\circ$ , стекло «пирекс» — до  $500^\circ$ . Из металлов наиболее стоек бериллий (до  $1000^\circ$ ), вольфрам (до  $300^\circ$ ), тантал (до  $450^\circ$ ), молибден и ниобий (до  $400^\circ$ ). Большинство же металлов, в том числе медь, железо, платина, никель, легко взаимодействуют при нагревании с галлием [6].

Основная валентность галлия +3; и только отвечающие ей соединения устойчивы в водных растворах. Нормальный потенциал Ga относительно раствора соли галлия (III) — 0,56 В. Относительно щелочного раствора, где можно предполагать реакцию



потенциал галлия — 1,326 В [7].

ме нее, получены еще три неустойчивые модификации галлия —  $\gamma, \delta$  и  $\epsilon$  с температурами плавления соответственно  $-35,6^\circ$ ,  $-19,4^\circ$  и  $-28,6^\circ$ . При высоком давлении галлий претерпевает обратимое полиморфное превращение в галлий (II), имеющий структуру, аналогичную структуре индия, и в галлий (III) (рис. 38).

Твердость галлия невелика (1,5—2 по шкале Мооса). При комнатной температуре он довольно пластичен и может быть прокатан в

Ионы  $Ga^+$  образуются в качестве промежуточного продукта при растворении галлия в кислотах. Но их равновесная концентрация [8] очень мала — порядка  $10^{-4}$  г-ион/л при  $30^\circ$ .

В соответствии со своим нормальным потенциалом галлий в ряду напряжений располагается между железом и цинком. Следовательно, из кислот растворов может цементироваться такими металлами, как алюминий и цинк, причем выделяется он после кадмия.

**Соединения с кислородом.** Окислы. Высший окисел  $Ga_2O_3$  белый. Получается окислением металла или нагреванием гидроокиси, сульфата, нитрата, оксалата и других подобных соединений галлия. Подобно окиси алюминия окись галлия образует несколько полиморфных модификаций.  $\alpha$ -Модификация со структурой типа корунда получается в результате разложения нитрата или гидроокиси галлия при  $400\text{—}450^\circ$ . Она отличается большой плотностью ( $6,48$  г/см<sup>3</sup>). Быстрым нагреванием гидроокиси до  $400\text{—}500^\circ$ , а также гидротермальным синтезом [9] можно получить  $\gamma$ - $Ga_2O_3$  с кубической структурой типа шпинели. Разложением нитрата при  $200\text{—}230^\circ$  получают  $\delta$ -модификацию, отличающуюся малой плотностью ( $\sim 5$  г/см<sup>3</sup>). Ее структура аналогична структуре окиси индия. Все эти модификации метастабильны и при длительном нагревании выше  $1000^\circ$  переходят в устойчивую моноклинную  $\beta$ -модификацию, аналогичную по структуре  $\theta$ - $Al_2O_3$  с плотностью  $5,95$  г/см<sup>3</sup>. Ее можно получить также гидротермальным путем при  $300^\circ$  и выше [1]. В ее структуре есть атомы галлия, находящиеся как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом окружении атомов кислорода.

Температура плавления окиси галлия  $1725^\circ$ , теплота образования  $260$  ккал/моль. При высокой температуре незначительно диссоциирует, образуя летучую закись галлия  $Ga_2O$ . Сама окись нелетуча [10]. Полученная при невысоких температурах окись галлия растворима как в кислотах с образованием солей галлия, так и в щелочах с образованием галлатов. Для перевода прокаленной окиси галлия в растворимую форму приходится проводить сплавление ее со щелочью или с гидросульфатом калия.

Низший окисел — закись галлия  $Ga_2O$  — можно получить нагреванием металла в разреженной атмосфере двуокиси углерода или водяного пара, а также восстановлением окиси (лучше всего металлическим галлием). Это темно-коричневое до черного цвета вещество с плотностью  $4,77$  г/см<sup>3</sup>, устойчивое на воздухе при комнатной температуре и легко окисляющееся при нагревании. Обладает сравнительно большой летучестью и может быть возогнано в вакууме выше  $500^\circ$ . Выше  $700^\circ$  диспропорционирует:



В парах выше  $1000^\circ$  это соединение устойчиво [11]. Закись галлия — сильный восстановитель. Например, растворяясь в серной кислоте, восстанавливает ее до сероводорода.

Что касается окисла галлия (II)  $GaO$ , то о нем в литературе имеются лишь весьма скудные и во многом противоречивые сведения.

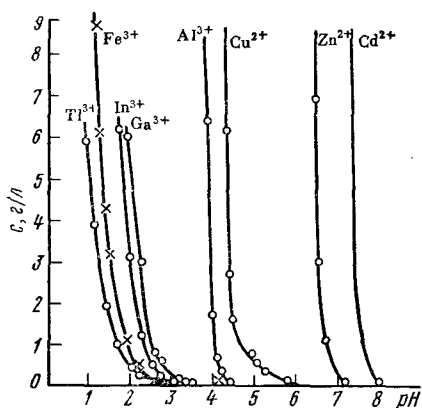


Рис. 39. Зависимость pH начала осаждения гидроксидов металлов из сульфатных растворов от концентрации [12]

вается при pH 6,4 [13]. Произведение растворимости гидроксиды галлия  $1,4 \cdot 10^{-34}$  [15].

Зависимость pH осаждения гидроксиды от исходной концентрации раствора для галлия и ряда других металлов показана на рис. 39. Из растворов сульфата при этом сначала осаждается нерастворимая основная соль, наиболее вероятный состав которой  $\text{Ga}_3(\text{OH})_7\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [1]. При прибавлении щелочи к раствору хлорида галлия сначала образуются растворимые основные соли. Выпадение осадка начинается лишь при наличии более двух эквивалентов щелочи на моль хлорида. Выпавшая основная соль  $\text{Ga}_5(\text{OH})_{14}\text{Cl}$  затем переходит в гидроксид [14].

Гидроксид галлия аморфна. Свежевыпавшие осадки представляют собой сложные аквагидрокомплексы с большим числом молекул воды. Старение осадка как под водой, так и при высушивании на воздухе приводит к получению разных гидратов. Гидроксид  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  может быть получена при  $20^\circ$ . Высушивание при  $80^\circ$  дает  $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , при  $160^\circ$  —  $3\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Нагреванием до  $\sim 400^\circ$  получается кристаллический гидрат  $\text{GaOOH}$  со структурой одного из гидроксидов алюминия — диаспора (эту гидроксиды правильнее рассматривать как метагалловую кислоту  $\text{HGaO}_2$ ). Его можно получить также нагреванием гидроксиды галлия в автоклаве при  $150$ – $160^\circ$ . Полное обезвоживание гидроксиды галлия происходит при  $550^\circ$  [16].

Гидроксид галлия амфотерен: растворяется как в кислотах, так и в щелочах; кислотные свойства выражены сильнее, чем основные. Первая константа диссоциации как кислоты  $1,2 \cdot 10^{-7}$ , как основания  $3,4 \cdot 10^{-8}$  [17]. Она является более сильной кислотой, чем гидроксиды алюминия. Поэтому растворы галлатов устойчивее растворов соответствующих алюминатов, что может быть использовано при их разде-

В последнее время его существование в конденсированном состоянии вообще подвергается сомнению.

Гидроксид галлия. Только высший окисел галлия образует гидроксид  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ . Гидроксид может быть выделена в виде белого студенистого осадка при осторожной нейтрализации как растворов солей галлия каким-либо основанием, так и при действии кислот на растворы галлатов щелочных металлов. Из растворов солей галлия гидроксиды начинает осаживаться при pH около 3; полное осаждение достигается при pH 4,1 [12]. Из растворов галлатов осаждение гидроксиды начинается при pH 9,7 и заканчи-

лении. Интересно отметить, что свежесоажденная гидроксид галлия растворима в аммиаке; в этих растворах галлий, по-видимому, не образует аммиачных комплексов и находится в форме аниона [18].

**Галлаты.** В щелочных растворах галлий присутствует в виде гидроксигаллат-ионов. В отличие от алюминатных растворов галлатные отличаются большей устойчивостью даже при малом содержании щелочи. Из галлатных растворов щелочных металлов могут быть выкристаллизованы тетрагидроксигаллаты типа  $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$ , а щелочноземельных металлов — гексагидроксигаллаты, например  $\text{Ga}_3[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2$  [3].

В отличие от алюмината кальция галлат кальция заметно растворим в воде (0,79% в пересчете на окись галлия), чем пользуются для их разделения [3].

Помимо указанных выше, из растворов могут быть получены галлаты и других типов. На рис. 40 приведена диаграмма растворимости окиси галлия в растворах едкого натра. Из концентрированных щелочных растворов, согласно этой диаграмме, кристаллизуется галлат  $\text{Na}_8\text{Ga}_2\text{O}_7 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . В этой же системе при более высокой температуре были обнаружены галлаты  $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_3\text{GaO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [20]. Если к холодному насыщенному раствору  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  прибавить раствор галлата натрия, то выпадают кристаллы  $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{O}_7 \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$ . Из растворов солей редкоземельных элементов при действии раствора галлата лития выпадают осадки типа  $\text{NdGaO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [21].

При прокаливании выделенных из растворов соединений получают соответствующие безводные галлаты — метагаллаты, например  $\text{KGaO}_2$ , ортогаллаты, например  $\text{Ca}_3(\text{GaO}_3)_2$ , и другие галлаты. Такого рода соединения синтезируются и сухим путем — спеканием или сплавлением окиси галлия с соответствующими окислами или карбонатами. Наиболее распространены метагаллаты. Они получены для всех щелочных и щелочноземельных металлов, а также для одно- и двухвалентной меди, цинка, кадмия, свинца, марганца, никеля, кобальта и т. д. Из них особенный интерес представляют кристаллизующиеся по типу шпинели метагаллаты магния и ряда тяжелых металлов, так как некоторые из них обладают полупроводниковыми свойствами [22]. Ортогаллаты получены для кальция, стронция, свинца, алюминия, индия, а также для редкоземельных и некоторых других металлов.

Для лития и одновалентной меди получены соединения состава  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ , кристаллизующиеся по типу шпинели. Еще большее относительное количество окиси галлия содержат кристаллизующиеся в гек-

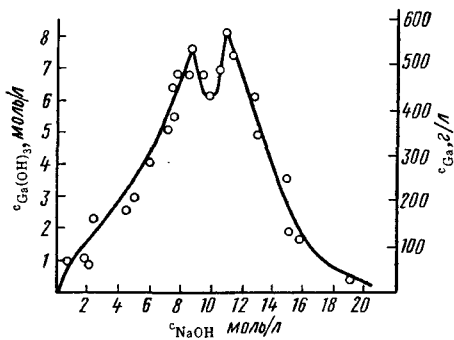


Рис. 40. Растворимость гидроксида галлия в растворах едкого натра при 25° [19]

сагональной решетке соединения со щелочными металлами состава  $Me_2O \cdot 6Ga_2O_3$  или  $Me_2Ga_{12}O_{19}$ . Подобные соединения получены также для свинца и стронция. С другой стороны, для лития, например, получен галлат с малым содержанием окиси галлия состава  $Li_5GaO_4$ . Редкоземельные элементы помимо ортогаллатов, кристаллизующихся в искаженной перовскитовой решетке, образуют, начиная с празеодима,

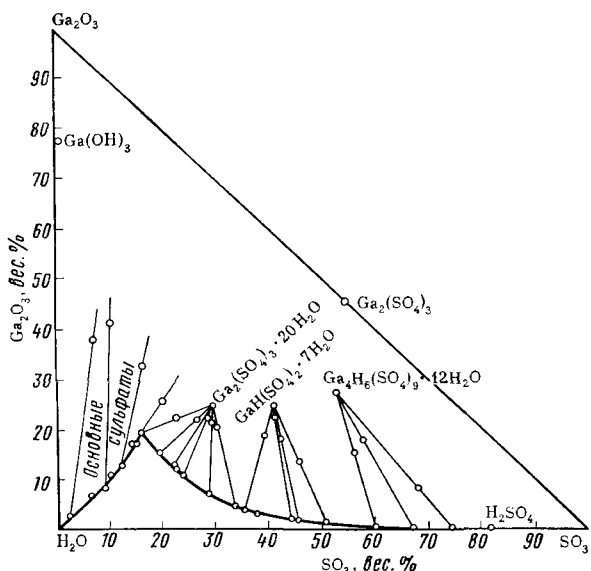


Рис. 41. Система окись галлия — серная кислота — вода при 20° [23]

галлаты состава  $Lp_3Ga_5O_{12}$ , кристаллизующиеся по типу граната, а также галлаты  $Lp_4Ga_2O_9$ . Во многих случаях галлаты образуют твердые растворы с алюминатами и ферритами аналогичного состава [3].

**Соли кислородсодержащих кислот.** Соли галлия напоминают соответствующие соли алюминия, но они менее устойчивы к гидролизу, вследствие чего их растворы имеют кислую реакцию ( $pH < 3$ ). Из-за кислотного характера гидроокиси галлия не удастся получить ее соль с анионами слабых кислот, например сернистой.

**С у л ь ф а т ы.** На рис. 41 представлена диаграмма состояния системы окись галлия — серный ангидрид — вода, на которой видны области существования различных сульфатов [23].

Безводный сульфат  $Ga_2(SO_4)_3$  получается в виде белого сильно гигроскопического порошка действием концентрированной  $H_2SO_4$  на  $HGaO_2$  с последующим удалением избытка кислоты нагреванием. Выше 500°  $Ga_2(SO_4)_3$  начинает разлагаться, выделяя серный ангидрид. Как видно на рис. 42, сульфат галлия менее термически стоек, чем сульфаты алюминия и железа (III). Безводный сульфат медленно рас-

творяется в холодной и быстро в горячей воде. Из растворов он кристаллизуется в виде гидратов с 18 или 20 молекулами воды. Растворимость кристаллогидрата при 20° 170 г в 100 г воды [24]. При нагревании он обезвоживается, образуя большое число промежуточных гидратов. Заканчивается обезвоживание выше 300°.

При длительном стоянии, а также нагревании водных растворов сульфата галлия вследствие гидролиза выпадает осадок аморфного основного сульфата [25]. С сульфатами калия, рубидия, цезия, аммония и галлия сульфат галлия образует квасцы (например,  $\text{KGa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), которые можно выкристаллизовать из слегка подкисленных растворов. От калия к цезию растворимость квасцов уменьшается, оставаясь значительно выше растворимости соответствующих алюминиевых квасцов. С сульфатом натрия вместо квасцов образуются двойные соли других составов —  $\text{NaGa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_4\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_5 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  [26]. При нагревании или длительном стоянии растворов квасцов, а также при добавлении к раствору солей галлия сульфатов натрия, калия или аммония осаждаются малорастворимые основные сульфаты типа  $\text{K}(\text{H}_2\text{O})[\text{Ga}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$ , имеющие структуру, аналогичную минералу алуниту. Осаждение основных солей в присутствии сульфатов щелочных металлов можно использовать для отделения галлия от алюминия [27], который в этих условиях остается в растворе.

**Молибдаты.** Если действовать на растворы солей галлия растворами молибдатов щелочных металлов с pH 5—12, то выпадает аморфный осадок основного молибдата галлия  $2\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , который при нагревании разлагается на окислы [28]. Сухим путем — спеканием или сплавлением окислов — синтезированы двойные молибдаты галлия с литием —  $\text{Li}_3\text{Ga}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{LiGa}(\text{MoO}_4)_2$  [29].

**Вольфраматы.** Вольфрамат натрия осаждает из растворов солей галлия белый аморфный осадок основного вольфрамата  $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , отличающийся заметной растворимостью. Сухим путем синтезированы двойные вольфраматы галлия с литием и натрием состава  $\text{MeGa}(\text{WO}_4)_2$ , аналогичные по структуре вольфрамиту [30].

**Нитраты.** Нитрат галлия можно получить, растворяя металл или гидроксид в горячей концентрированной азотной кислоте. Из охлажденного раствора выделяются большие прозрачные кристаллы  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Сушка в вакуум-эксикаторе приводит к получению  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Эти кристаллогидраты очень гигроскопичны, быстро расплавляются на воздухе. Соль очень хорошо растворима в воде (295 г на 100 г  $\text{H}_2\text{O}$  при 20° [24]) и в спирте; нерастворима в эфире. При нагревании до 102° образуется низший кристаллогидрат с 4—5 молекулами

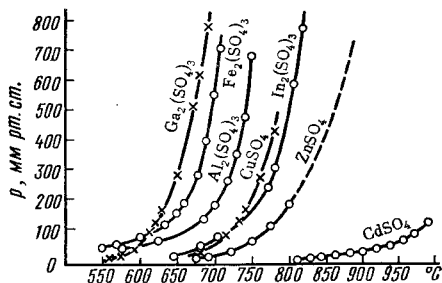


Рис. 42. Давление диссоциации сульфатов некоторых металлов



воды, а при 137° — основной нитрат  $\text{Ga}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ . При 170° соль разлагается до окиси галлия [31].

При добавлении эфира к спиртовому раствору нитрата выделяется осадок основного нитрата  $\text{Ga}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{Ga}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — аналогично основному нитрату алюминия. Это соединение не гигроскопично [1].

**Фосфаты.** При взаимодействии растворов солей галлия с одно- и двузамещенными фосфатами щелочных металлов образуются осадки различного состава. Если осадитель в избытке, то при рН около 5 количественно осаждается аморфный средний фосфат  $\text{GaPO}_4 \cdot 2(3)\text{H}_2\text{O}$ . При добавлении трехзамещенного фосфата натрия средний фосфат не образуется, выпавшие осадки основных солей растворяются в избытке осадителя. По сравнению с фосфатом алюминия фосфат галлия гораздо менее растворим; его произведение растворимости  $1,0 \cdot 10^{-21}$  [32]. При нагревании средний фосфат, в структуре которого присутствуют как оксониевые, так и гидроксильные ионы, обезвоживается при  $\sim 140^\circ$ ; однако аморфный фосфат кристаллизуется только при  $540^\circ$ . Известно несколько кристаллических модификаций  $\text{GaPO}_4$ , аналогичных по структуре модификациям двуокиси кремния. Температура плавления среднего фосфата  $1670^\circ$ , плотность (кристобалитовой модификации)  $3,26 \text{ г/см}^3$ . От действия на средний фосфат галлия 35—75%-ной фосфорной кислотой при нагревании образуется более растворимая кислая соль  $\text{GaPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  [33]. Кроме среднего фосфата, в зависимости от условий осаждения (рН и концентрации осадителя) получают осадки как кислых, так и основных двойных фосфатов галлия со щелочными металлами, преимущественно типов  $\text{Me}_2\text{HGa}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MeGaPO}_4\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [34].

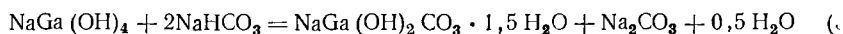
Пирофосфат натрия выделяет из растворов солей галлия осадок сначала основного, а затем среднего пирофосфата  $\text{Ga}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ . Осадок растворяется в избытке осадителя, однако через некоторое время из раствора снова выделяется осадок смешанной основной соли  $\text{Na}_2\text{Ga}(\text{OH})\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [35]. В кислых растворах галлий образует с пирофосфат-ионами растворимое соединение  $\text{GaHP}_2\text{O}_7$  [36]. Триполифосфаты щелочных металлов выделяют из галлиевых растворов осадки сначала нормального  $\text{Ga}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , а затем смешанных полифосфатов  $\text{MeGa}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . [37]. В кислых растворах галлий образует с триполифосфатом различные комплексные анионы [36].

**Арсенаты.** Средний арсенат галлия, образующий кристаллогидрат  $\text{GaAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , выпадает в виде аморфного осадка при нейтрализации кислых растворов галлия в присутствии арсенат-ионов. Наиболее полно он осаждается при рН3 [38]. При большом избытке арсената осаждается кислая соль суммарного состава  $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [39]. Из сильнощелочных растворов галлата натрия избыток арсената осаждает смешанную соль  $\text{Na}[\text{Ga}(\text{HAsO}_4)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  [38].

**Карбонаты.** Нормальный карбонат галлия до сих пор не получен. При исследовании системы галлат натрия — двуокись углерода — вода [40] выяснено, что при  $20^\circ$  в качестве твердой фазы выделяется гидроксид галлия вплоть до образования в растворе карбоната натрия. При увеличении концентрации соды растворимость гидроксида

галлия увеличивается. При больших концентрациях  $\text{CO}_2$ , т. е. при образовании в растворе  $\text{NaHCO}_3$ , в качестве твердой фазы выделяется основной галлокарбонат натрия состава  $\text{NaGa}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При нагревании ( $90^\circ$ ) в процессе карбонизации растворов галлата натрия в осадок выпадает в основном гидроокись галлия [41].

Галлокарбонаты всех щелочных металлов (кроме лития) были получены добавлением к растворам галлатов соответствующих гидрокарбонатов [42]. При этом получают осадки с несколько бóльшим содержанием воды:



Галлокарбонаты, подобно алюмокарбонатам, разлагаются водой, особенно легко при кипячении, образуя гидроокись галлия и раствор соответствующих гидрокарбоната и карбоната. При нагревании до  $\sim 200^\circ$  галлокарбонаты частично дегидратируются без нарушения структуры, а при более высокой температуре разлагаются, образуя смесь окиси галлия и карбоната щелочного металла; они далее реагируют друг с другом, образуя метагаллат [42].

При действии карбоната аммония на раствор солей галлия выпадает белый осадок, растворяющийся в избытке осадителя. В таком растворе галлий присутствует в виде анионного комплекса.

**С и л и к а т ы.** В системе  $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  соединения не обнаружены. Однако из водных растворов солей галлия добавлением раствора силиката натрия выделены осадки водных силикатов  $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [43]. Известны также различные галлосиликаты и галлоалюмосиликаты, например цеолиты [44], в которых галлий заменяет алюминий в алюмосиликатном каркасе.

**Соли органических кислот.** Нормальный формиат галлия до сих пор не получен. При взаимодействии гидроокиси галлия с муравьиной кислотой, а также при действии формиата натрия на растворы солей галлия образуется нерастворимый в воде, а также в спирте и эфире основной формиат  $\text{Ga}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{Ga}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

При прибавлении ацетата натрия к раствору соли галлия выпадает белый мелкокристаллический осадок основного ацетата  $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{Ga}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Взаимодействие уксусной кислоты с гидроокисью галлия приводит к получению основного ацетата другого состава  $4\text{Ga}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [45]. Нормальный ацетат галлия получают, действуя, например, уксусной кислотой на фенолят галлия  $\text{Ga}(\text{OPh})_3$ . Это бесцветное мелкокристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и нерастворимое в спирте и эфире.

Гидроокись галлия растворяется в растворах винной, лимонной, молочной и щавелевой кислот; образуются соли, которые могут быть выделены из растворов в виде кристаллогидратов. Все они растворимы в воде, а оксалат и лактат — также и в спирте [38].

**Халькогениды** [46, 47]. **С у л ь ф и д ы.** Сероводород не осаждает галлия из растворов солей, так как сульфид галлия, подобно сульфиду алюминия, тотчас же нацело гидролизуются. Однако в присутствии носителя, например цинка, олова или мышьяка, галлий может быть осажден в виде сульфида за счет комплексобразования. При действии

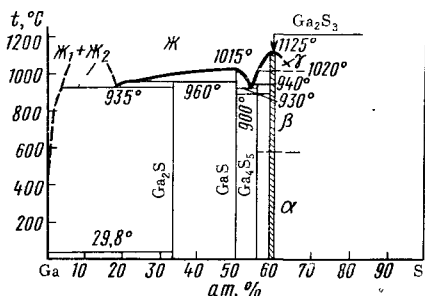
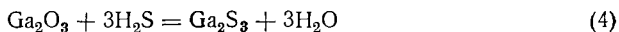


Рис. 43. Система галлий — сера [47]

сульфида натрия на раствор солей галлия при pH 2—3 выпадает осадок, по-видимому, гидроксисульфида галлия  $\text{Ga}(\text{OH})\text{S}$  [48]. Из раствора галлата натрия сульфид натрия осаждает  $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_2\text{S}]$  [1].

Сульфид галлия (III) получается непосредственным взаимодействием металла с серой при высокой температуре, а также действием сероводорода на окись галлия [47]:



Известны три модификации  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Низкотемпературная  $\alpha$ -модификация белая, плотность  $3,65 \text{ г/см}^3$ , кристаллизуется в дефектной кубической решетке типа сфалерита с неупорядоченным расположением вакансий. При нагревании до  $550\text{—}600^\circ$  она переходит в светло-желтую  $\beta$ -модификацию (плотность  $3,74 \text{ г/см}^3$ ), кристаллизующуюся в гексагональной дефектной неупорядоченной решетке типа вюртцита. При  $1020^\circ$  образуется оранжево-желтая  $\gamma$ -модификация, кристаллизующаяся в моноклинной решетке, подобно сульфиду алюминия. Все модификации устойчивы в сухом воздухе, но легко окисляются при нагревании. При комнатной температуре сульфид медленно разлагается водой, более быстро — кислотами; в щелочах растворяется.

$\text{Ga}_2\text{S}_3$  — малолетучее соединение. В парах диссоциирует на  $\text{Ga}_2\text{S}$  и S [49]. При нагревании в вакууме частично диссоциирует, образуя низшие сульфиды. Их можно получить взаимодействием элементов или восстановлением высшего сульфида галлия. Как видно из диаграммы состояния системы галлий — сера (рис. 43), наиболее устойчив из них  $\text{GaS}$ . Это вещество ярко-желтого цвета, плотность  $3,75 \text{ г/см}^3$ , устойчиво на воздухе. Вода и минеральные кислоты (кроме концентрированной азотной кислоты) на него не действуют, а в щелочах легко растворяется. При кипячении с 15%-ной уксусной кислотой разлагается, выделяя сероводород. Кристаллизуется в оригинальной гексагональной слоистой решетке, в которой наблюдается связь между атомами металла.

Низший сульфид  $\text{Ga}_2\text{S}$  может быть получен также действием сероводорода на галлий при высокой температуре и пониженном давлении. Это темно-бурое или черное вещество, плотность  $4,2 \text{ г/см}^3$ , мало устойчиво на воздухе. Вода и разбавленные кислоты разлагают его с выделением сероводорода. Давление пара  $\text{Ga}_2\text{S}$  над расплавом соответствующего состава достигает 60 мм рт. ст. при  $1200^\circ$ .

Подобно окиси галлия,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  является родоначальником целой серии производных — тиогаллатов. Тиогаллаты щелочных металлов общей формулы  $\text{MeGaS}_2$  получены сухим путем [50]. Они устойчивы на воздухе, не растворяются в воде, но растворяются в растворах сульфидов щелочных металлов, под действием кислот разлагаются. Такого

же состава тиогаллаты, кристаллизующиеся в тетрагональной решетке типа халькопирита, получены для серебра и меди.

Металлы группы цинка и другие двухвалентные металлы образуют двойные сульфиды типа  $ZnGa_2S_4$ , кристаллизующиеся в оригинальной структуре типа тиогаллата (она характеризуется наличием группы  $Ga_2S_4^{2-}$ ), а также в структурах типа шпинели и др. Получены тиогаллаты и других типов [51, 52]. С сульфидами редких земель сульфид галлия образует соединения типа  $LaGaS_3$ , являющиеся производными ортотиогаллиевой кислоты. Кроме того, с сульфидами элементов иттриевой группы образуются соединения типа  $Y_3GaS_6$  [52]. Тиогаллаты отличаются гораздо большей химической стойкостью, чем сульфиды галлия.

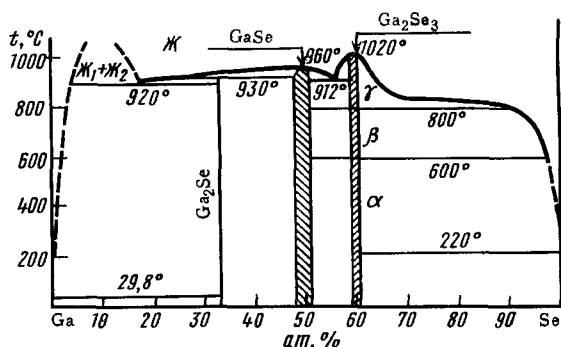


Рис. 44. Система галлий — селен

**Селениды.** Известно только три селенида галлия (рис. 44). Обычно их получают синтезом из элементов. Селениды галлия по сравнению с сульфидами характеризуются большей химической стойкостью и меньшими температурами плавления.  $Ga_2Se_3$  образует темно-серые кристаллы, но в порошке он красный. Плотность  $4,92 \text{ г/см}^3$ . Для него известны три кристаллические модификации, из них  $\alpha$ , существующая до  $600^\circ$ , и  $\gamma$ , образующаяся выше  $800^\circ$ , имеют дефектную неупорядоченную структуру сфалерита; промежуточная  $\beta$ -модификация с упорядоченной структурой кристаллизуется в тетрагональной решетке.

Второй селенид  $GaSe$  — темно-красный или красно-бурый, плотность  $5,03 \text{ г/см}^3$ . Для него известны две полиморфные модификации: одна кристаллизуется в гексагональной слоистой решетке типа  $GaS$ , другая — в ромбоэдрической решетке. Низший селенид  $Ga_2Se$  черный, плотность  $5,02 \text{ г/см}^3$ ; до настоящего времени исследован мало. Высший селенид галлия  $Ga_2Se_3$  — родоначальник ряда селеногаллатов, аналогичных по составу тиогаллатам и обладающих подобными им свойствами.

**Теллурид.** С теллуром галлий образует больше соединений, чем с селеном и серой (рис. 45), причем диаграмма состояния этой системы еще установлена не окончательно. Остается открытым вопрос о

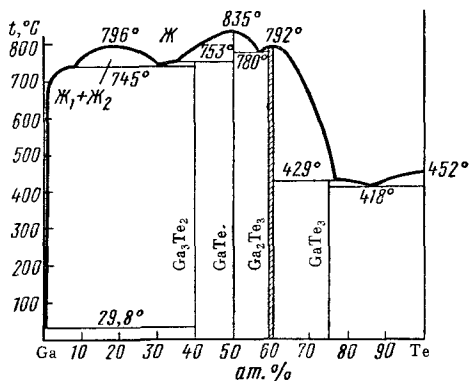


Рис. 45. Система галлий — теллур

При нагревании на воздухе окисляется. Монотеллурид GaTe — мягкий, слоистый, жирный, от светло-серого до темно-коричневого цвета, плотность 5,44 г/см<sup>3</sup>. Кристаллизуется в моноклинной решетке. Получена его вторая, метастабильная модификация с гексагональной решеткой типа GaS. Остальные теллуриды галлия до сих пор практически не изучены. Известен ряд теллуругаллатов, аналогичных тио- и селеногаллатам, являющихся производными Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [52].

Все халькогениды галлия полупроводники. Из них наибольшее внимание в последние годы привлекают монохалькогениды, в частности GaSe, а также двойные селениды и теллуриды.

**Галогениды.** Среди галогенидов (табл. 28), как и среди халькогенидов, представлены все возможные для галлия степени окисления. В парах трихлорид и трибромид галлия образуют, подобно ана-

существовании низшего теллурида Ga<sub>2</sub>Te. Кроме того, есть указания на существование промежуточного теллурида между GaTe и Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Получают теллуриды, сплавляя компоненты. Полуторный теллурид Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> обладает областью однофазности. Он образует черные кристаллы плотностью 5,57 г/см<sup>3</sup> с дефектной структурой типа сфалерита. Устойчив по отношению к воде, растворам кислот и щелочей, но разлагается концентрированной азотной кислотой, а также царской водкой.

Таблица 28

Свойства галогенидов галлия

Формула	Температура плавления, °C	Температура кипения (или возгонки), °C	Цвет	Плотность, г/см <sup>3</sup>
GaF <sub>3</sub>	>1000	~950	Белый	4,47
GaCl <sub>3</sub>	78	201	»	2,47
Ga <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	87 (инконг.)	—	»	
GaCl <sub>2</sub>	175	595	»	
GaBr <sub>3</sub>	124	292	»	3,74
GaBr <sub>2</sub>	166	462	»	
GaBr	158 (разл.)	—	Серо-зеленый	
GaI <sub>3</sub>	213	345	Желтый	4,15
GaI <sub>2</sub>	211	469	Желто-зеленый	4,1
GaI	270 (разл.)	—	Серо-зеленый	

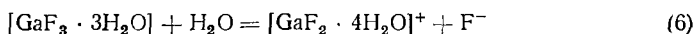
логичным соединениям алюминия, удвоенные молекулы; фторид полностью и иодид — большей частью в парах мономерны.

**Ф т о р и д ы.** Безводный фторид  $\text{GaF}_3$  получается фторированием при нагревании металла, окиси, сульфида и некоторых других соединений. Другой путь получения — нагревание гексафторогаллата аммония в токе аргона при  $600^\circ$  [53]:



Фторид галлия — белое негигроскопичное вещество, образующее игольчатые гексагональные кристаллы. Практически не растворяется в воде и в разбавленных минеральных кислотах, но легко растворяется в щелочах. При нагревании на воздухе разлагается, начиная с  $200^\circ$ , образуя оксифторид  $\text{GaOF}$  и окись галлия. При нагревании разрушает стекло, кварц и другие подобные материалы.

Из растворов, получаемых действием плавиковой кислоты на галлий, его окись или гидроокись, фторид галлия выделяется в виде гидрата  $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , растворимость которого в воде 4,1% при  $25^\circ$ . При нагревании гидрата наряду с потерей воды происходит гидролиз. В растворе он слабо диссоциирован:



Известно большое число двойных фторидов (фторогаллатов) различных металлов. Фторидные комплексы галлия сравнительно менее прочны, чем комплексы алюминия или бериллия. В них координационное число галлия равно шести. Фторогаллаты щелочных и щелочно-земельных металлов плохо растворимы в воде. Например, при прибавлении фтористого натрия к растворам галлиевых солей выпадает осадок галлиевого аналога криолита  $\text{Na}_3\text{GaF}_6$  или, по данным [54],  $13\text{NaF} \cdot 5\text{GaF}_3$ . Кроме гексафторогаллатов, получены пента- и тетрасоли, например  $\text{K}_2[\text{GaF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  и  $\text{Cs}[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Существуют и аналогичные безводные соли [55].

Низшие фториды галлия в конденсированном состоянии не получены. Монофторид  $\text{GaF}$  образуется в газовой фазе при действии паров фторида галлия или алюминия на галлий.

**Х л о р и д ы.** Галлий при нагревании легко хлорируется, образуя  $\text{GaCl}_3$ . Это белое, очень гигроскопичное вещество, подобно хлористому алюминию, дымящее на воздухе. Хорошо растворяется в воде и органических растворителях. Из кислых (порядка 6 н.) водных растворов практически полностью экстрагируется органическими растворителями — эфиром, бутилацетатом и т. п. Это позволяет количественно отделить галлий от алюминия, хлорид которого не обладает подобным свойством. В таких кислых растворах галлий присутствует в виде хлоргаллиевой кислоты  $\text{HGaCl}_4$ , которая и экстрагируется растворителем.

Трихлорид галлия — очень сильная кислота (по Льюису). Поэтому образует соединения с хлоридами большинства других элементов. С хлоридами щелочных металлов и аммония образуются тетрахлорогаллаты  $\text{MeGaCl}_4$  и гептахлоридгаллаты  $\text{MeGa}_2\text{Cl}_7$ , с хлоридами щелочно-земельных — тетра- и пентахлорогаллаты  $\text{Me}^{\text{II}}\text{GaCl}_3$  [56].

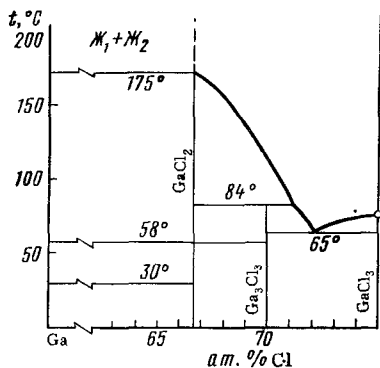


Рис. 46. Система галлий — трихлорид галлия

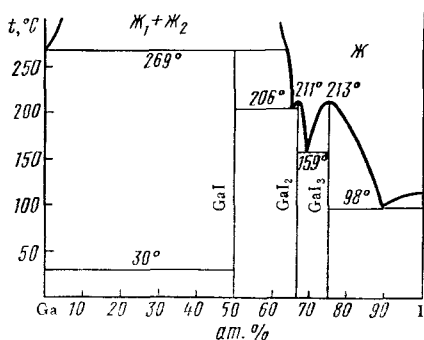
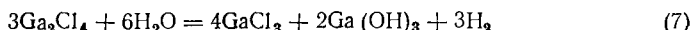


Рис. 47. Система галлий — иод [58]

При сплавлении с галлием (рис. 46) трихлорид переходит в низшие хлориды, представляющие собой хлорогаллаты галлия (I)  $GaI [GaCl_4]$  и  $GaI [Ga_2^{III}Cl_7]$ . Монохлорид галлия  $GaCl$  образуется в газовой фазе действием паров трихлорида на металл; при конденсации диспропорционирует, образуя дихлорид. В присутствии воды низшие хлориды галлия разлагаются, выделяя оранжево-коричневый осадок основных солей галлия (I), который постепенно превращается в гидроксид галлия (III):



Дихлорид галлия растворим в бензоле (4,6 г на 100 г бензола), а также в толуоле; эти растворы проводят электрический ток. При нагревании выше 300° дихлорид начинает диспропорционировать на трихлорид и галлий.

**Б р о м и д ы.** Трибромид галлия  $GaBr_3$  легко получается непосредственным действием брома на нагретый галлий. Сплавлением трибромида с металлом можно получить дибромид  $GaBr_2$ . Что касается монобромида, его можно получить в чистом виде только действием паров брома на металл при комнатной температуре [57]. По свойствам бромиды очень напоминают соответствующие хлориды галлия.

**И о д и д ы.** В системе галлий — иод (рис. 47) образуются моно-, ди- и триiodиды галлия. Для получения ди- и триiodида проще всего воспользоваться сплавлением галлия с соответствующим количеством иода в запаянной ампуле. Моноiodид получается действием паров иода на металл при 98° [58]. По свойствам эти соединения напоминают соответствующие бромиды (и хлориды), отличаясь несколько меньшей реакционной способностью.

**Роданиды и ферроцианиды.** **Р о д а н и д ы.** Роданид галлия получается в водном растворе обменной реакцией между сульфатом галлия и роданидом бария. После упаривания раствора в вакууме кристаллизуется светло-желтый роданид  $Ga(NCS)_3 \cdot 3H_2O$  [59]. Если к раствору роданида галлия добавить роданид щелочного или щелочноземельного

металла, то после концентрирования можно выкристаллизовать роданогаллаты в виде белых хорошо образованных кристаллов [60]. Соответствующие комплексные ионы  $[\text{Ga}(\text{NCS})_4]^-$  и  $[\text{Ga}(\text{NCS})_6]^{3-}$  были обнаружены в растворах [61].

Из роданидных подкисленных растворов галлий хорошо экстрагируется диэтиловым эфиром и некоторыми другими органическими растворителями, что может быть использовано для отделения галлия от алюминия.

**Ферроцианиды.** Ферроцианид калия (желтая кровавая соль) осаждает галлий из кислых растворов в виде белого студенистого плохо фильтрующегося осадка  $\text{Ga}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  или (в случае избытка осадителя) смешанной соли  $\text{KGa}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Растворимость ферроцианида галлия при  $25^\circ$   $1,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л [62].

Таблица 29

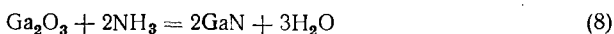
Некоторые свойства соединений галлия с неметаллами V группы

Показатель	GaN	GaP	GaAs	GaSb
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	6,1	4,14	5,35	5,6
Параметры решетки, Å . . . . .	3,186 5,178	5,450	5,653	6,095
Ширина запрещенной зоны, эВ . . . . .	3,39	2,4	1,53	0,80
Температура плавления, °С	~1500	1503	1238	712
Давление диссоциации при температуре плавления, атм		16,2	1,0	$10^{-5}$
Теплота плавления, ккал/моль . . . . .		30,7	25,2	15,5
Теплота образования — $\Delta H_{298}^\circ$ , ккал/моль	26,2	24,5	17,7	10,5
Изобарный потенциал образования — $\Delta G_{298}^\circ$ , ккал/моль . . . . .		22,31	16,81	9,79
Энтропия $S_{298}^\circ$ , кал/(град·моль) . . . . .		12,3	15,34	18,2

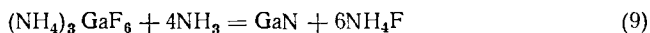
**Соединения с элементами V группы.** Со всеми элементами главной подгруппы V группы периодической системы, кроме висмута, галлий образует соединения состава 1 : 1, которые обладают полупроводниковыми свойствами (табл. 29). При переходе от нитрида к антимониду закономерно нарастают металлические свойства, что проявляется в уменьшении ширины запрещенной зоны. Это сопровождается понижением температуры плавления. Указанные соединения кристаллизуются в кубической решетке типа сфалерита, только нитрид образует гексагональную решетку типа другой разновидности сульфида цинка — вюртцита.



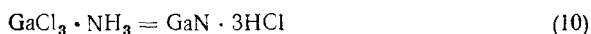
Н и т р и д. Простейший способ получения нитрида GaN — нагревание галлия или его окиси в токе аммиака при 1050—1200°:



Для ускорения процесса галлий или окись смешивают с разрыхлителем — карбонатом аммония (в отношении 1 : 1) [63]. Нитрид получается также при действии аммиака на порошок фосфида или арсенида галлия. Этими методами, как и предложенным ранее методом нагревания фторогаллата аммония в атмосфере аммиака

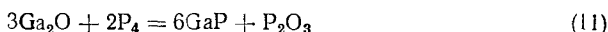


получают порошкообразный нитрид [52]. Плотнокристаллический нитрид можно получить термическим разложением аммиакаатов галогенидов галлия на нагретой поверхности корунда или графита при 900—1000° [64]:

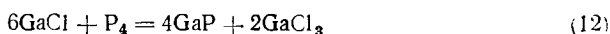


Нитрид галлия представляет собой белый или желтоватый порошок, отличающийся большой химической стойкостью. Ни вода, ни концентрированные минеральные кислоты на него не действуют, очень слабо действуют разбавленные кислоты. С растворами щелочей реагирует очень медленно. При нагревании на воздухе начинает окисляться с 800°, образуя сначала однофазный оксинитрид, а затем окись галлия [65].

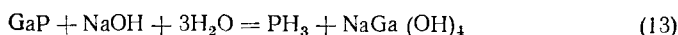
Ф о с ф и д [66]. Галлий непосредственно взаимодействует с парами фосфора при высокой температуре; получается фосфид галлия GaP. Наряду с этим прямым методом синтеза для получения фосфида предложены многие косвенные способы, например действие фосфористого водорода при высокой температуре на металл или окись галлия, действие паров фосфора в смеси с водородом на окись галлия, трихлорида фосфора на галлий и т. д. Для получения мелких монокристаллов пользуются реакциями в газовой фазе, такими, как взаимодействие паров фосфора с закисью галлия (ее пары получаются при нагревании смеси галлия с его окисью):



или с моногалогенидами галлия:

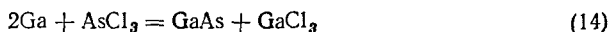


Фосфид галлия — оранжево-желтые или зеленовато-желтые кристаллы. Устойчив по отношению к воздуху и воде, плохо растворяется в концентрированных и разбавленных серной и соляной кислотах, но легко растворяется при нагревании в азотной кислоте. С растворами щелочей при нагревании реагирует, выделяя фосфин:



А р с е н и д. Как явствует из приведенной на рис. 48 диаграммы состояния, между галлием и мышьяком образуется только один ар-

сенид: GaAs. Получают его чаще всего прямым синтезом из элементов. Но предложен и целый ряд косвенных способов, таких, как действие арсина на окись галлия, паров хлорида мышьяка на галлий



взаимодействие жидкого дихлорида галлия с мышьяком и т. д. Арсенид галлия — темно-серые кристаллы с фиолетовым оттенком. Устойчив к действию воды и воздуха. С трудом разлагается серной и соляной кислотами, выделяя арсин. В азотной кислоте пассивируется. Растворы щелочей его разлагают [67].

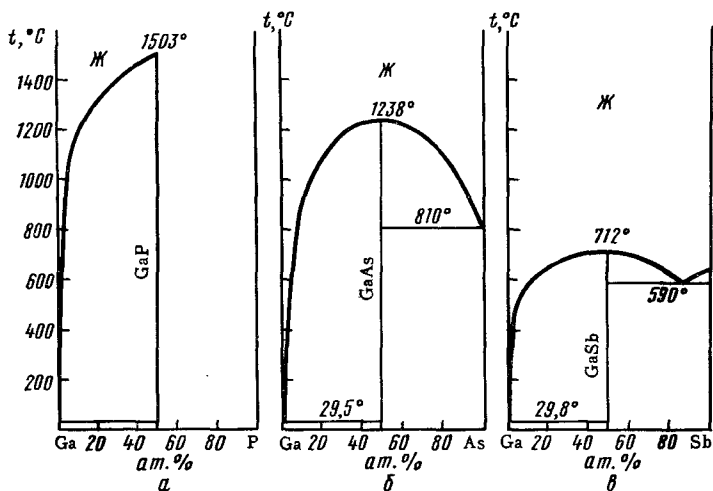
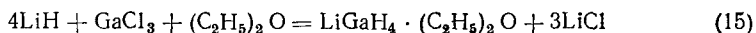


Рис. 48. Системы галлия с фосфором (а), мышьяком (б) и сурьмой (в)

Антимонид. С сурьмой галлий образует один антимонид GaSb (рис. 48), который легко получить сплавлением компонентов. Он светло-серого цвета с металлическим блеском. Подобно рассмотренным выше аналогичным соединениям, устойчив по отношению к воде, а также к минеральным кислотам; даже в азотной кислоте растворяется очень медленно [67].

Соединения с другими неметаллами. Гидриды. Гидрид галлия GaH<sub>3</sub> был синтезирован исходя из галлийорганических соединений. Температура плавления около —20°; выше —15° разлагается на галлий и водород. По-видимому, представляет собой полимер [68].

Подобно бору и алюминию, галлий образует ряд сложных гидридов, например гидрид лития-галлия LiGaH<sub>4</sub> [68]. Последний получается (в виде эфирата) взаимодействием хлорида галлия с гидридом лития в эфирном растворе при —10°:



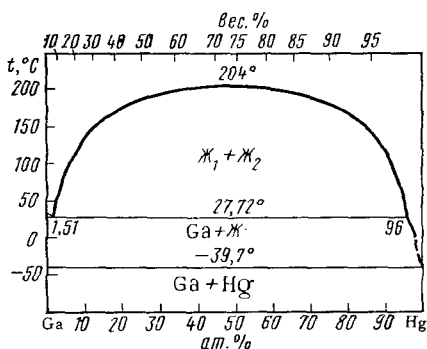


Рис. 49. Система галлий — ртуть

хромом и некоторыми другими металлами.

Соединения галлия с кремнием и бором не получены.

**Взаимодействие с металлами.** Все металлы по характеру взаимодействия с галлием могут быть разбиты [71] на три группы. Одну из них составляют соседи галлия по периодической системе; это металлы подгруппы цинка, главных подгрупп III и IV групп, а также висмут. Все указанные металлы соединений с галлием не образуют. Соответствующие двойные системы либо имеют эвтектический характер, либо (в случае тяжелых металлов — кадмия, ртути, таллия, висмута и свинца) наблюдается ограниченная взаимная растворимость в жидком состоянии. Примером последних систем может служить система галлий — ртуть (рис. 49). Ни с одним из металлов галлий не образует непрерывных твердых растворов, что объясняется, очевидно, весьма своеобразной кристаллической структурой металлического галлия. По той же причине весьма незначительны области твердых растворов на основе галлия (наибольшей растворимостью в галлии — 0,85 ат. % — обладает цинк). В то же время галлий образует широкие области твердых растворов на основе других металлов. В рассматриваемой группе наибольшая растворимость галлия наблюдается в алюминии и индии.

В отдельную группу выделяются щелочные металлы. Они образуют с галлием сравнительно высокоплавкие соединения, большей частью состава  $Me_3Ga_8$  и  $MeGa_4$ . Твердых растворов в этих системах нет совсем. В областях, прилегающих к щелочным металлам, наблюдается расслаивание (кроме системы с литием и, возможно, натрием).

Все остальные металлы (все переходные, кроме подгруппы цинка, щелочноземельные, а также лантаноиды и актиноиды) образуют третью группу. Для них характерно образование с галлием большого числа интерметаллических соединений (до 5—6 и более в одной системе), отсутствие областей расслаивания, часто наличие широких областей твердых растворов на основе этих металлов (до 20—30 ат. %) при отсутствии растворимости в галлии. Некоторые из образующихся в этих системах интерметаллидов обладают высокой температурой плавления

Это белое кристаллическое вещество, являющееся, подобно гидриду лития-алюминия, сильным восстановителем. При нагревании легко разлагается на гидрид лития, галлий и водород, причем в качестве промежуточного продукта получается  $Li_3GaH_8$  [69].

**Карбиды.** Карбид галлия до сих пор не получен, хотя молекулы  $Ga_2C_2$  были обнаружены в парах. Известен ряд двойных карбидов галлия различного состава с марганцем, железом, платиной, ниобием,

ния. Но наибольший интерес представляют  $V_3Ga$  и его аналоги с относительно высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние.

В табл. 30 приведена растворимость металлов в жидком галлии. Сплавы металлов с галлием, жидкие при комнатной температуре, называются галламими.

Таблица 30

Растворимость металлов в расплавленном галлии при  $500^\circ$  [72—74]

Металл	Растворимость, ат. %	Металл	Растворимость, ат. %	Металл	Растворимость, ат. %
K	6,90	Ta	$6,3 \cdot 10^{-4}$	Pd	18,0
Ca	1,70	Cg	0,032	Os	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Ba	0,39	Mo	0,019	Pt	1,40
Y	0,845	W	$8,0 \cdot 10^{-7}$	Cu	28,0
La	0,52	Mn	5,80	Ag	57,0
Ti	0,039	Re	$1,3 \cdot 10^{-5}$	Au	80,0
Zr	0,004	Fe	0,12	Ge	18,0
V	0,01	Co	0,35	As	0,02
Nb	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	1,20	Sb	0,032

**Комплексные соединения.** Галлий, как и другие элементы подгруппы, не является типичным комплексообразователем. В водных растворах он не образует комплексов с аммиаком и аминами. Но в безводном состоянии или в неводных растворах некоторые соединения галлия дают аммиакаты различного состава. Например, при действии аммиака под давлением на эфирный раствор трихлорида галлия выделяется осадок  $GaCl_3 \cdot 5NH_3$ . При нагревании осадка получают низшие аммиакаты. Эти соединения термически довольно стойки (моноаммиакат хлорида галлия плавится при  $124^\circ$  и кипит при  $438^\circ$  без разложения), но мгновенно гидролизуются при действии воды.

Трихлорид галлия, как и остальные тригалогениды, способен к большому числу реакций присоединения с различными органическими веществами, содержащими азот, кислород, серу, фосфор, мышьяк и т. д. [76]. Многие из таких продуктов присоединения плавятся и даже перегоняются без разложения. Так с нитробензолом трихлорид галлия образует два соединения — конгруэнтно плавящийся  $GaCl_3 \cdot C_6H_5NO_2$  и  $GaCl_3 \cdot 2C_6H_5NO_2$ . Два комплекса аналогичного состава образуются с пиридином. С ацетоном, ацетилхлоридом, бензилхлоридом трихлорид дает соединения в отношении 1 : 1. Некоторые из указанных соединений, например пиридиновые, растворяются в холодной воде без заметного гидролиза. Но большинство, подобно аммиакатам, разлагается водой. Комплексы состава 2 : 1 имеют строение  $[GaCl_2L_2]Cl$ , комплексы 1 : 1 —  $[GaCl_2L_2][GaCl_4]$  или  $[GaCl_3L]$  (где L — монодентатный лиганд) [77].

Из комплексов галлия, устойчивых в водном растворе, наиболее важны хлорогаллаты и другие галогеногаллаты. При переходе от

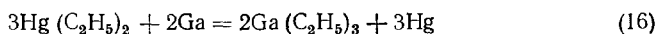
хлоридов к иодидам прочность галогенных комплексов уменьшается. В комплексных хлоридах, бромиды и иодидах, как и в большинстве прочих комплексов, координационное число галлия 4. В большинстве же комплексных фторидов оно равно 6. Благодаря образованию этих комплексов галлий в растворах галогеноводородных кислот находится полностью в анионной форме.

Устойчивые в растворах комплексы галлий образует с анионами щавелевой, винной, лимонной, аскорбиновой, салициловой и т. п. кислот, а также ЭДТА и с другими комплексами [75].

Галлий дает нерастворимые внутрикислотные соединения с некоторыми органическими реактивами, широко применяемыми в аналитической химии. Важнейшей из таких реакций является осаждение галлия купферроном  $C_6H_5N_2O_2NH_4$  из кислых растворов. При нагревании до  $600^\circ$  купферронат разлагается до окиси галлия. Оксидно-лион осаждает из уксуснокислых растворов оксиднолион галлия  $Ga(C_9H_6NO)_3$  [75]. Это соединение может быть расплавлено и даже перегнано без разложения. Ацетилацетон при действии на свежесажденную гидроокись галлия образует ацетилацетонат  $Ga(C_5H_7O_2)_3$ . Краситель метиленовый голубой осаждает галлий из солянокислых растворов в виде соединения  $C_{16}H_{18}N_3SGaCl_4$  [78].

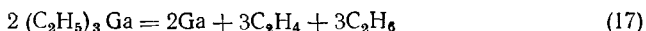
Галлий, подобно алюминию, может занимать центральное место в комплексах типа гетерополисоединений. Например, при прибавлении раствора нитрата галлия к горячему раствору парамолибдата аммония образуется белый осадок гексамолибдогаллата аммония  $(NH_4)_3[Ga(NMoO_4)_6] \cdot 7H_2O$ .

**Галлийорганические соединения.** Известны многочисленные галлийорганические соединения [76, 79], в которых галлий непосредственно связан с углеродом. Их получают действием соответствующих ртутьорганических соединений на галлий или соединений алюминия на хлорид галлия:



Получаемый по этой реакции триэтилгаллий — бесцветная жидкость с неприятным запахом, самовоспламеняющаяся на воздухе и очень бурно реагирующая с водой, при этом выделяется этан; в качестве промежуточного продукта получается  $[(C_2H_5)_2GaOH]_4$ . С хлоридом галлия он дает  $[(C_2H_5)_2GaCl]_2$ , с серной кислотой —  $[(C_2H_5)_2Ga]_2SO_4$ . Триалкильные соединения дают комплексы с аммиаком, эфиром, пиридином и другими лигандами, например  $(C_2H_5)_3Ga \cdot NH_3$ ,  $(C_2H_5)_3Ga \cdot O(C_2H_5)_2$  и т. п. Такие продукты менее реакционноспособны, чем сами триалкильные соединения.

При действии ультрафиолетовых лучей низшие триалкилгаллиевые соединения, растворенные в эфире или в других органических растворителях, разлагаются, образуя галлий:



Такая реакция может быть использована для получения галлия высокой чистоты.

**Важнейшие области применения галлия.** Основная область применения галлия — полупроводниковая техника. Галлий образует с элементами группы азота (кроме висмута) соединения типа  $A^{III}B^V$ , которые изоэлектронны полупроводниковым элементам IV группы — германию и кремнию и обладают полупроводниковыми свойствами. По сравнению с германием и кремнием соединения  $A^{III}B^V$  обладают большей подвижностью носителей тока. Они способны образовывать друг с другом твердые растворы, что позволяет синтезировать из них полупроводниковые материалы со свойствами, меняющимися в широких диапазонах.

В технике широко применяются арсенид, в меньшей степени фосфид и антимонид галлия, а также твердые растворы арсенида с фосфидом галлия или этих галлиевых соединений с аналогичными соединениями алюминия и индия. Они используются для изготовления разнообразных полупроводниковых устройств — выпрямителей, транзисторов, детекторов ядерного излучения, приборов, использующих эффект Холла, и т. п., а также лазеров [80]. Сейчас широко начинают применяться люминесцентные источники света в виде полупроводниковых диодов. Отличаясь малой инерционностью, они легко сочетаются с другими элементами электронных схем. На этой основе развивается новое направление электроники — оптикоэлектроника. С помощью фосфида галлия получают источники зеленого и желто-зеленого светов; твердые растворы фосфида с арсенидом дают свечение от желтого до красного. Арсенид и антимонид галлия дают инфракрасное излучение 0,85—0,90 и 1,6 мкм соответственно. На основе арсенида галлия и других материалов этой подгруппы работают лазеры как для видимой, так и для инфракрасной областей спектра. Из других полупроводниковых соединений галлия начинает входить в практику селенид GaSe [80].

Галлий применяется также для легирования германия и кремния с целью образования  $p-n$ -переходов (как элемент III группы галлий сообщает им проводимость дырочного типа). Из легированных германия и кремния изготавливают термоэлементы для солнечных батарей, кристаллические детекторы, выпрямители и т. п.

Разнообразное применение галлий находит в связи со своей легкоплавкостью и малой летучестью. В атомной технике было предложено использовать его в виде сплавов с оловом и цинком в качестве теплоносителя в ядерных реакторах, а также в виде сплава с индием в качестве носителя  $\gamma$ -излучения в радиационных контурах ядерных реакторов. Такой эвтектический сплав (14,2 ат. % индия) благодаря своей низкой температуре плавления (15,8°) и склонности к переохлаждению остается жидким при комнатной температуре [80]. Предложено много других областей применения легкоплавких сплавов галлия: для наполнения высокотемпературных термометров (600—1500°), для устройства гидравлических затворов в вакуумных приборах, плавких предохранителей и т. п.

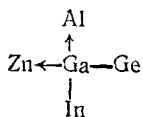
Очень интересно применение галлия для «холодной пайки» керамических и металлических изделий. Этот способ рекомендуется для присоединения тонких проводов в приборах, где нагревание нежелательно. Для этого жидкий галлий смешивают с порошкообразным металлом — медью, никелем, серебром или золотом в соответствующей пропорции; пасту наносят на места соединения. Через несколько часов в результате затвердевания происходит спайка [1].

Галлий может заменять ртуть в выпрямителях электрического тока (галлиевые выпрямители обладают при тех же размерах большей мощностью). Галлиевые лампы (галлий с добавкой цинка, кадмия или алюминия) дают свет, более богатый синими и красными лучами по сравнению с ртутными лампами [80]. У галлия хорошая отражательная способность (88%), что используется в производстве оптических зеркал специального назначения. Окись галлия применяется в стеклах с высоким показателем преломления и другими специфическими свойствами [80]. Некоторые интерметаллические соединения галлия, например  $V_3Ga$ , обладают сверхпроводимостью при сравнительно высокой температуре (до  $14,5^\circ K$ ), что облегчает практическое использование этого свойства, например, в сверхпроводящих электромагнитах [80]. Предложено добавлять галлий в качестве легирующей присадки к магнию и к сплавам на магниевой основе для увеличения их прочности, твердости и ковкости. Сплавы, содержащие галлий, предложены для зубоорудочной техники [81].

Статистические данные о производстве галлия не публикуются. Его производство в капиталистических странах к 1972 г., по-видимому, достигло уровня порядка 10 т/год. Основной производитель (как и потребитель) в капиталистическом мире — США. Галлий производят также Франция, Швейцария, Италия, ФРГ, Япония, Англия и другие страны. Из социалистических стран, помимо СССР, производство галлия есть в Венгрии, ГДР и других странах.

Цена на галлий в США в 1973 г. была 750 и 1600 долларов за килограмм технического и особо чистого металла соответственно [82].

**Распространение в природе и типы месторождений.** Галлий — один из наиболее распространенных редких элементов. Его среднее содержание в земной коре  $1,9 \cdot 10^{-3}$  вес. % — почти такое же, как и свинца. Но галлий не образует в земной коре сколько-нибудь значительных концентраций, это типичный рассеянный элемент. Геохимически он связан преимущественно с соседями по периодической системе, что выражается его геохимической звездой:



Первый минерал галлия — галлит  $CuGaS_2$  — был найден в сульфидных рудах германиевых месторождений Южной и Центральной Африки. Впоследствии там же были найдены зенгеит  $Ga(OH)_3$  и еще два сложных его сульфида. Ранее самым богатым галлием минералом считался германит: по данным различных авторов, в нем содержится

от 0,7 до 1,85% галлия. Из прочих минералов сравнительно высокое содержание галлия встречается в сфалерите  $ZnS$  (от следов до 0,1%). Вхождение галлия в кристаллическую решетку сфалерита объясняется тем, что сульфид галлия  $Ga_2S_3$  обладает аналогичной кристаллической решеткой. Кроме галлия, в сфалерите постоянно встречаются и другие рассеянные элементы — кадмий, индий, германий, таллий.

Галлий проявляет и литофильные свойства. Из-за близости своих химических свойств со свистами алюминия он — более или менее постоянный компонент различных алюминиевых минералов, как тех, где алюминий — катион (различные силикаты, гидроокиси), так и тех, где алюминий входит в анионный комплекс (алюмосиликаты). Наибольший интерес из таких минералов представляют нефелин  $NaAlSiO_4$  и натролит  $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$ . Содержание галлия в них колеблется от тысячных долей до 0,1%.

Галлий вместе с германием обнаруживается в углях некоторых месторождений. Содержание галлия в золе углей может доходить до десятых долей процента. Помимо связей, обусловленных геохимической звездой, отметим связь галлия с железом (III) (в его окислах и гидроокисях). По-видимому, в последнем случае играет роль как близость ионных радиусов, так и близость значений рН осаждения гидроокисей галлия и железа (III). В связи с тем, что галлий обладает и литофильными, и халькофильными свойствами, он может накапливаться в месторождениях полезных ископаемых самого различного характера (табл. 31).

Из всех типов магматических месторождений интерес с точки зрения извлечения галлия представляют нефелиновые месторождения. Это могут быть либо скопления апатито-нефелиновых руд, либо массивы нефелиновых сиенитов. Они из-за различия в составе и структуре носят разные названия, как например, хибиниты, луювриты, мариуполиты и т. п. Нефелины из апатито-нефелиновых руд Хибинских гор содержат галлий в пределах 0,01—0,04%, нефелины из нефелиновых сиенитов — 0,001—0,01%, а в некоторых случаях и более [80]. Так как нефелины, в частности нефелиновые сиениты, являются сырьем для извлечения алюминия, из них попутно может извлекаться и галлий.

Галлий относится к числу элементов, накапливающихся в пегматитах. Однако для извлечения галлия месторождения такого типа пока не используются. Отмечалось повышение содержания галлия в рудах некоторых оловянных месторождений.

В гидротермальных сульфидных месторождениях галлий в основном накапливается в сфалерите. Прочие рудные минералы — пирит, халькопирит, галенит и т. д. — содержит галлий редко и в крайне небольших количествах. Но такие сопутствующие рудным минералам алюмосиликаты, как хлорит, серицит, из которых сложены вмещающие породы, обычно также содержат галлий в повышенном количестве, иногда даже больше, чем сфалерит. Особенно богаты галлием сфалериты из флюорито-сульфидных месторождений. В цинковых рудах, относящихся к этому типу месторождений США, содержится 0,01—0,1% галлия. Сфалериты медноколчеданных и полиметаллических



Генетические типы галлийсодержащих месторождений [83]

Генетический тип	Формация	Основные носители галлия
Магматические	Нефелиновые сиениты Апатито-нефелиновая	Нефелии Нефелин
Пегматитовые	Щелочные пегматиты Гранитные натро-литиевые пегматиты	Нефелии, натролит, гакманит Сподумен, лепидолит, турмалин, мусковит, полевые шпаты
Гидротермальные	Касситеритовые Медноколчеданные и колчеданно-полиметаллические Флюорито-сульфидные Борнитовые полиметаллические, обогащенные германием Алунитовые	Касситерит, хлорит, турмалин Сфалерит, хлорит Сфалерит Галлит, германит, реньерит Алунит
Осадочные	Бокситовые Каменноугольные	Гидраты окиси алюминия

месторождений содержат 0,001—0,02% галлия. Исключение составляют лишь некоторые месторождения, например на Алтае, в сфалеритах которых галлия гораздо меньше. Отдельно нужно отметить борнитовые полиметаллические месторождения, обогащенные германием. В них галлий входит в состав германиевых минералов — германита и реньерита, а также галлита. Алунитовые руды содержат 0,001—0,003% галлия.

Основной источник галлия в настоящее время — бокситы. Бокситовые руды независимо от особенностей происхождения, плотности, структуры и окраски характеризуются постоянным и равномерным содержанием галлия, равным 0,002—0,006% и лишь иногда повышающимся до 0,01%. Галлий в бокситах в основном связан с различными гидратами окиси алюминия, хотя в некоторых случаях проявляется связь с окислами и гидроокисями железа [84].

**Распределение галлия при переработке полезных ископаемых.**  
Распределение при переработке алюминие-

в ы х р у д. Для переработки алюминиевых руд применяются в настоящее время два щелочных способа. По способу Байера бокситовую руду выщелачивают под давлением в автоклавах оборотными щелочными растворами. Полученный алюминатный раствор после отделения нерастворившегося шлама разлагают при перемешивании с затравкой — гидроокисью алюминия. Этот последний процесс в промышленности называют выкручиванием, или декомпозицией. При разложении раствора алюмината получается гидроокись алюминия и щелочной раствор, который после упаривания возвращается на выщелачивание. Этот способ пригоден для переработки бокситов с относительно низким содержанием двуокиси кремния.

По способу спекания бокситовая или нефелиновая руда разлагается спеканием с содой (известняком) и выщелачивается водой или раствором соды. Гидроокись алюминия выделяют из алюминатных растворов после отделения шлама и очистки от кремнекислоты, пропуская двуокись углерода (карбонизация). Полученный содовый раствор после упаривания возвращают на спекание и выщелачивание.

При том и другом способах обработки содержащийся в рудах галлий ведет себя подобно алюминию и в большей своей части переходит в алюминатный раствор в виде галлата натрия. Остатки от выщелачивания — шламы — также содержат некоторое количество галлия (порядка 0,001—0,002%) вследствие неполноты вскрытия и адсорбции раствора [3].

При разложении алюминатных растворов галлий распределяется между раствором и осадком. Так как гидроокись галлия обладает более кислыми свойствами по сравнению с гидроокисью алюминия, растворы галлата натрия более устойчивы по сравнению с алюминатными и галлий преимущественно остается в растворе. Степень изоморфного соосаждения галлия с осадками гидроокиси алюминия зависит от условий осаждения. Повышение концентрации галлата в растворе увеличивает соосаждение; увеличение щелочности, при тех же условиях, ведет к некоторому уменьшению соосаждения. Степень соосаждения при декомпозиции по данным [85] составляет около 4%. При спонтанном разложении алюминатных растворов степень осаждения галлия достигает 14%.

При разложении алюминатных растворов карбонизацией также частично осаждается галлий. Особенно сильное соосаждение происходит в конце процесса, когда концентрация галлия в растворе повышается. Осадки последней стадии карбонизации могут содержать до 1% галлия. Если алюминатный раствор карбонизируется без введения затравки, в начале процесса также наблюдается повышенное соосаждение галлия вследствие того, что выпадение осадка при этом происходит из сильно пересыщенных растворов. Введение затравки, увеличение продолжительности процесса и повышение температуры уменьшают соосаждение галлия [86]. На рис. 50 показано изменение отношения галлия к алюминию в растворе по мере карбонизации раствора алюмината натрия.

Так как маточники после выделения основной массы алюминия являются оборотными растворами, в них накапливается галлий

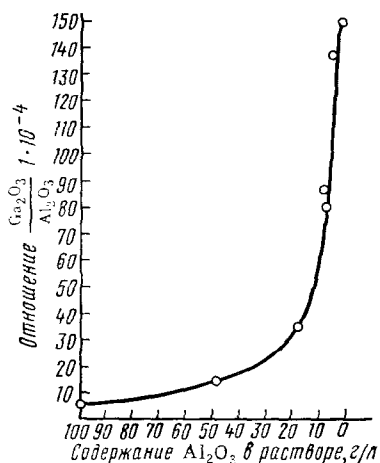


Рис. 50. Изменение отношения концентраций галлия и алюминия в ходе карбонизации раствора алюмината натрия [3]

угольной пене концентрация галлия 0,02 — 0,05% [2].

Галлий, попавший в металлический алюминий, удаляется из последнего только тогда, когда алюминий подвергают электролитическому рафинированию. Рафинируют алюминий по так называемому трехслойному методу. В качестве анода служит первичный алюминий, к которому для утяжеления добавлено 35% меди (анодный сплав — нижний слой). Средний слой — электролит, состоящий из фторидов алюминия и натрия и хлоридов бария и натрия. Состав электролита подобран так, чтобы его плотность была меньше плотности анодного сплава и больше плотности чистого расплавленного алюминия. Верхний слой (катод) — чистый алюминий; ток отводится от него графитированными электродами. Во время работы ванны в анодный сплав непрерывно добавляют первичный алюминий так, чтобы концентрация меди оставалась постоянной. Более электроположительные элементы — медь, железо, кремний, а также галлий — не растворяются на аноде и в процессе электролиза собираются в анодном сплаве. По мере накопления примесей в анодном сплаве в загрузочном кармане, где температура ниже, из сплава выделяется твердый осадок интерметаллических соединений  $FeAl_5Si$ ,  $Cu_3FeAl_7$  и др., который извлекается из ванны. По мере накопления таких медистых осадков их загружают в специальную ванну, работающую так же, как и рафинировочная, для извлечения из них алюминия. В результате получается отработанный анодный сплав, содержащий 6—12% алюминия, 15—20% кремния, 12—15% железа, 45—55% меди и 0,4—0,5% галлия, который может быть использован для извлечения галлия.

Помимо указанных продуктов алюминиевого производства, для извлечения галлия могут быть использованы осадки гидроокиси алю-

вплоть до установления равновесия между его извлечением из руды и выпадением с гидроокисью алюминия. В таких обогащенных растворах достигается содержание 0,15—0,25 г/л  $Ga_2O_3$  при атомном отношении алюминия к галлию порядка  $(400 \div 700) : 1$ , т. е. достигается примерно пятидесятикратное обогащение галлием раствора по сравнению с исходными рудами [87].

Галлий, выпавший в осадок вместе с гидроокисью алюминия, при ее прокаливании остается в окиси алюминия, а при последующем электролизе большей частью переходит в металлический алюминий. В процессе электролиза алюминия образуется угольная пена, из которой флотацией регенерируется криолит. В этой

миния со стен карбонизаторов, трубопроводов и емкостей для хранения алюминатных растворов. Так как эти осадки образуются в результате спонтанного разложения алюминатных растворов, которое сопровождается сильным соосаждением галлия, они содержат повышенное количество последнего.

Распределение при переработке сульфидных полиметаллических руд. В процессах обогащения сульфидных полиметаллических руд галлий преимущественно накапливается в цинковых концентратах. Так, при обогащении медно-цинковой руды с 0,0015% галлия получается цинковый концентрат с 0,0055% галлия [88]. Другие получаемые из руд концентраты — медные, свинцовые, как правило, содержат галлий в меньшей концентрации, чем исходная руда. Однако степень извлечения галлия из руды невелика — зачастую большая часть галлия остается в хвостах обогащения. Это связано с тем, что галлий входит в алюмосиликатные минералы пустой породы.

При обогащении полиметаллических руд германийских месторождений Южной и Центральной Африки получают специальные германиевые концентраты (германитовый или реньеритовый). Эти концентраты сильно обогащены галлием.

Для извлечения цинка из сфалеритовых концентратов применяют два метода — пирометаллургический и гидрометаллургический. По первому методу цинковый концентрат обжигают до окиси цинка, которую затем восстанавливают в ретортных печах. Получившийся металлический цинк возгоняют и собирают в приемниках; в ретортной печи получается остаток — так называемая раймовка, состоящая из кремнезема и прочих трудновосстанавливаемых окислов, а также свинца и других малолетучих металлов. При окислительном обжиге концентратов галлий вследствие того, что его высший окисел очень мало летуч, почти полностью остается в огарке. В процессе восстановления галлий накапливается преимущественно в раймовке (до 0,06%). Галлий, перешедший в металлический цинк, удаляется при рафинировании последнего методом ректификации и собирается в малолетучем кубовом остатке вместе со свинцом.

При гидрометаллургической переработке цинковых концентратов огарок после окислительного обжига подвергают сернокислотному выщелачиванию отработанным электролитом. Раствор после первой стадии выщелачивания обрабатывают свежим огарком («нейтральное выщелачивание») с целью удаления из раствора примесей, чьи гидроокиси осаждаются при pH менее 5; это значение pH устанавливается при взаимодействии раствора сульфата цинка с его окисью. Галлий, pH осаждения которого из сульфатных растворов лежит в пределах 3—4 (см. рис. 39), переходит в осадок вместе с железом и другими примесями и выводится из процесса в виде «отвального кека» [89].

В свинцовоплавильном производстве галлий почти полностью остается в шлаках шахтной плавки. Часть галлия, попадающая в черновой свинец, при его рафинировании переходит в шликеры, с которыми возвращается на шахтную плавку [89].

При плавке медных концентратов галлий распределяется между штейном и шлаком. Если плавятся необожженные концентраты, переход галлия в штейн достигает 60%. С повышением степени предварительного обжига увеличивается переход галлия в шлак. При конвертировании медных штейнов галлий распределяется между черновой медью и шлаком примерно поровну [88]. При переработке цинковых отвалных кеков методом вельцевания (этим способом перерабатывают также и шлаки свинцовой плавки) до 20% галлия попадает в возгоны (вельц-окислы) [89].

Распределение галлия при сжигании и коксовании углей, где он является спутником германия, будет рассмотрено во II томе.

**Технология извлечения галлия.** Основным источником получения галлия — алюминиевые руды. Извлечение галлия из отходов цинкового производства вследствие бедности галлием и сложности их состава сопряжено со многими трудностями и обуславливает высокую стоимость металла. Поэтому в последние годы с развитием получения галлия в алюминиевой промышленности извлечение галлия из отходов цинкового производства почти прекратилось. Лишь на некоторых заводах, где производится комплексная переработка отходов, небольшое количество галлия извлекается попутно с получением индия и германия.

**Методы разделения галлия и алюминия в кислых растворах.** *Методы осаждения.* Предложен ряд реакций осаждения галлия из кислых растворов, в основном в виде органических соединений [75]. Из них в промышленной практике применялись методы осаждения галлия в виде купферроната и ферроцианида. Купферрон — аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина  $C_6H_5N_2O_2NH_4$  — осаждает наряду с галлием также железо, медь, титан, ванадий, молибден и многие другие элементы, но не осаждает алюминий. Алюминий только захватывается осадком. Осаждение ведется из 2 н. сернокислых растворов. Ферроцианид калия в отличие от алюминия осаждает галлий из кислых растворов вместе с железом и многими тяжелыми металлами. Однако полученные гелеобразные осадки плохо фильтруются. Кроме того, есть опасность выделения синильной кислоты при последующем разложении ферроцианидов.

Краситель метиленовый голубой осаждает галлий из солянокислых растворов в виде комплексного соединения  $C_{16}H_{18}N_3SGaCl_4$ . Алюминий, цинк, медь и т. д. при этом остаются в растворе, тогда как железо (III) осаждается. Для отделения железа его предварительно нужно восстановить до двухвалентного. При обработке осадка водой комплекс разрушается, причем краситель почти полностью остается в осадке, а галлий переходит в раствор [78]. Диэтилдитиокарбамат натрия количественно осаждает галлий в интервале pH 1—3,5 в виде белого осадка, хорошо растворимого в этилацетате. Алюминий подобного соединения не образует [75]. Но тяжелые металлы осаждаются вместе с галлием.

*Экстракционные методы.* Галлий может экстрагироваться в виде галогенидных или роданидных комплексов, а также в виде внутрикомплексных соединений или соединений с органическими основаниями.

ми. В технологии почти исключительно применяется экстракция хлоридных комплексов галлия. Вместе с галлием в этом случае экстрагируется железо (III). Поэтому если требуется отделить железо, то его предварительно восстанавливают.

Первоначально в качестве экстрагента использовался диэтиловый эфир. Однако его летучесть и огнеопасность заставили искать другие реактивы. Из кислородсодержащих органических растворителей (спиртов, сложных эфиров, кетонов) наилучшим оказался бутилацетат. Если при экстракции галлия из солянокислого раствора диэтиловым эфиром коэффициент распределения (при кислотности 5,5 н.) равен максимально 75, то при экстракции бутилацетатом (кислотность 6 н.) он превышает 400. Коэффициент разделения галлия и алюминия при экстракции этим реагентом практически не зависит от отношения их концентраций в растворе и составляет  $2 \cdot 10^6$  [90]. Еще больший коэффициент распределения галлия получен при экстракции метилизобутилкетонем ( $\sim 2800$ ). Однако этот растворитель недостаточно селективен — экстрагирует не только трехвалентное, но и двухвалентное железо, а также медь, цинк, ванадий и другие металлы [75].

Бутилацетат имеет ряд недостатков, в частности большой расход вследствие осмоления и частичного омыления под действием сильно-кислых растворов. Поэтому были предложены и другие экстрагенты для выделения галлия, в частности азот- и фосфорсодержащие. Наилучшие результаты из них получены с трибутилфосфатом (ТБФ), который экстрагирует галлий в виде  $\text{HGaCl}_4 \cdot 3\text{ТБФ}$ , а при низкой кислотности (менее 2 н.) — в виде  $\text{GaCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ}$ . При экстракции 20%-ным раствором ТБФ в инертном растворителе (например, дихлорэтане) коэффициент распределения галлия при изменении кислотности от 4 до 6 н. возрастает примерно от 30 до 1250. Желательно экстрагировать при меньшей кислотности, так как ее повышение повышает и извлечение примесей. При кислотности 5 н. коэффициент разделения галлия и алюминия равен  $\sim 2 \cdot 10^4$  [91]. Галлий из органической фазы (бутилацетата, ТБФ) реэкстрагируют, промывая экстракт водой или 1—3%-ным раствором щелочи.

Из сернокислых растворов все указанные выше растворители галлий не экстрагируют. Однако если к сернокислому раствору при сохранении нужной кислотности добавить хлорид натрия или другой хлорид до  $[\text{Cl}^-] = 2,5 \text{ г-ион/л}$ , то из таких растворов и бутилацетат, и трибутилфосфат экстрагируют галлий с хорошим коэффициентом распределения [3].

*Методы сорбции и ионного обмена.* Активная двуокись марганца сорбирует галлий, так же как и железо (III), из сернокислых растворов; алюминий же практически не сорбируется. Оптимальная кислотность раствора отвечает  $\text{pH} \sim 3$ . При увеличении кислотности адсорбция галлия падает, при повышении  $\text{pH}$  начинает осаждаться гидроокись галлия. При расходе 25—50 г/л двуокиси марганца можно сорбировать 90—95% галлия из производственных растворов. Десорбция галлия происходит при обработке марганцевого осадка 12%-ным раствором щелочи [3].

Для эффективного отделения галлия от большого количества алюминия ионообменным способом нужно, чтобы галлий поглощался сорбентом, а алюминий и другие примеси оставались в растворе. Катионные смолы не удовлетворяют этому условию, хотя разделение галлия и алюминия на них возможно. На анионитах наилучшее разделение наблюдается в солянокислых растворах (6 н. для анионита АН-2Ф), где галлий находится в виде аниона хлорогаллата. При промывке смолы разбавленной соляной кислотой (0,5 н.) галлий десорбируется [92].

Методы разделения галлия и алюминия в щелочных растворах. Так как основным источником галлия в настоящее время являются оборотные растворы алюминиевого производства, большое значение имеет отыскание таких способов выделения галлия из щелочных растворов, которые не изменяли бы их состав. К сожалению, рассматриваемые далее способы химического разделения основаны на осаждении не галлия, а алюминия. Поэтому они практически могут быть только методами концентрирования галлия. При электрохимических методах (электролиз и цементация) из растворов выделяется галлий, однако для их успешного применения (в особенности электролиза) необходима достаточно значительная концентрация галлия в растворе.

*Способ карбонизации.* При фракционной карбонизации алюминатных растворов последние фракции осадка, когда вместе с гидроокисью алюминия выпадает алюмокарбонат натрия, обогащаются галлием настолько, что могут рассматриваться как первичный галлиевый концентрат. Обычно проводят двухстадийную карбонизацию. Первую стадию, когда требуется осадить большую часть алюминия и лишь незначительную часть галлия, рекомендуется проводить с затравкой, по возможности медленно, при повышенной температуре (75—80°) и энергичном перемешивании. Эта стадия должна заканчиваться при содержании 8—10 г/л  $Al_2O_3$ . После первой карбонизации целесообразно выдержать раствор с осадком 1—2 ч, перемешивая, так как содержание алюминия в растворе продолжает снижаться при весьма незначительном осаждении галлия. При соблюдении этих условий потери галлия с осадком гидроокиси алюминия составляют всего 10—15% [2].

После отделения осадка проводят вторую карбонизацию с целью получения обогащенного галлием осадка. Чтобы максимально соосадить галлий, рекомендуется карбонизировать при пониженной температуре и по возможности быстро. Процесс должен заканчиваться при концентрации гидрокарбоната натрия в растворе 15—20 г/л. Гидроокись галлия и галлокарбонат натрия заметно растворимы в гидрокарбонатных растворах (около 37 мг/л  $Ga_2O_3$  при 20°). Однако в присутствии носителя, роль которого играет алюминий, осаждение происходит достаточно полно. Для осаждения галлия на 95—97% необходим не менее чем двадцатикратный избыток Al [93]. При очень глубокой карбонизации растворов вместе с алюмо (галло)-карбонатом натрия в осадок может выпасть и так называемая трона  $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , что сильно затрудняет фильтрацию и промывку осадка [2].

*Известковый способ.* Под действием окиси кальция на алюминатные растворы осаждаются различные алюминаты кальция, в основном  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В связи со значительно большей растворимостью галлатов кальция по сравнению с алюминатами эту реакцию можно использовать для отделения основной массы алюминия. Заметно соосаждается галлий с алюминием, если ввести более 3 молей окиси кальция на моль окиси алюминия в растворе. При этом осаждается 85 % алюминия и 10—12 % галлия; отношение  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ga}_2\text{O}_3$  в растворе снижается в 6—7 раз. Эффективное разделение происходит из менее щелочных растворов. С ростом щелочности исходных растворов уменьшается степень осаждения как алюминия, так и галлия, отношение же их в конечном растворе увеличивается. Вместе с алюминием при обработке алюминатного раствора известью в осадок выпадают кремний в виде силиката кальция и другие примеси в растворе, за исключением фтора и мышьяка. Осадки алюмината кальция обрабатывают раствором соды для получения алюминатного раствора, возвращаемого в глиноземное производство [3].

*Электролитический способ.* Электроосаждение из щелочных галлатных растворов, применяемое для получения галлия, идет в присутствии алюминия и, следовательно, пригодно для разделения этих двух металлов, так как алюминий не может быть выделен электролизом из водных растворов. Галлатный анион относится к числу трудновосстанавливаемых; он начинает восстанавливаться лишь при сильно отрицательном потенциале, когда уже разряжается ион водорода. Поэтому со снижением концентрации галлия в электролите его выход по току резко уменьшается. Кроме того, присутствующие в производственных алюминатных растворах примеси, в том числе органические, быстро пассивируют катод.

Применение ртутного катода, обладающего высоким перенапряжением выделения водорода, позволило решить эту проблему. При электролизе на ртутном катоде большое значение имеет обновление за счет перемешивания поверхности катода для его деполаризации и ускорения диффузии галлия в ртуть. Выход галлия по току остается небольшим — порядка нескольких процентов; в основном ток расходуется на выделение водорода и натрия, а также на восстановление примесей. В результате получается натриево-галлиевая амальгама, которая далее разлагается. Недостаток процесса — большой расход ртути, которая распыляется и переходит в алюминатный раствор.

Вместо ртути было предложено использовать жидкий галлиевый катод [94] или стальной галлированный (покрытый галлием) [95].

*Способ цементации.* Так как при электролизе с ртутным катодом натрий выделяется одновременно с галлием и цементация на образовавшейся натриевой амальгаме является одним из путей выделения галлия из раствора, было предложено разделить эти процессы: сначала получать натриевую амальгаму, затем цементировать на ней галлий. Тогда существенно увеличивается выход по току (примерно с 5 до 20%) [96]. Можно выделять галлий из алюминатных растворов цементацией на металлическом алюминии. Но в связи с низким перенапряжением водорода на алюминии такая цементация сопровож-



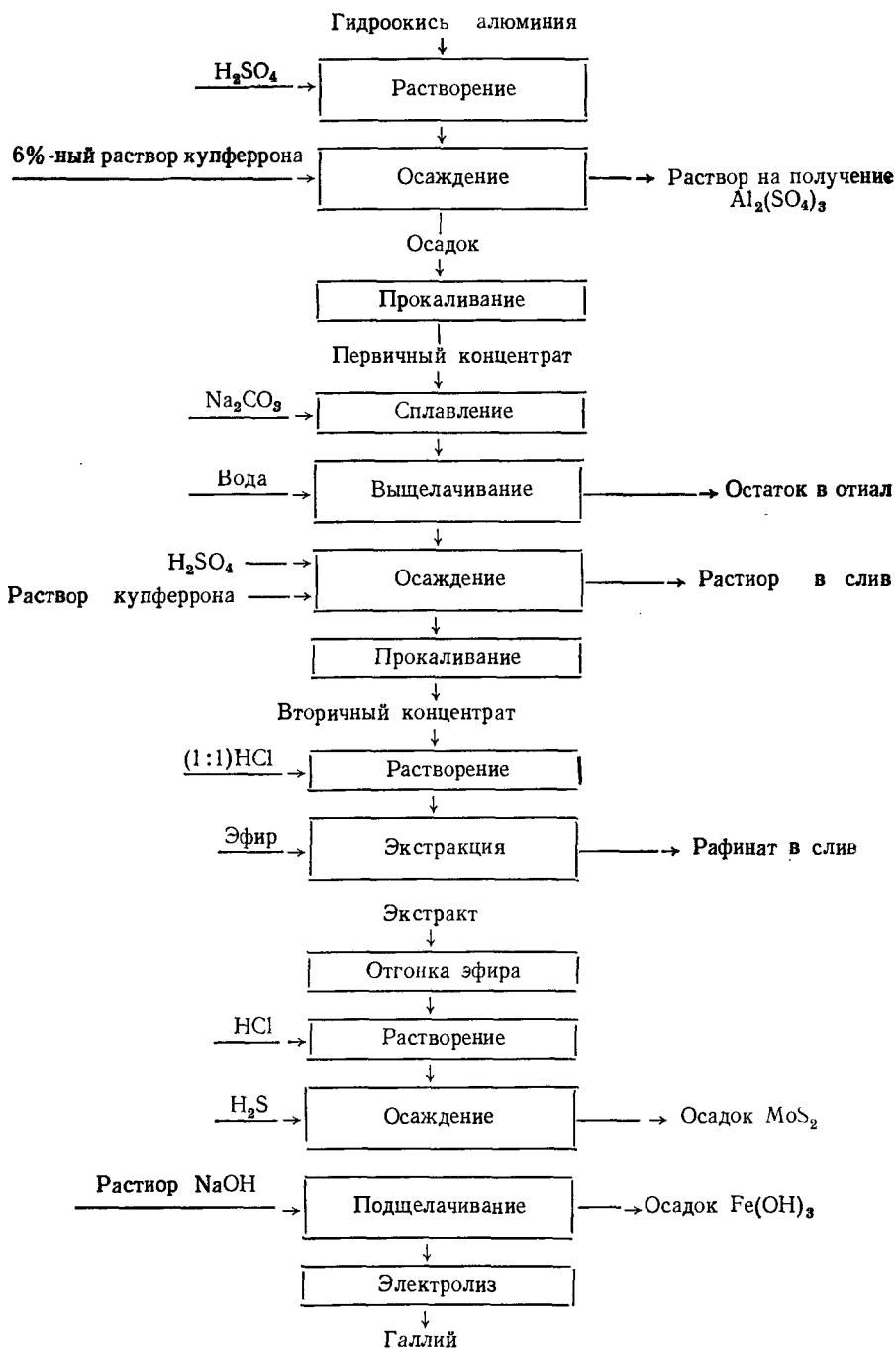


Рис. 51. Схема извлечения галлия из глинозема купферроновым методом

дается бурным выделением водорода, что приводит к очень большому расходу металла.

Очень большой интерес представляет цементация галлия на галламе алюминия — жидком сплаве галлия с алюминием. Таким путем можно достигнуть практически полного извлечения галлия из раствора. Рекомендуется проводить цементацию при нагревании до 80°, при непрерывном перемешивании галламы и раствора [97].

Извлечение галлия из полупродуктов и отходов алюминиевого производства.

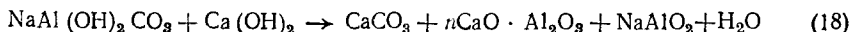
*Извлечение из окиси  $Al_2O_3$ .* Извлечение из отходов алюминиевого производства было впервые организовано в Советском Союзе в 1937 г. [98]. Сырьем служили осадки глинозема со стей карбонизаторов и гидроокись алюминия с последних стадий карбонизации, содержавшие 0,01% окиси галлия, 0,08% окиси железа и другие примеси. Эти осадки перерабатывались на сульфат алюминия (коагулянт). Извлекали галлий купферновым методом по схеме, представленной на рис. 51.

*Извлечение из отходов производства алюминия высокой чистоты.* Отработанные анодные сплавы после рафинирования алюминия могут рассматриваться как галлиевые концентраты. Эти сплавы в течение ряда лет были основным сырьем для получения галлия.

Для переработки бедных алюминием отработанных анодных сплавов, получаемых в последнее время, пригодны только кислотные методы. Применявшиеся раньше [3] щелочные методы разложения анодных сплавов (выщелачивание раствором едкого натра) дают удовлетворительное извлечение только в применении к сплавам, содержащим 25—30% алюминия. Разлагать сплав можно как выщелачиванием измельченного сплава серной или соляной кислотой, так и анодным растворением [3]. В раствор наряду с галлием и алюминием переходят также железо и частично (за счет окисления кислородом воздуха) медь. Так как железо осаждается купферроном, в этом случае применять для выделения галлия купферрон невыгодно, и перерабатывают растворы экстракционным путем, используя бутилацетат или трибутилфосфат. Если разложение велось серной кислотой, к раствору добавляется соответствующее количество хлорида натрия. Чтобы отделить железо, раствор перед экстракцией обрабатывают каким-либо восстановителем, например железной стружкой. Для реэкстракции галлия из органического слоя последний промывают водой. После экстракции следует очистка от примесей молибдена и олова осаждением сернистым натрием и, наконец, электролиз щелочного раствора галлата с целью получения металлического галлия.

*Получение галлиевых концентратов из алюминатных растворов и их переработка.* Использование оборотных растворов алюминиевого производства для извлечения галлия, очевидно, возможно лишь в том случае, если не нарушается принятая технология извлечения алюминия.

Одна из разработанных в СССР схем получения галлия из оборотных растворов основана на сочетании карбонизации с известковым способом [3]. Содовые маточные растворы глиноземного производства, использующего метод спекания, подвергают после осаждения карбонизацией основного количества алюминия глубокой, или вторичной, карбонизации (рис. 52). Содержание галлия в растворе при этом снижается с 0,03 до 0,002 г/л. Раствор используют в глиноземном или содовом производстве, а осадок — первичный галлиевый концентрат — обрабатывают известковым молоком. При этом алюмокарбонат (галлокарбонат) натрия разлагается, образуя карбонат и алюминат кальция и алюминат (галлат) натрия по суммарной реакции:



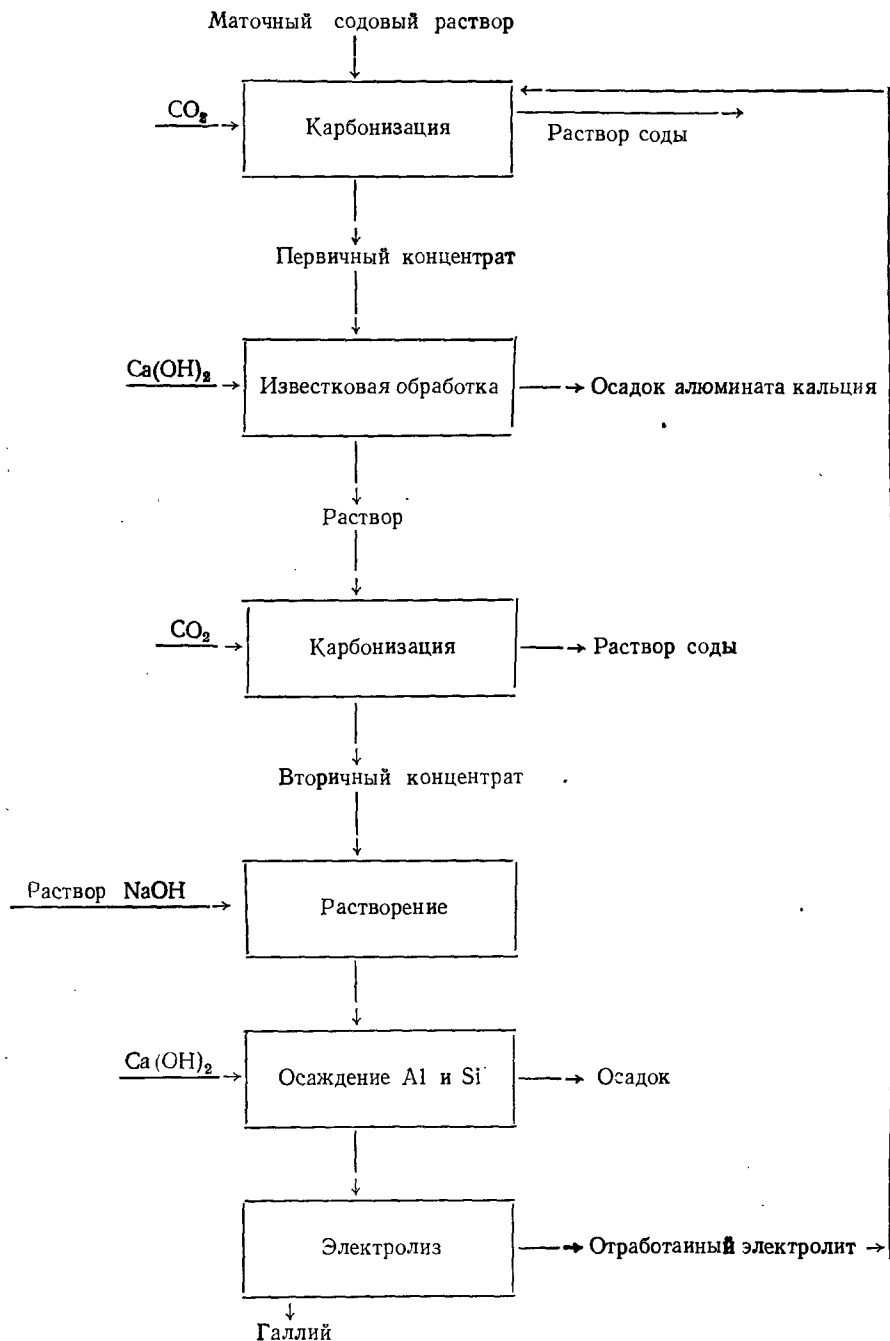
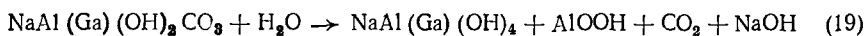


Рис. 52. Схема получения галлия из содовых оборотных растворов глиноземного завода

Это сложный гетерогенный процесс, в котором одновременно участвуют жидкая и несколько твердых фаз. Сначала происходит реакция растворения алюминия и галлия из осадков под действием щелочи, образующейся при каустификации карбоната натрия гидроокисью кальция. После этого избыток гидроокиси кальция осаждает растворенный алюминий, а большая часть галлия остается в растворе. Реакция растворения протекает медленнее, чем реакция осаждения. Галлий переходит в раствор несколько быстрее алюминия. Поэтому, чтобы лучше отделить галлий от алюминия, рекомендуется двухстадийная обработка известью: сначала к репульпированному осадку при 90—95° добавляется известковое молоко или сухая окись кальция в количестве, необходимом только для каустификации карбоната натрия. После 1,5—2-часового перемешивания, когда растворение закончится, снова добавляют в несколько приемов окись кальция в количестве 3—3,2 моля на моль окиси алюминия. В результате галлий переходит в раствор на 90%, а алюминий — только на 10—12%, что обогащает раствор галлием в 7—8 раз [2]. Промывка осадка 5—10%-ным раствором едкого натра позволяет дополнительно снизить потери галлия с осадком. Полученные растворы отличаются от исходных содовых растворов значительно более низким содержанием щелочи. При их карбонизации получается вторичный галлиевый концентрат, содержащий до 1% окиси галлия.

Для получения галлия этот концентрат растворяют в щелочи. Перед электролизом еще дополнительно обрабатывают раствор известковым молоком, чтобы выделить часть алюминия, а также кремния. Полученный после отфильтровывания алюмината кальция электролит содержит 1,5—2 г/л окиси галлия и 60 г/л окиси алюминия. Органические соединения, в частности гуминовые кислоты, присутствующие в исходных оборотных растворах, выпадают вместе с соединениями алюминия и галлия и при их растворении тоже переходят в раствор. Это очень вредные примеси при электролизе. Поэтому галлиевый концентрат перед растворением в щелочи рекомендуется сушить (прокалить) при температуре не ниже 350°. Можно также обработать полученный раствор окислителями [99].

По другому варианту технологической схемы вместо известковой обработки применяется вскрытие первичного галлиевого концентрата водой в автоклаве [3]. При 235—250° и отношении Т : Ж в исходной пульпе 1 : 5 свыше 90% галлия переходит в раствор, тогда как свыше 60% алюминия остается в осадке в виде гидроокиси. При этом происходят реакции, выражаемые следующим суммарным уравнением:



Дальнейшую переработку раствора производят как указано выше [3].

*Амальгамный способ выделения галлия из алюминатных растворов.* Способы, основанные на карбонизации алюминатных растворов, рационально применять на алюминиевых заводах, работающих по методу спекания. На заводах, работающих по методу Байера, этот спо-

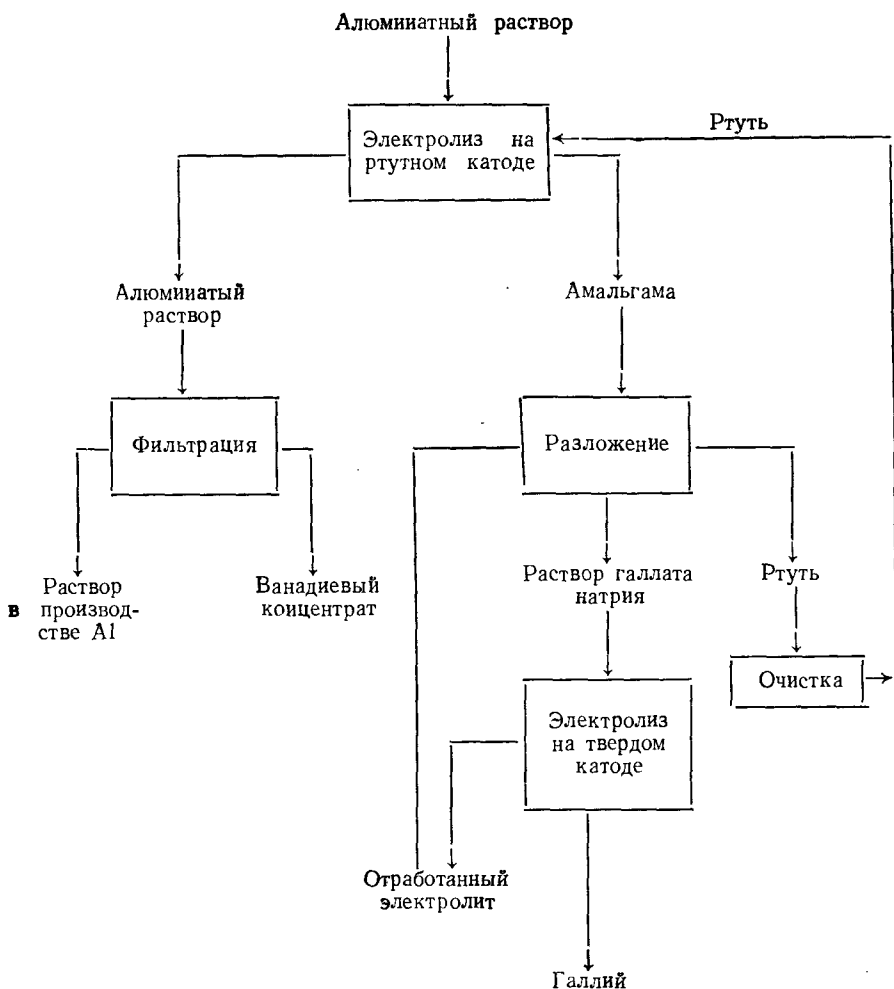


Рис. 53. Схема амальгамного метода извлечения галлия из алюминатных растворов

соб выделения галлия нежелателен, так как он изменяет состав растворов и затрудняет их использование.

На рис. 53 приведена принципиальная технологическая схема предложенного Брегеком [100] амальгамного метода выделения галлия из алюминатных растворов, который применяется на ряде европейских заводов. Конструкция ванны с вращающимся катодом для амальгамного извлечения [101] показана на рис. 54. Катод в такой ванне — это полый металлический барабан, погруженный на несколько миллиметров в ванну с ртутью. При вращении поверхность барабана постоянно покрывается свежим слоем ртути. Анод изготавливается из ни-

келевой сетки, охватывающей барабан. Для улавливания ртути из отходящего раствора было предложено устанавливать на выходе из ванны дополнительный катод в виде сетки [102]. Оптимальная катодная плотность тока  $0,3-0,5$  А/дм<sup>2</sup>; катодный потенциал  $1,8-1,9$  В. Увеличение плотности тока усиливает выделение на катоде водорода и натрия, а осаждение галлия не увеличивается. Электролиз ведут при  $40-50^\circ$  (такую температуру имеют алюминатные растворы после «выкручивания»). Выход по току  $3-7\%$ .

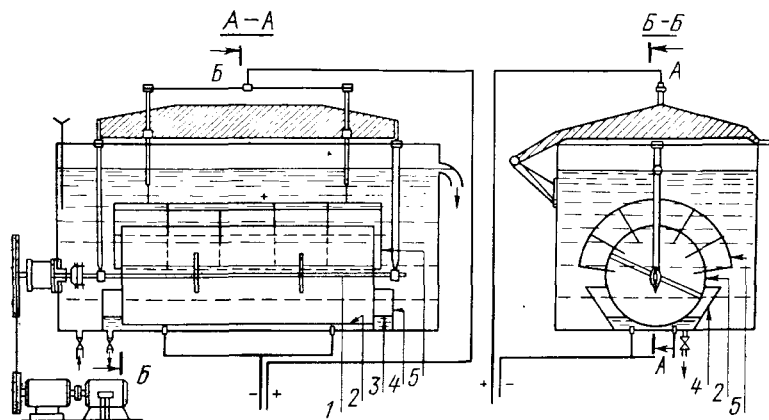


Рис. 54. Схема электролизера с вращающимся катодом для амальгамного извлечения галлия:

1 — вал; 2 — полый стальной барабан (катод); 3 — ртуть; 4 — корытце; 5 — анодная никелевая сетка

Вместе с галлием выделяются на катоде и переходят в амальгаму натрия (в начале электролиза его количество примерно вдвое больше количества галлия) и такие содержащиеся в алюминатных растворах, примеси, как цинк, медь, свинец. Железо, находящееся в растворе в виде коллоидных частичек гидрата закиси, также в основном переходит в амальгаму. Содержащиеся в растворе ванадий и молибден восстанавливаются на катоде до нерастворимых в щелочи соединений низших валентностей, которые переходят в шлам, представляющий собой ванадиевый концентрат [103].

После накопления галлия в амальгаме примерно до  $1\%$  (максимальная растворимость галлия в ртути при  $50^\circ$ , как следует из диаграммы состояния (см. рис. 49)  $\sim 1,5\%$ ), последняя поступает на разложение [96]. Разлагают ее раствором едкого натра, при нагревании. Можно разлагать и просто кипящей водой: находящийся в амальгаме натрий переходит в раствор, и образующейся щелочности достаточно для извлечения всего галлия. Чтобы ускорить разложение амальгамы, рекомендуется вводить железную стружку или сетку, образующую с амальгамой гальваническую пару. Сильно ускоряет разложение амальгамы графит [104]. Большинство содержащихся в амальгаме примесей,

в первую очередь цинк, свинец, алюминий, кремний, также переходят при разложении амальгамы в раствор. Железо выделяется в виде суспензии. Предварительное фильтрование амальгамы позволяет частично удалить малорастворимые в ртути примеси, например кремний, алюминий [103].

Из полученных концентрированных галлатных растворов галлий выделяют электролизом. Примеси цинка, молибдена, а также органических веществ, попадающие в раствор из амальгамы, мешают выделению галлия [103]. Поэтому в некоторых случаях перед электролизом для очистки раствора пересаждают галлий в виде гидроокиси и затем растворяют в растворе едкого натра.

Описанный амальгамный способ требует много ртути (ее расход даже в лучшем случае 1 кг на килограмм галлия), что весьма нежелательно с санитарно-гигиенической точки зрения.

*Галламный способ.* Галламу для цементации можно приготовить [97], растворяя алюминиевую стружку в жидком галлии при 40° под тонким слоем щелочного раствора. Оптимальное содержание алюминия в галламе ~2%. При большей концентрации алюминий энергично растворяется в щелочных растворах, вытесняя водород, который экранирует поверхность галламы, тем самым мешает цементации. В присутствии алюминия галлий в щелочных растворах не растворяется. Расход алюминия в галламе 2 кг на 1 кг галлия. Чтобы поддерживать достаточно высокую скорость цементации, желательно сохранять постоянную концентрацию алюминия в галламе, что осуществляют, вводя алюминий через боковой карман цементационной ванны. Остаточная концентрация галлия в растворах после цементации ~0,01 г/л. Чтобы удалить остаток алюминия из галламы, после цементации ее перемешивают с водой. Галлама разлагает воду при нормальной температуре — выделяется водород и выпадает осадок гидроокиси алюминия. В галлии после разложения галламы алюминия содержится всего  $1,5 \cdot 10^{-3}\%$  [94]. Недостаток способа — необходимость иметь много галлия в обороте.

*Получение металлического галлия.* Галлий можно получать электролизом как из кислых, так и из щелочных растворов, но в технологии пользуются почти исключительно щелочными растворами. В этом случае почти не требуется регулировать условия процесса (температуру, состав электролита и т. п.) и достигается большее извлечение при большем выходе по току [2].

Электроды ранее изготовлялись из платины, в настоящее время — из нержавеющей стали или никеля. Применяются растворы галлата натрия, содержащие от 50 до 200 г/л галлия; отношение окиси галлия к окиси натрия в них 1,5—2. С повышением температуры выход галлия по току и скорость его выделения увеличиваются за счет увеличения подвижности его ионов. Поэтому электролиз ведут при нагревании до 65—90° [1, 2]. Оптимальная катодная плотность тока 1,2—1,5 А/см<sup>2</sup>, анодная 0,3—1,2 А/см<sup>2</sup> [2].

Электролиз алюминатно-галлатных растворов ведут в ваннах из нержавеющей стали с такими же катодами и никелевыми анодами. Напряжение на ванне 7—9 В, площадь анодов в 8,5 раз больше площади

Техноэкономические показатели извлечения галлия на цинковых и алюминиевых заводах [107]

Показатели	Цинковые заводы	Алюминиевые заводы	
		Старая схема (из отработанных анодных сплавов)	Новая схема (из алюминатных растворов)
Извлечение галлия, % . . . . .	12	30—55	55—60
Относительные масштабы выпуска* . . . . .	1	50	650
Затраты на 1 кг галлия, руб. . . . .	2895	346—451	123
в том числе:			
реагенты . . . . .	1440	45—60	16
топливо и энергия . . . . .	2	31—130	36
заработная плата . . . . .	325	60—70	20
Производительность труда в расчете на 1 рабочего, кг/год . . . . .	2	10	32

\* Объем производства галлия на цинковых заводах принят за единицу.

катодов. Увеличение катодной плотности тока приводит к некоторому уменьшению выхода по току, однако увеличивается выход галлия на единицу площади катода. Оптимальная катодная плотность  $\sim 0,6$  А/см<sup>2</sup>. Электролиз ведут до тех пор, пока содержание галлия в растворе будет 0,3 г/л. После этого электролит возвращают на растворение концентрата. Осажденный галлий стекает на дно ванны. Так как поверхность жидкого галлия мала, обратное растворение металла в электролите незначительно. Часть галлия, обогащенная примесями, в частности железом, может образовать пасту, прилипающую к катоду; отсюда ее приходится периодически соскребать. Время от времени поверхность катодов очищают от пассивирующей пленки травлением в разбавленной соляной кислоте [99].

Электролиз кислых растворов предпочтительнее, когда требуется, например, получить галлий из хлорида [105]. Оптимальная кислотность раствора отвечает рН 1,5—2,5, концентрация галлия выше 170 г/л, катодная плотность тока 1 А/см<sup>2</sup>, температура 40—50°. По мере хода электролиза рН раствора возрастает (если не подкислять раствор) вплоть до начала выпадения осадка основного хлорида, из-за чего повышается напряжение на ванне. Для увеличения электропроводности раствора рекомендуется добавлять к нему сульфат аммония [106].

Экономика извлечения галлия. В табл. 32 приведены взятые из [107] техноэкономические показатели извлечения галлия на алюминиевых и цинковых заводах (масштаб выпуска на цинковом заводе условно принят за единицу). Как видно из таблицы, большая обогащенность алюминиевого сырья галлием и большие объемы производства на алюминиевых заводах при более простой технологии приводят к тому, что извлечение галлия из цинковых или поли-



металлических руд становится экономически нецелесообразным. Увеличение объема производства при переходе на извлечение галлия из алюминатных растворов вместо отработанных анодных сплавов в сочетании с более простой технологией резко снижает себестоимость металла.

**Получение галлия высокой чистоты.** Получаемый вышеописанными методами галлий содержит переменное количество примесей, в том числе цинк, алюминий, кремний, железо, медь, магний, свинец, олово и др. Особенно много примесей (до 5% и более) содержится в галлии, полученном амальгамным способом [108]. Так как для многих областей применения, в особенности для полупроводниковой техники, требуется галлий высокой чистоты, полученный металл всегда рафинируют.

**Кислотно-щелочная обработка.** Способ основан на сравнительно медленном взаимодействии галлия с кислотами и щелочами, в то время как присутствующие в металле примеси растворяются гораздо быстрее. Соляная кислота хорошо удаляет примеси, имеющие более отрицательный нормальный потенциал, чем галлий, такие, как алюминий, магний, цинк [108]. Примеси железа, меди, никеля и т. п. удаляют азотной кислотой. Обработка щелочью рекомендуется для удаления титана, свинца, цинка. Кислотно-щелочная обработка снижает содержание примесей в галлии до 0,01% и менее. Но она связана с потерями галлия, тем большими, чем больше содержание примесей в исходном металле [109].

**Фильтрация.** Эффективна очистка галлия от ряда примесей фильтрованием через пористую перегородку. Способ основан на очень малой растворимости большинства металлов в галлии при температуре, близкой к температуре его плавления. При этой температуре примеси в основном находятся в виде взвеси мелких частичек — как самого элемента, так и его окислов или соединений с галлием ( $\text{CuGa}_2$ ,  $\text{FeGa}_3$ ,  $\text{NiGa}_4$  и т. п.). По данным [110], растворимость при  $50^\circ$  у меди  $2,8 \cdot 10^{-2}\%$ , у никеля  $6,0 \cdot 10^{-4}$ , у титана  $2,2 \cdot 10^{-3}$ , у хрома  $1,2 \cdot 10^{-4}$  и у железа  $1,0 \cdot 10^{-3}\%$ . Фильтруют через стеклянную или винипластовую перегородку. Оптимальный диаметр пор 30—50 мк [3]. Этим способом содержание примесей железа, меди, кремния и многих других можно снизить до тысячных и даже десятитысячных долей процента. Цинк и свинец при фильтровании не удаляются [108].

**Вакуумная обработка.** Чтобы удалить летучие примеси и растворенные газы из галлия, его нагревают несколько часов в вакууме ( $10^{-2}$  —  $10^{-5}$  мм рт. ст.) при  $800$ — $1100^\circ$  в кварцевом сосуде. Это очищает галлий от ртути, кадмия, цинка, свинца, кальция и т. п. [111].

**Электролитическое рафинирование.** Электролитическое рафинирование галлия ведут из щелочного электролита, так как электролиз в кислой среде дает меньший выход по току. Анодом служит расплавленный галлий, к которому подведен постоянный ток с помощью платинового контакта. Катодом служит либо нержавеющая сталь, либо расплавленный галлий, уже прошедший электролитическое рафинирование. Электролит — 15—20%-ный раствор чистейшего едкого натра в дважды дистиллированной воде. Наиболее подходящий материал

для самой ванны — какой-либо полимер, например винипласт, так как кварц и стекло разрушаются щелочью и вносят примеси в электролит. Электролиз ведут при 60°. Напряжение на ванне 6 В, катодная и анодная плотность тока 0,3 А/см<sup>2</sup>, выход по току ~90%.

При электролитическом рафинировании снижается концентрация свинца, меди, частично железа; они накапливаются в анодном металле, возвращаемом на кислотнo-щелочную обработку. В результате из металла чистой 99,99% может быть получен галлий чистой 99,999% [109].

Дальнейшую очистку галлия производят либо кристаллофизическими методами, либо другими методами тонкой очистки.

#### *Кристаллофизическая очистка галлия.*

Кристаллофизические методы очистки, основанные на распределении примеси между твердой и жидкой фазами, такие, как зонная плавка, вытягивание кристалла и направленная кристаллизация, начали применяться в технологии (сначала для очистки германия, а потом и других элементов) с пятидесятых годов. Однако особая легкоплавкость галлия послужила причиной того, что для его очистки еще в тридцатых годах был предложен подобный метод — дробная кристаллизация металла. В металл, расплавленный под слоем разбавленной соляной кислоты и охлажденный до температуры кристаллизации, вносят затравку чистого металла. Кристаллизацию проводят до тех пор, пока в жидком состоянии не останется 8—10% от исходного галлия, после чего отделяют кристаллы от расплава, например, центрифугированием. Так как почти все примеси, если их содержание в галлии превышает ~0,0003%, концентрируются в оставшейся жидкости, кристаллы оказываются чище исходного металла. Кристаллы промывают дистиллированной водой, и цикл кристаллизации повторяют. После 6—10 таких циклов из галлия чистой 99,999% можно получить металл чистой 99,9999% [112].

Нужно сказать, что при большем исходном содержании примесей, когда они находятся в расплаве также и в виде взвеси твердых частиц, эти частицы служат центрами кристаллизации галлия. Поэтому содержание примесей железа, никеля, марганца, кальция и других в первых выпавших кристаллах в этом случае будет больше, чем в оставшемся расплаве. Соответственно при дробной кристаллизации такого металла первую фракцию кристаллов надо выводить из цикла. Кроме того, некоторые примеси, как цинк, свинец, медь, накапливаются в окисной пленке, которая всегда покрывает поверхность галлия. Для ее удаления кристаллизацию ведут под слоем соляной кислоты [112]. Этими обстоятельствами объясняются некоторые противоречия в литературных данных о поведении примесей при кристаллизации.

Метод дробной кристаллизации очень трудоемок, требует постоянного контроля и дает малый выход чистого металла. Поэтому в настоящее время предпочитают зонную плавку или вытягивание кристаллов из расплава. Основы этих методов изложены во II томе.

Применение зонной плавки для очистки галлия затрудняется склонностью галлия к переохлаждению и расширением его при кристаллизации. Схема одного из предложенных аппаратов для зонной плавки

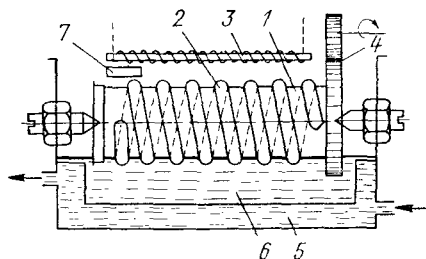


Рис. 55. Аппарат для зонной плавки галлия;

1 — вращающийся барабан; 2 — змеевик, наполненный галлием; 3 — нагреватель; 4 — шестеренки; 5 — охлаждающая жидкость; 6 — вода; 7 — экран

галлия показана на рис. 55. Контейнером для галлия служит гибкая труба из полиэтилена или поливинилхлорида, которую наматывают на вращающийся барабан. Зону плавят электросопротивлением, охлаждают проточной водой. Начальная часть контейнера защищена экраном. Оставшийся в ней нерасплавившийся галлий служит затравкой. Скорость движения зоны рекомендуется  $\sim 2$  см/ч [112]. Более производительны горизонтальные установки зонной плавки с перемешиванием расплава галлия в зоне за счет действия вращающегося магнит-

ного поля, создаваемого помещенным под лодочкой индуктором [3]. При турбулентном движении расплава можно плавить при гораздо большей скорости передвижения зоны — оптимально 0,8 мм/мин. Достаточная очистка достигается уже после трех проходов зоны [3].

Установки, применяемые для вытягивания кристаллов галлия, отличаются от обычных тем, что вместо печи для расплавления металла используется термостат, в котором закрепляется тигель с галлием. Галлий плавится под слоем кислоты, смешанной с глицерином [113]. Перемешивание расплава достигается путем вращения тигля и штока с затравкой в противоположные стороны [3]. Из-за склонности галлия к переохлаждению необходимо дополнительно охлаждать шток с затравкой. После вытягивания концы кристалла ( $\sim 7\%$  по массе) с обеих сторон отрезаются, остальная часть идет на повторное расплавление и вытягивание [114].

Кристаллофизическая очистка дает возможность получить галлий высокой чистоты. Так, из металла чистотой 99,99% можно получить галлий чистотой 99,999% и выше. При очистке методом вытягивания, чтобы получить достаточно чистый металл, требуется 4—5 кристаллизаций [114].

Средние коэффициенты распределения примесей при кристаллизации галлия (для некоторых примесей они сильно зависят от концентраций) приведены в табл. 33 [3]. Близкие к единице коэффициенты распределения имеют также галлий, титан [112] и магний [114].

*Хлоридные методы.* Наряду с кристаллофизическими методами очистки галлия предложен ряд других методов тонкого рафинирования. Наиболее перспективна, по-видимому, очистка галлия через его хлорид. Путем простой дистилляции  $GaCl_3$  можно очистить от малолетучих хлоридов меди, магния, свинца и т. д. Ректификация позволяет очистить его от более летучих хлоридов железа, кремния, германия, олова и в меньшей степени алюминия [115]. Хорошая очистка трихлорида достигается зонной плавкой. Такие примеси, как медь, железо,

Коэффициенты распределения примесей при кристаллизации  
металлического галлия

Примесь	Коэффициент распределения	Примесь	Коэффициент распределения	Примесь	Коэффициент распределения
Медь . . . . .	0,03	Кадмий . . . . .	0,51	Свинец . . . . .	0,10
Серебро . . . . .	0,009	Алюминий . . . . .	1,0	Селен . . . . .	0,26
Кальций . . . . .	0,95	Индий . . . . .	0,08	Железо . . . . .	0,35
Цинк . . . . .	0,17	Олово . . . . .	0,03	Кобальт . . . . .	0,15

никель, кремний, цинк, свинец, натрий и др., имеют коэффициенты распределения  $< 0,3$  и хорошо оттесняются при зонной плавке трихлорида галлия в конец слитка [116]. При скорости движения зоны порядка 1—4 см/ч уже 30 проходов позволяют получить примерно 85% всего хлорида в очищенном состоянии [117]. Для очистки хлорида галлия могут быть применены противоточные кристаллизационные колонны, где осуществляется противоток жидкости и кристаллов [118].

Для получения металла из трихлорида галлия можно растворить его в воде и провести электролиз. Но лучшие результаты получают, восстанавливая водородом. Реакция проходит в две стадии. Сначала трихлорид восстанавливается до  $Ga_2Cl_4$ :



Затем  $Ga_2Cl_4$  диспропорционирует:



Для суммарной реакции



$\Delta G_{90}^{\circ} = + 24$  ккал/моль, поэтому для проведения процесса необходим отвод выделяющегося хлористого водорода и рециркуляция трихлорида в реакционной зоне.

Рекомендовано стадии процесса проводить раздельно. Первую стадию — восстановление водородом — осуществляют в парах при  $600^{\circ}$ . Полученную смесь  $GaCl_3$  и  $Ga_2Cl_4$  подают во вторую печь ( $450-550^{\circ}$ ), где происходит диспропорционирование. Выделившийся галлий удаляют, затем разливают под вакуумом, а оставшиеся хлориды возвращают на восстановление. Диспропорционирование дихлорида, как и других дигалогенидов галлия, дополнительно очищает получаемый металл [119].

Другой путь хлоридного рафинирования галлия — перегонка его через монохлорид [120]. Для этого над металлическим галлием при температуре около  $400^{\circ}C$  пропускают пары его трихлорида. Образовавшийся монохлорид собирается на охлаждаемом конденсаторе. При

нагревании конденсата в результате диспропорционирования отгоняется трихлорид галлия, тогда как галлий стекает в приемник.

В качестве метода получения галлия высшей чистоты был предложен электролиз растворов дихлорида галлия в бензоле, толуоле, ксилоле [121].

Хлориды галлия очень реакционноспособны, особенно в жидком состоянии. Поэтому всю аппаратуру для их получения, очистки и восстановления делают из кварца; предусматривается полное удаление кислорода, паров воды и органических веществ. Рафинирование через хлорид позволяет из галлия чистотой 99,9% получить галлий для полупроводниковой техники чистотой 99,9999% [116].

*Нитридный метод.* Галлий с азотом не реагирует даже при очень высокой температуре, с аммиаком же образует нитрид только при 900° С. В то же время щелочные и щелочноземельные металлы, железо, алюминий и другие примеси реагируют с азотом или аммиаком при более низкой температуре. Нитриды меди, цинка и кадмия образуются с трудом и легко разлагаются. Рафинируют галлий аммиаком или смесью аммиака с азотом. Мелкие галлиевые капельки пропускают через вертикальную трубу, нагретую до 800°. Этим самым избегают соприкосновения галлия с горячими стенками сосуда. Цикл очистки повторяют 15 — 20 раз. При этом достигается высокая степень очистки от примесей железа, титана, алюминия, в меньшей степени от магния, цинка и т. д. Эти примеси накапливаются в нитридном шлаке и в налете на стенках реакционного сосуда [122].

*Амальгамный метод.* Этот способ очистки основан на том, что при 300° галлий (как и большинство присутствующих в нем примесей) хорошо растворяется в ртути (см. рис. 49). После охлаждения очищенный галлий отслаивается. Примеси частично остаются в ртути, частично образуют всплывающие на поверхность галлия кристаллики интерметаллических соединений. Эти частички отфильтровывают, после чего очищенный галлий отделяют от ртути декантацией или кристаллизацией. Окончательно очищают от ртути нагреванием в вакууме до 1300° или кристаллофизическими методами [123].

*Очистка через галлийорганические соединения.* Для получения чистого галлия рекомендуется триэтилгаллий после очистки фракционной дистилляцией (при пониженном давлении в инертной атмосфере) растворять в диоксане или другом растворителе и разлагать в специальном аппарате действием ультрафиолетовых лучей (например, от ртутной лампы) и пропускать одновременно водород или инертный газ. Галлий собирается в нижней части аппарата, а образовавшиеся углеводороды уносятся с током газа [124].

Получить галлий высокой чистоты, годный для полупроводниковой техники, из технического металла можно только комбинацией ряда вышеописанных методов. Все операции очистки, особенно на последних ступенях, должны вестись так, чтобы воспрепятствовать попаданию примесей из применяемых реактивов, из материала посуды, а также из воздуха. Например, схема окончательной очистки галлия, описанная в [125], включает промывку металла чистой кислотой и дважды перегнанной водой, электролитическое рафинирование в рас-

творе галлата, зонную плавку металла, образование пленки окислов с последующей фильтрацией и, наконец, длительное вакуумирование при  $900^{\circ}$  и  $10^{-5}$  мм рт. ст.

Получение вторичного галлия. В последние годы существенным источником галлия стали отходы производства его полупроводниковых соединений, в первую очередь арсенида. Их можно перерабатывать различными путями — окислением, нитрированием, гидрированием и т. п. Для отходов нелегированного арсенида галлия рекомендован вакуумтермический метод — термическая диссоциация при  $1050^{\circ}$  и 0,01 мм рт. ст., позволяющая получить металл с содержанием мышьяка менее  $10^{-4}\%$ . Далее его очищают вышеописанными методами, например кислотной промывкой и электролитическим рафинированием. Но наиболее универсальный способ переработки отходов, по-видимому, хлорирование. Арсенид галлия, как и другие подобные соединения, легко хлорируется при низкой температуре. Хлорид галлия отделяют от более летучего хлорида мышьяка дистилляцией, после чего очищают ректификацией [126].

**Получение важнейших соединений галлия.** Из всех разнообразных соединений Ga самое наибольшее практическое значение имеют полупроводниковые соединения типа  $A^{III}B^V$ . Из них в промышленных масштабах производят арсенид, фосфид и в меньшей степени антимонид. Для получения полупроводниковых соединений в качестве исходных материалов используют галлий и другие компоненты высшей степени чистоты. Особенно тщательно очищают от тех примесей, которые с трудом удаляются при последующей кристаллофизической очистке соединений. В случае, например, арсенида галлия такими примесями являются сера и селен. Применяются также все меры для предотвращения загрязнения в процессе синтеза и очистки.

В качестве материала лодочки или тигля при синтезе и очистке соединений используют обычно кварц, нитрид алюминия, стеклоуглерод. Применение кварца в технологии галлиевых соединений нежелательно, так как приводит к загрязнению их кремнием за счет реакции



К сожалению, полностью заменить кварц другими материалами в настоящее время еще не удается.

Фосфид и арсенид галлия обладают существенным давлением диссоциации при температуре плавления. Конгруэнтное плавление этих соединений и, наоборот, кристаллизация из стехиометрических расплавов возможны только под давлением паров летучего компонента, равным давлению диссоциации. Это сильно осложняет как синтез соединений из компонентов, так и их кристаллофизическую очистку.

Для создания в сосуде, в котором происходит синтез, давления летучего компонента пользуются трехзонным или двухзонным методом (рис. 56, а). В трехзонном методе давление пара летучего компонента создают, нагревая его избыточную навеску 3, помещенную в «холодную» зону ампулы, до температуры, при которой давление пара равно давлению диссоциации синтезируемого соединения. В горячую зону печи I при температуре несколько выше температуры плавления сое-

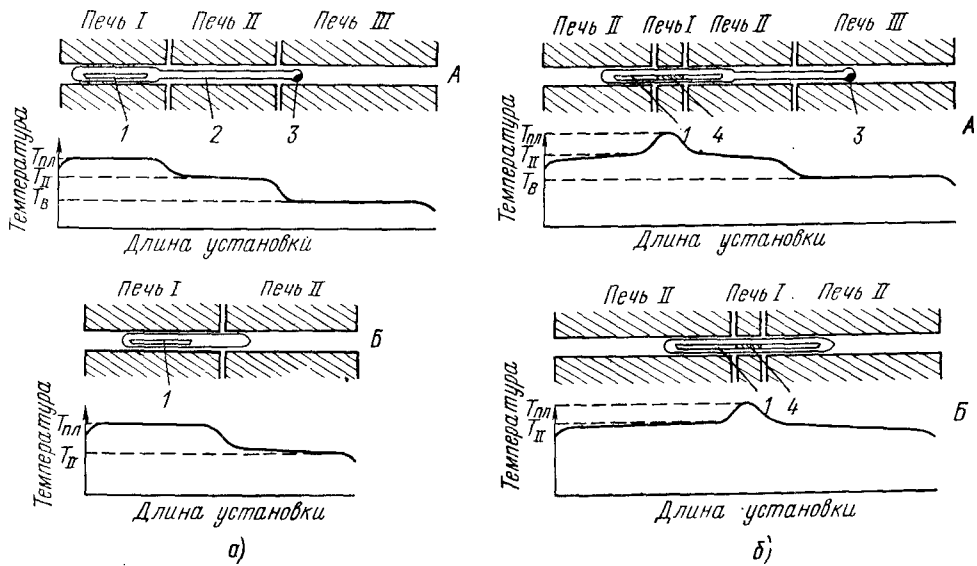


Рис. 56. Схема установок для получения (а) и зонной плавки (б) арсенидов и фосфидов:

А — по трехзонному методу; Б — по двухзонному методу; 1 — лодочка; 2 — ампулы; 3 — навеска летучего компонента; 4 — расплавленная зона

динения помещают лодочку I с исходным металлом. В печи II устанавливают промежуточную температуру (несколько ниже температуры плавления соединения). Когда расплав металла прореагирует с парами летучего компонента (мышьяка или фосфора) и будет достигнуто равновесие, в ампуле создается постоянное давление пара, обеспечиваемое остатком компонента в холодной зоне. Затем ампулу медленно передвигают так, что лодочка с расплавом соединения постепенно переходит в печь II со средней температурой. В результате происходит направленная кристаллизация расплава.

Такой трехзонный процесс обладает рядом недостатков: нужно совместное применение трех печей; температура холодной части ампулы ( $T_{\text{в}}$ ) должна поддерживаться очень точно, так как даже незначительные ее колебания сильно сказываются на давлении; требуется длительное время для прохождения реакции и установления равновесия. При синтезе фосфидов дело затрудняется также наличием у фосфора полиморфных превращений с малой скоростью перехода, в результате чего давление определяется не только температурой, но и «историей» использованного образца фосфора. Но, с другой стороны, используя этот метод, сравнительно легко можно управлять давлением в ампуле (путем регулирования температуры «холодной» зоны) и этим самым поддерживать нужный состав расплава.

В двухзонном методе давления в ампуле регулируют не конденсатом летучего компонента, а его загрузкой. Здесь также металл помещают в лодочку, находящуюся в горячей зоне установки, тогда как летучий компонент может находиться в любом месте ампулы. Количество летучего компонента подбирают так, чтобы его хватило как для образования стехиометрического соединения, так и для создания нужного давления паровой фазы (избыточного конденсата при этом не остается). Давление в ампуле мало зависит от колебаний температуры и соблюдается с достаточной точностью. Температура второй, менее нагретой зоны должна быть ниже температуры плавления синтезируемого соединения и выше температуры конденсации летучего компонента. Возникновение метастабильных модификаций мышьяка или фосфора не мешает процессу. Скорость образования соединений и соответственно скорость нагрева ампулы в конечном счете определяются прочностью ампулы, так как синтез выгоднее вести при максимальном давлении паров летучего компонента. Уже через несколько минут после достижения конечной температуры, лежащей немного выше температуры плавления соединения, можно начинать направленную кристаллизацию, передвигая ампулу во вторую печь [128].

Зонную плавку этих соединений, как и выращивание их монокристаллов вытягиванием по Чохральскому, чтобы они не диссоциировали, следует проводить под давлением паров летучего компонента. Давление создают так же, как описано выше: либо регулированием температуры печи, либо количеством загружаемого летучего компонента. Схема зонной плавки по двухзонному и трехзонному методам показана на рис. 56, б. В обоих случаях температура второй зоны должна быть выше температуры конденсации паров летучего компонента.



Наряду с горизонтальной зонной плавкой в лодочке применяется и бестигельная зонная плавка, которая описана во II томе. Сравнительно высокая плотность арсенидов и фосфидов позволяет очищать этим способом слитки диаметра не выше 8—10 мм. Для антимонидов его вообще применить не удается.

Другой путь получения монокристаллов — кристаллизация из газовой фазы в результате транспортных реакций. Наиболее широко они используются для выращивания эпитаксиальных пленок полупроводниковых соединений на монокристаллических подложках из германия, кремния и других полупроводников. Сущность транспортных реакций заключается в том, что твердое вещество, в данном случае полупроводниковое соединение, взаимодействуя по обратимой реакции

с каким-либо газообразным веществом, образует только газообразные продукты. Эти продукты после переноса в другую часть системы при изменении условий равновесия (чаще всего температуры) взаимодействуют друг с другом, выделяя вновь исходное вещество [129]. Таким образом, возможность транспортных реакций основывается на зависимости константы равновесия обратимой реакции от температуры. Направление переноса вещества определяется знаком теплового эффекта реакции. В экзотермических реакциях оно переносится от более низкой температуры к более высокой, в эндотермических — наоборот. Газообразные участники реакции могут переноситься в потоке какого-либо инертного газа-носителя (когда процесс идет в открытой системе) либо за счет диффузии или конвекции (в закрытой системе).

**Арсенид галлия.** Синтезируют арсенид галлия обычно непосредственно из элементов, пользуясь вышеописанным двухзонным или трехзонным методом. В последнем случае в «холодной» зоне, контролирующей давление пара мышьяка, поддерживается температура 605° (с точностью +0,5 град), что обеспечивает давление около 0,9 атм. В «горячей» зоне поддерживается температура около 1250°.

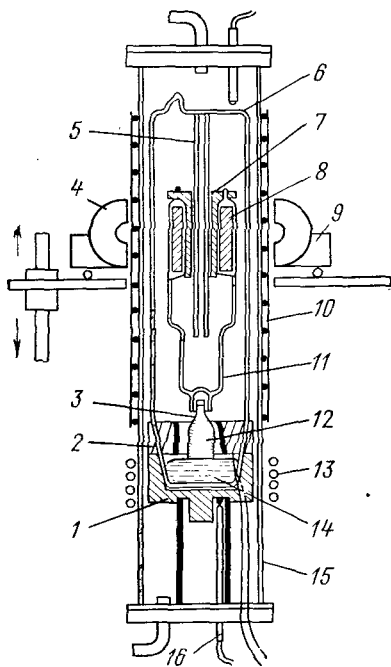


Рис. 57. Схема аппарата с магнитным приводом для выращивания монокристаллов по методу Чохральского:

- 1 — графитовый тигель; 2 — прозрачный экран; 3 — затравка; 4 — постоянный магнит; 5 — направляющая кварцевая трубка; 6 — кварцевая ампула; 7 — графитовый подшипник; 8 — сердечники из мягкого железа; 9 — механизм вращения магнитов; 10 — наружный обогрев стенок ампулы; 11 — кварцевый шток с затравкодержателем; 12 — растущий кристалл; 13 — высокочастотный индуктор; 14 — расплав; 15 — наружная кварцевая труба, заполненная инертным газом; 16 — терморпара

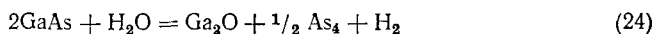
Для очистки и получения монокристаллов пользуются либо методом направленной кристаллизации в лодочке непосредственно после синтеза, как это описано выше, либо вытягиванием из расплава по Чохральскому, либо, наконец, бестигельной зонной плавкой.

Монокристаллы, обладающие заданной кристаллографической ориентацией, получают по методу вытягивания. На рис. 57 приведена схема одного из типов применяемых для этой цели установок. В ней весь процесс вытягивания происходит в запаянной кварцевой ампуле. Шток с затравкой перемещается магнитным приводом [127]. В таких установках получают наиболее высококачественные кристаллы. Но удобнее в работе и более производительны разборные установки. В приборах с «шприцевым уплотнением» шток с затравкой соединен с кварцевым поршнем, хорошо пришлифованным к внутренним стенкам камеры, в которой происходит выращивание. В другом типе разборных установок для противодействия диффузии паров мышьяка через затвор создается внешнее давление инертного газа (аргона), что сводит потери мышьяка к минимуму (2—4 г за процесс). Нужное давление паров мышьяка в этих установках поддерживается двух- или трехзонным методом.

Более простой способ получения монокристаллов — выращивание из-под слоя [130] расплавленного борного ангидрида толщиной ~10 мм. Флюс прозрачен и позволяет вести наблюдение за процессом роста. Чтобы не прорвались пары мышьяка через слой флюса, в камере поддерживается давление инертного газа ~1,5 атм. В этом случае можно использовать обычные установки для вытягивания, применяемые для получения монокристаллов германия (см. II том).

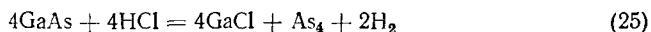
Высокочистые монокристаллы арсенида галлия получают методом бестигельной зонной плавки. Здесь также основное — уплотнение ампулы. Самый простой путь — использование запаянной ампулы. Однако для промышленных целей более удобны разборные ампулы с шприцевым уплотнением [127]. Коэффициенты распределения примесей в арсениде галлия по [131] приведены в табл. 34.

Для выращивания эпитаксиальных пленок арсенида галлия в настоящее время пользуются преимущественно реакцией переноса с помощью закиси галлия (в качестве транспортного агента используют влажный водород) либо реакцией (14). В первом случае процесс описывается суммарным уравнением



Реакция эта эндотермическая, поэтому перенос происходит от более высокой температуры (825—900°) к более низкой (725—775°).

При использовании реакции (14) водород, насыщенный парами хлорида мышьяка, пропускают над лодочкой с металлическим галлием, нагретым до 900°. После образования твердого арсенида галлия начинается его перенос в зону осаждения с температурой ~750° за счет реакций

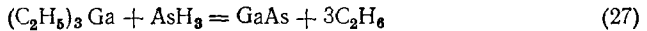


Коэффициенты распределения примесей в фосфиде, арсениде и антимониде галлия

Примесь	Коэффициенты распределения			Примесь	Коэффициенты распределения		
	в фосфиде галлия	в арсениде галлия	в антимониде галлия		в фосфиде галлия	в арсениде галлия	в антимониде галлия
Медь . . . . .	1,25	$\leq 0,002$	0,3	Кремний . . . . .	0,6	0,14	$\sim 1$
Серебро . . . . .		$\leq 0,04$		Германий . . . . .		0,01	0,2
Бериллий . . . . .		3		Олово . . . . .		0,08	0,01
Магний . . . . .		0,2		Свинец . . . . .		$1 \cdot 10^{-5}$	
Кальций . . . . .	0,26	0,002	0,02	Фосфор . . . . .	1,3	3	
Цинк . . . . .		0,42		Сурьма . . . . .		0,016	
Кадмий . . . . .		$\sim 0,1$		Висмут . . . . .		$5 \cdot 10^{-3}$	
Алюминий . . . . .		0,2		Сера . . . . .		0,30	
Индий . . . . .	0,06	0,007	10 <sup>-4</sup>	Селен . . . . .	0,06	0,30	0,4
Углерод . . . . .		0,8		Теллур . . . . .		0,059	0,4
Хром . . . . .		$5,7 \cdot 10^{-4}$		Никель . . . . .		$4 \cdot 10^{-5}$	
Марганец . . . . .		0,02		Кобальт . . . . .		$4 \cdot 10^{-4}$	$10^{-6}$
Железо . . . . .		0,0015					

Хлористый водород для реакции 25 получается при взаимодействии водорода с  $\text{AsCl}_3$ .

Эпитаксиальные пленки арсенида галлия можно получать взаимодействием триметил- или триэтилгаллия с мышьяковистым водородом в токе  $\text{H}_2$  при 650—750° [132]:



В отличие от предыдущих реакция (27) необратима и поэтому не может быть использована как транспортная для переноса арсенида галлия.

**Фосфид галлия.** При температуре плавления у фосфида галлия высокое давление диссоциации. Это сильно затрудняет его синтез — приходится использовать толстостенные кварцевые ампулы и подвергать их противодавлению инертного газа, для чего весь прибор помещают в установку высокого давления. Кварц при температуре вблизи точки плавления фосфида начинает размягчаться, поэтому контейнер (лодочка, трубка или тигель), который нагревает с помощью высокочастотного индуктора, не должен касаться стенок ампулы. В качестве материала контейнера при синтезе фосфида чаще всего используют графит, хотя это и приводит к загрязнению материала углеродом и получению мелкокристаллических слитков. Лучшие результаты получаются с нитридом бора или стеклоуглеродом [127].

Нужное давление можно резко уменьшить (на порядок и более), если вместо стехиометрического расплава использовать расплав, содержащий некоторый избыток галлия. Этот вариант синтеза можно

проводить в вышеописанных обычных установках (двухзонных или трехзонных). Отличие — более низкая температура по всем зонам, а также более медленная кристаллизация, так как выделение фосфида обедняет расплав фосфором, убыль которого должна возмещаться за счет паровой фазы. При этом процессе весь или почти весь расплав можно закристаллизовать в виде стехиометрического соединения, так как фосфид практически не дает твердых растворов с галлием. Оставшееся количество избыточного металла удаляют при последующей кристаллофизической очистке. Чтобы получить плотнокристаллические слитки, работают при  $1450^{\circ}$ , давлении паров фосфора 8 — 10 атм (температура фосфора  $500^{\circ}$ ) и скорости кристаллизации 1 см/ч.

Еще более резко можно снизить давление и температуру синтеза, если исходить из разбавленных растворов (расплав галлия, содержащий только несколько процентов фосфора). Помимо синтеза из элементов, такой расплав можно получить, барботируя фосфин через жидкий галлий при  $1100^{\circ}$  [133]. После охлаждения раствора из него выделяются отдельные кристаллы фосфида в виде пластинок. Их отделяют от избытка металла сначала фильтрованием, затем растворением в кислоте.

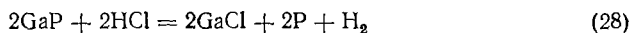
Мелкокристаллический фосфид галлия может быть превращен в поликристаллический и даже в монокристаллический слиток методом движущегося растворителя. В нижнюю часть трубки помещают монокристаллическую затравку, поверх нее — слой галлия, остальную часть трубки заполняют исходным материалом. Расплавленный галлий, нагреваемый высокочастотным индуктором, перемещают с малой скоростью в направлении питающего материала. При этом мелкозернистый фосфид растворяется в расплаве, находящемся в зоне, затем кристаллизуется на затравке [127].

Зонная плавка и выращивание монокристаллов фосфида из стехиометрических расплавов связаны с теми же трудностями, что и при синтезе, которые определяются высоким давлением диссоциации. Горизонтальная зонная плавка осуществляется только в установках высокого давления. Бестигельную зонную плавку из-за малого диаметра слитка (8 мм) можно проводить на таких же установках, как и в случае арсенида галлия. Малый внутренний диаметр ампулы ( $\sim 12$  мм) позволяет ей выдерживать давление паров фосфора 25 атм без внешнего противодействия. После 3—4 проходов зоны со скоростью 1—3 см/ч на такой установке могут быть получены прозрачные монокристаллические слитки фосфида галлия высокой чистоты. Особенно уменьшается содержание углерода, который удаляется в виде летучих соединений с фосфором и оседает на более холодных участках ампулы [127].

Монокристаллы методом Чохральского выращивают из стехиометрических расплавов в автоклавах под давлением инертного газа порядка 60 атм. Для уменьшения испарения рекомендуется покрывать расплав слоем флюса (борного ангидрида).

Для получения эпитаксиальных слоев фосфида галлия чаще всего пользуются транспортной реакцией, аналогичной реакции (24), в токе водорода с небольшим количеством паров воды (ею обычно насыщают водород при  $0^{\circ}$ ). Температура источника фосфида галлия  $1050$ —

1100°, температура подложки на 20—100 град ниже. Достигается высокая скорость роста пленок. Но полученные таким путем пленки содержат повышенное количество кислорода. Когда это недопустимо, используют другие транспортные агенты, например хлористый водород:



В этом процессе температура источника 860° и подложки 600°; концентрация хлористого водорода в смеси 2—5 объемн. % [127].

Предложено для получения пленок фосфида использовать реакцию галлийорганических соединений с фосфористым водородом, аналогичную реакции [27].

*Антимонид галлия.* Компоненты антимонида галлия не обладают высоким давлением пара, поэтому его получают, сплавляя Ga и Sb в атмосфере водорода или аргона. Для очистки от летучих примесей (цинка, кадмия и т. п.) антимонид после синтеза подвергают вакуумной термообработке при 800° и остаточном давлении  $10^{-4}$  мм рт. ст. в течение 2 ч. При этом теряется некоторое количество сурьмы за счет испарения; для компенсации при синтезе берут избыток сурьмы примерно 5% против стехиометрии.

Методы очистки антимонида галлия разработаны еще недостаточно. Мало изучено и поведение примесей при его кристаллофизической очистке. В результате зонной плавки получается материал, содержащий примеси, природу которых определить не удастся. Вследствие этого зонную плавку антимонида проводят только с целью гомогенизации образцов. Для этого достаточно 2—4 прохода зоны во встречных направлениях со скоростью менее 2 см/ч. Монокристаллы антимонида выращивают по методу Чохральского в атмосфере водорода на обычных установках. Выращивание из расплава, обогащенного сурьмой, дает монокристаллы более высокого качества. По-видимому, избыток сурьмы способствует получению более стехиометрических кристаллов, а также, возможно, изменяет коэффициент распределения примеси, который в обычном расплаве близко к единице.

Коэффициенты распределения примесей при кристаллизации антимонида галлия приведены в табл. 34. Нужно иметь в виду, что у антимонидов сильнее, чем у других соединений проявляется так называемый эффект грани. Он заключается в том, что при кристаллизации монокристалла коэффициент распределения примеси может существенно зависеть от кристаллографического направления. Чтобы учесть этот эффект, используют так называемое фасеточное отношение, равное отношению коэффициента распределения на плоскости (111) к его значению на других плоскостях:

$$R = \frac{k_{(111)}}{k_{\text{вне } (111)}} \quad (29)$$

Для примеси теллура в антимониде галлия это отношение равно 2, для селена 1,5, для мышьяка 0,5 [127].

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Шека, И. С. Чаус, Т. Т. Митюрева. Галлий. Гостехиздат УССР, Киев, 1963.
2. Н. И. Еремии. Галлий. «Металлургия», 1964.
3. Р. В. Иванова. Химия и технология галлия. «Металлургия», 1973.
4. L. Bosio. *Compt rendus Acad. Sci.*, **B270**, 1453 (1970).
5. H. Bremer, B. Bogatzki. *Z. Chemie*, **8**, 309 (1968).
6. *Metal Industry Handbook*, **18**, 1961.
7. Т. И. Лежава, А. Г. Ваграмян. Изв. АН СССР, ОХН, 435 (1964).
8. Л. Ф. Козин. Изв. АН Каз. ССР, СХ № 3, 6 (1968).
9. K. Pohl. *Naturwissenschaften*, **55**, 82 (1968).
10. С. А. Шукарев, Г. А. Семенов, И. А. Ратьковский. ЖНХ, **14**, 3 (1969).
11. C. N. Cochran, L. M. Foster. *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 144 (1962).
12. Б. В. Громов. ЖПХ, **21**, 260 (1948).
13. С. В. Геворкян, Н. А. Гурович. Изв. АН Арм. ССР, сер. хим., **13**, 405 (1960).
14. И. В. Тананаев, Н. В. Баусова. Химия редких элементов, **2**, 12 (1955).
15. В. А. Циммергакл, Г. В. Лаврова. Укр. ХЖ, **29**, 258 (1963).
16. Б. А. Бочкарев, А. И. Зазубин, Г. А. Романов, М. П. Никольская. Труды ин-та металл. и обог. АН Каз. ССР, **47**, 54 (1972).
17. С. П. Яценко, В. И. Кононенко, В. Н. Данилин, Е. П. Дружинина. Свойства галлия в водных растворах и сплавах. Труды ин-та химии УФ АН СССР. Свердловск, **12**, 1966.
18. Б. Н. Иванов-Эмин, Л. А. Ниссельсон, Л. Е. Ларионова. ЖНХ, **7**, 522 (1962).
19. Б. Н. Иванов-Эмин, Л. А. Ниссельсон, Н. И. Гвоздева. ЖНХ, **7**, 1150 (1962).
20. С. В. Геворкян, Д. Г. Асланян, С. Т. Костаян. Арм. ХЖ, **25**, 113 (1972).
21. Е. М. Нанобашвили, Р. В. Гамкрелидзе, С. Ш. Пхалнашвили, М. М. Деметрашвили. Сообщ. АН Груз. ССР, **63** 601 (1971).
22. С. А. Панах-Заде. В сб. «Материалы II межотраслевого совещания по методам получения и анализа ферритных материалов». 1968, с. 278.
23. С. П. Яценко. ЖНХ, **6**, 1922 (1961).
24. R. Reiphaap, A. Taupfer. *Z. Naturforsch.*, **20B**, 71 (1965).
25. И. В. Тананаев, Н. К. Большакова, Т. И. Казакова. В сб. «Редкие щелочные элементы». «Наука», Новосибирск, 1967, с. 118.
26. И. В. Тананаев, Н. К. Большакова, Т. И. Казакова. ЖНХ, **10**, 278 (1965).
27. И. В. Тананаев, В. В. Муханцева, Н. К. Большакова, В. И. Козлова. ЖНХ, **12**, 2998 (1967).
28. М. В. Мохосоев. Химия редких элементов. Ч. I. Молибдаты и вольфраматы. Изд. Донецкого ун-та, Донецк, 1971.
29. В. П. Клевцов. Кристаллография, **15**, 797 (1970).
30. G. Le Flem, R. Salton, P. Nagelschiller. *Compt rend. Acad. Sci.*, **C 268**, 1431 (1969).
31. Б. Н. Иванов-Эмин, В. Мельядо Кампос, Б. Е. Зайцев, А. И. Ежов. ЖНХ, **14**, 2332 (1969).
32. И. В. Тананаев, Н. Н. Чудинова. ЖНХ, **9**, 244 (1964).
33. И. В. Тананаев, Н. Н. Чудинова. ЖНХ, **7**, 2285 (1962).
34. И. В. Тананаев, Н. Н. Чудинова. ЖНХ, **10**, 780 (1965).
35. Н. Н. Чудинова, И. В. Тананаев. Изв. АН СССР, НМ, **2**, 1235 (1966).
36. И. А. Шека, Л. П. Барчук. ЖНХ, **16**, 2961 (1971).
37. И. В. Тананаев, А. В. Лавров, Н. Н. Чудинова. В сб.

- «Химия и технология конденсированных фосфатов». «Наука», Алма-Ата, 1970, с. 158.
38. E. Eipеске. Die Chemie, 55, 40 (1942).
  39. M. Ronis. Compt rend. Acad. Sci., C 270, 1113 (1970).
  40. С. П. Яценко, Н. В. Деменев. ЖНХ, 4, 1437 (1959).
  41. Т. В. Пермякова, И. С. Лилеев. ЖНХ, 5, 999 (1960).
  42. Н. А. Томилов, А. С. Бергер, И. А. Ворсина, И. А. Порошина, А. Г. Меркулов. Изв. СО АН СССР, № 4, сер. хим., вып. 2, 87 (1970).
  43. Г. Г. Бабабян, С. В. Геворкян, Д. Г. Асланян, С. Т. Костанян, Л. А. Хачатрян. ЖНХ, 14, 3092 (1969).
  44. М. А. Пионтковская, Г. С. Шамяко, И. Е. Неймарк. Изв. АН СССР, НМ, 6, 1151 (1970).
  45. P. Neogi, S. K. Nandi. J. Indian Chem., Soc., 13, 399 (1936).
  46. З. С. Медведева. Халькогениды элементов IIIВ подгруппы периодической системы. «Наука», 1968.
  47. П. Г. Рустамов. Халькогениды галлия. Изд. АН Азерб. ССР, Баку, 1967.
  48. Е. М. Нанобашвили, Е. Г. Давиташвили, М. Я. Георгобияни. Труды ин-та химии АН Азерб. ССР, 17, 38 (1959).
  49. I. J. Kashkooli, Z. A. Mupig. High Temp. Sci., 4, 82 (1972).
  50. Б. Н. Иванов-Эмин, Я. И. Рабовик. ЖОХ, 17, 1247 (1947).
  51. Е. М. Нанобашвили, Е. С. Вачнадзе, Н. В. Путкарадзе, Л. А. Горджоладзе, Л. Г. Морчиладзе. Сернистые соединения цинда, германия, галлия, олова и сурьмы. «Мецниереба», Тбилиси, 1971.
  52. P. Breteque. Gallium. Bull. inform. Marseille. 10 (1971).
  53. И. В. Тананаев, Т. Б. Воротилина. Изв. АН СССР, НМ, 5, 752 (1969).
  54. И. В. Тананаев, Н. В. Баусова. Химия редких элементов, 2, 21 (1955).
  55. J. Chassaing. Rev. chim. miner. 5, 1115 (1968).
  56. П. И. Федоров, П. П. Федоров. ЖНХ, 19, 215 (1974).
  57. В. Н. Кулюкин, Е. С. Петров. Изв. СО АН СССР, № 4, сер. хим., вып. 2, 43 (1970).
  58. В. Н. Кулюкин, Е. С. Петров. Изв. СО АН СССР № 12, сер. хим., вып. 5, 52 (1969).
  59. S. J. Patel, D. G. Tuck. Canad. J. Chem., 47, 229 (1969).
  60. Л. М. Михеева, Л. Н. Комиссарова, Г. И. Елфимова. ЖНХ, 15, 3215 (1970).
  61. Н. Б. Михеев, Л. М. Михеева, Л. Н. Ауэрман, И. А. Румер, А. И. Тарасова. Радиохимия, 13, 472 (1971).
  62. И. В. Тананаев, Г. Б. Сейфер, Ю. Я. Харитонов, В. Г. Кузнецов, А. П. Корольков. Химия ферроцианидов. «Наука», 1971.
  63. Г. В. Самсонов. Нитриды. «Наукова думка», Киев, 1969.
  64. T. L. Chu. J. Electrochem. Soc., 118, 1200 (1971).
  65. М. Д. Лютая, И. Г. Черныш, О. А. Френкель. Порошковая металлургия, № 6, 86 (1970).
  66. Л. И. Марина, А. Я. Нашельский. Форсфид галлия. Изд. Ин-та «Цветметинформация», М., 1965.
  67. Я. А. Угай. Введение в химию полупроводников. «Высшая школа», 1975.
  68. К. Маккей. Водородные соединения металлов. «Мир», 1968.
  69. P. Claudy, J. Bouix. Bull. Soc. chim. France, 1302 (1970).
  70. A. Chretien, P. Lavenant. Compt rend. Acad. Sci., 252, 134 (1961).
  71. С. П. Яценко. Изв. АН СССР, НМ, 3, 1393 (1967).
  72. С. П. Яценко, Ю. А. Аникин. Изв. АН СССР. Металлы, № 4, 162 (1970).
  73. С. П. Яценко, Ю. А. Аникин. Физ.-хим. механ. материалов, 6, 57 (1970).

74. С. П. Яценко, Ю. А. Аникин, Э. Н. Диева, В. М. Лопаткин. ЖФХ, **45**, 2098 (1971).
75. А. М. Дымов, А. П. Савостин. Аналитическая химия галлия. «Наука», 1968.
76. P. Breteque. Gallium. *bull. inform. Bibl. Marseille*, **7**, 1968.
77. N. N. Greenwood, T. S. Srivastava, B. P. Straughan. *J. Chem. Soc., A*, 699 (1966).
78. К. А. Большаков, Ю. Г. Еремин, В. А. Бардин. Изв. АН СССР. ОХН, **945** (1961).
79. А. Н. Несмеянов, Р. А. Соколик. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. «Наука», 1964.
80. Б. И. Коган, О. В. Вершковская, И. М. Славиковская. Галлий, «Наука», 1973.
81. P. Breteque. *Chimie e. industrie*, **97**, 995 (1967).
82. *Metals Week*, **44**, № 32, 4 (1973).
83. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. «Наука», Т. I, 1964; т. II, 1964, т. III, 1966.
84. А. Борисенко. Геохимия галлия, МГУ, 1971.
85. С. П. Яценко, Н. В. Деменев. ЖНХ, **5**, 1618 (1960).
86. С. П. Яценко, Н. В. Деменев. ЖНХ, **5**, 1626 (1960).
87. К. Бильфельдт, М. Ласпейрес. Проблемы современной металлургии, № 5, 97 (1959).
88. А. И. Окунев. Поведение некоторых редких и рассеянных элементов в процессах металлургической переработки медных руд и концентратов. Изд. ЦИИЦветмета, 1960.
89. А. М. Окопишиков. Поведение рассеянных элементов в производстве цинка и свинца, изд. Центр. ин-та научн.-техн. информации Каз. ССР, 1958.
90. К. А. Большаков, Г. В. Серяков. ЖПХ, **34**, 1021 (1961).
91. Л. А. Зекель, М. П. Носовский, А. М. Резник, М. Я. Шпирт, Л. Д. Юрченко. Цветные металлы, № 5, 47 (1972).
92. Б. Н. Ласкорин, А. И. Южин. Цветные металлы, № 11, 44 (1961).
93. С. П. Яценко. ЖНХ, **5**, 1882 (1960).
94. А. И. Зазубин, Е. Л. Шалавина, Г. А. Романов, Г. А. Иванова. Труды ин-та металл. и обог. АН Каз. ССР, **36**, 38 (1969).
95. В. Н. Шамов, А. И. Журин. Изв. вузов. Цветная металлургия, № 2, 72 (1965).
96. K.-H. Reispert. *Freiberger Forschungsh.*, **B**, **103**, 159 (1965).
97. Т. Д. Гусарова, Е. Л. Шалавина, В. Д. Пономарев, В. Т. Власьева. Труды ин-та металл. и обог. АН Каз. ССР, **17**, 7 (1966).
98. П. А. Резник, З. В. Миронова. Цветные металлы, № 12, 60 (1940).
99. L. K. Hudson. *J. Metals*, **17**, 948 (1965).
100. P. Breteque. *Compt rend. Acad. Sci.*, **243**, 958 (1956).
101. M. F. Landi. *Alluminio* **28**, 219 (1959).
102. J. Somosi, Z. Toth. *Metallurgie self. Metalle und Spurenmetalle*. Leipzig, 1964, S. 27.
103. K. Solimar, J. Somosi, E. Parr. *Bergakademie*, **14**, 159 (1962).
104. С. П. Яценко, Н. В. Деменев, Г. М. Рубиштейн, Е. П. Дружинина, Н. Ф. Ильасова. Труды ин-та химии УФ АН СССР, **7**, 137 (1962).
105. S. Sundarajan, T. R. Vhat. *J. Less-Common Metals*, **11**, 360 (1966).
106. R. Rafaeloff, E. Yellin. *J. Less-Common Metals*, **19**, 63 (1969).
107. В. Н. Лекси, А. Г. Токарева. Экономика комплексного использования полиметаллического сырья. «Металлургия», 1968.
108. С. П. Яценко. Труды ин-та химии УФ АН СССР, **7**, 147 (1963).
109. E. Parr, K. Solimar. *Acta chim. Acad. scient. hung.*, **24**, 451 (1960).
110. С. П. Яценко, Э. Н. Диева, Б. Н. Загребин. Изв. АН СССР. Металлы, № 3, 97 (1972).
111. O. Klug. *Neue Hütte*, **13**, 722 (1968).
112. Э. Папп, К. Шоймар. Изв. вузов. Цветная металлургия, № 5, 108 (1963).



113. P. Breteque. Mem. Scient. Rev. metallurgie, **67**, 57 (1970).
114. Н. П. Сажин, Н. А. Касаткина, П. А. Резник, Т. И. Дарвойд, З. М. Никитина, В. И. Бибилова, С. В. Постникова. Труды Гиредмета, **1**, 267 (1959).
115. Л. А. Ниссельсон, Н. Н. Алексеева, Р. В. Иванова. Изв. АН СССР. Металлы, № 3, 40 (1965).
116. N. Goldsmith, A. Mauger, L. Vieland, J. Less-Common Metals, **4**, 564 (1962).
117. В. Керн. В сб. «Зонная плавка». «Металлургия», 1966, с. 317.
118. Г. Г. Девятых, Н. Х. Аглиулов, В. В. Лучинкин, И. А. Фещенко, М. В. Зуева, И. А. Зеляев, Л. Г. Николаева. В сб. «Методы получения и анализа веществ особой чистоты». «Наука», 1970, с. 51.
119. W. Gebaueg, Пат. ФРГ 1013075 (1958).
120. С. А. Высоцкий, Л. А. Фирсанова, Л. А. Осипова. Изв. АН СССР. Металлы, № 1, 52 (1971).
121. S. Leibenzeder. Пат. ФРГ 1141461 (1963).
122. H. Merkel. J. Less-Common Metals, **1**, 390 (1959).
123. H. G. Plust. Пат. ФРГ 1022012 (1958).
124. H. G. Plust. Пат. США 2898278 (1959).
125. E. Parr, S. Zsindely. Neue Hütte, **13**, 161 (1968).
126. Р. В. Иванова, О. Н. Калашник, Л. А. Ниссельсон. Электр. техника, сер. 14, материалы, № 2, 108 (1970).
127. Металлургия и технология полупроводниковых материалов. Под ред. Б. А. Сахарова. «Металлургия», 1972.
128. О. Фольберт. В сб. «Новые полупроводниковые материалы», Металлургия, 1964, с. 3.
129. Г. Шефер. Химические транспортные реакции. «Мир», 1964.
130. С. Д. Басс, П. Е. Оливер. В сб. «Арсенид галлия». «Советское радио», 1972, с. 52.
131. Р. К. Уиллардсон, В. П. Олред. В сб. «Арсенид галлия», «Советское радио», 1972, с. 60.
132. H. M. Manasevit, W. I. Simpson. J. Electrochem. Soc., **116**, 1725 (1969).
133. Г. В. Самсонов, Т. М. Ярмола. Изв. АН СССР, НМ, **6**, 1864 (1970).

Электронные конфигурации индия и таллия приведены в табл. 26, а их основные физико-химические параметры — в табл. 27. Химически In и Tl сильно отличаются друг от друга. Индий напоминает рассмотренный в предыдущей главе галлий, отличаясь несколько большей устойчивостью одновалентного состояния (тем не менее кислородсодержащие соли In(I) неизвестны). Для таллия основное состояние одновалентное. Соединения Tl(I) по свойствам напоминают соединения, с одной стороны, щелочных металлов, с другой, серебра и свинца. Таллий (III) близок к индию (III), но соединения этого ряда для таллия часто неустойчивы, а некоторые из них вообще получить не удастся. Если отвлечься от восстановительных свойств, то те соединения индия (I), которые удастся получить, весьма напоминают по остальным свойствам соединения таллия (I). Для таллия весьма характерно образование смешанных солей, включающих Tl(I) и Tl(III). Для индия соединения такого рода известны лишь в галогенидах и некоторых близких к ним соединениях. В отличие от галлия индий и таллий с геохимической точки зрения проявляют преимущественно халькофильный характер и извлекаются главным образом из руд тяжелых цветных металлов.

## ХИМИЯ ИНДИЯ

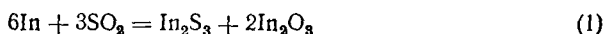
Индий открыт в 1863 г. Ф. Райхом и Т. Рихтером при спектроскопическом исследовании на содержание таллия цинковой руды из Фрейберга. Наряду с зеленой линией таллия они обнаружили ярко-голубую линию нового элемента. Название «индий» было дано по окраске этой линии спектра. До открытия периодического закона индий вследствие того, что он встречается в цинковых рудах, считали аналогом цинка и приписывали ему валентность II. Д. И. Менделеев при создании периодической системы исправил валентность и, соответственно, атомную массу индия и указал, что он — аналог алюминия.

**Физические и химические свойства.** Индий, точнее основной изотоп  $^{115}\text{In}$ , составляющий 95,7% природного индия, обладает слабой радиоактивностью. Он испускает  $\beta$ -лучи с периодом полураспада  $6 \cdot 10^{14}$  лет. Второй изотоп  $^{113}\text{In}$  стабилен.

Металлический индий чаще всего получают цементацией из водных растворов на цинковых или алюминиевых листах с последующей пере-

плавкой полученной губки под слоем щелочи либо путем электролиза водных растворов. Это блестящий белый металл; температура плавления 156,2°, температура кипения 2020°. Обращает на себя внимание его очень малая твердость и высокая пластичность: он в несколько раз мягче свинца.

Индий устойчив и не тускнеет на воздухе. Выше 800° горит фиолетово-синим пламенем, образуя окись. В воде в присутствии воздуха медленно корродирует. Растворяется в серной и соляной кислотах и более быстро в азотной. В плавиковой кислоте медленно растворяется только при нагревании. Органические кислоты, как уксусная, щавелевая и лимонная, также растворяют его [4]. С хлором и бромом реагирует при комнатной температуре, с иодом — при нагревании; с азотом и водородом не взаимодействует. В атмосфере SO<sub>2</sub> при 750—1000° превращается в смесь окиси и сульфида:



При 650—750° в получающейся смеси присутствует также сульфат индия [2].

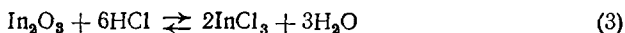
В водных растворах, как правило, приходится иметь дело только с соединениями In(III); соединения In(I) в водных растворах неустойчивы, быстро разрушаются в результате либо окисления, либо диспропорционирования:



Измеримые количества ионов In<sup>+</sup> в растворах наблюдаются в случае взаимодействия раствора соли индия с металлическим индием, электролитического восстановления или анодного растворения индия [5] в инертной атмосфере. Уменьшение кислотности раствора и повышение температуры увеличивает концентрацию In<sup>+</sup>, которая может достигать 10<sup>-4</sup>—10<sup>-2</sup>, г-ион/л [6].

Нормальный потенциал индия — 0,34 В. Отсюда следует, что индий может цементироваться из растворов активными металлами, например цинком, алюминием, причем выделяется индий после меди и перед кадмием. Этим обстоятельством пользуются в технологии индия.

**Соединения с кислородом.** Окись In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получают, прокаливая гидроксид галлия или его нитрат. Она светло-желтая, приобретает при нагревании коричневую окраску. Кристаллизуется в кубической решетке типа Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Плотность 7,1 г/см<sup>3</sup>. Легко растворяется в кислотах, если не была подвергнута сильному и продолжительному прокаливанию. Прокаленная окись индия на холоду реагирует с кислотами очень медленно, но хорошо растворяется в разбавленных кислотах при нагревании. Щелочи на нее не действуют. Теплота образования 221 ккал/моль. При 700—800° восстанавливается водородом или углеродом до металла. Плавится при 1910°. Нелетуча. При нагревании выше 1200° частично диссоциирует, образуя низший окисел [2]. Монокристаллы окиси индия в виде прозрачных зеленоватых кубиков или октаэдров получают путем транспортной реакции [7]:

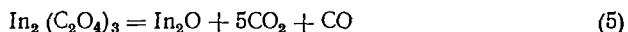


Для этой же цели предложено использовать гидротермальный синтез из щелочных растворов [8].

**И н и з ш и е о к и с л ы.** Закись индия  $\text{In}_2\text{O}$  сравнительно легко летуча и устойчива в парах. Получается как продукт диссоциации  $\text{In}_2\text{O}_3$  в вакууме, а также при нагревании смеси окиси с металлическим индием [9]. Ее образованием объясняется возгонка индия в токе смеси  $(\text{CO} + \text{CO}_2)$  [10]. При конденсации паров  $\text{In}_2\text{O}$ , как правило, образуется тонкодисперсная смесь окиси с индием [11]. Твердую аморфную  $\text{In}_2\text{O}$  можно получить, нагревая металл в атмосфере  $\text{CO}_2$  при пониженном давлении



или термическим разложением оксалата индия при  $340^\circ$  [12]



$\text{In}_2\text{O}$  — черное вещество, плотность  $6,3 \text{ г/см}^3$ , легко окисляется на воздухе. С холодной водой не реагирует, в кислотах, в частности в соляной, растворяется, вытесняя водород.

Моноксид индия  $\text{InO}$ , по-видимому, образуется при термическом разложении окиси индия [2]. Однако о ее свойствах почти ничего не известно и ее существование в конденсированном состоянии подвергается сомнению.

**Г и д р о о к и с ь  $\text{In}(\text{OH})_3$**  получается в виде белого студенистого осадка действием щелочей или аммиака на растворы солей  $\text{In}(\text{III})$ . Первоначально в осадок выпадают основные соли различного состава, которые затем переходят в гидроокись. Для получения чистой гидроокиси без примеси основных солей рекомендуется осажждать аммиаком из раствора  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ , подкисленного уксусной кислотой [13]. Из разбавленных растворов гидроокись индия начинает осаждаться при  $\text{pH} \sim 3,5$  (см. рис. 39). Повышение температуры снижает  $\text{pH}$  начала осаждения. Произведение растворимости гидроокиси  $1,41 \cdot 10^{-33}$ .

Первоначально аморфные осадки  $\text{In}(\text{OH})_3$  быстро стареют и становятся кристаллическими без изменения состава. Высушивание осадков при температуре до  $150^\circ$  приводит к потере только адсорбированной воды [14]. Гидроокись образует кубические кристаллы, плотность  $4,33 \text{ г/см}^3$  [15]. Полностью теряется вода (без образования промежуточных соединений) при  $200\text{—}350^\circ$  [14]. Гидротермальным путем можно получить кристаллическую гидроокись состава  $\text{InOOH}$ .

Свежеосажденная гидроокись индия легко растворяется в разбавленных минеральных, а также в уксусной, муравьиной и винной кислотах. Разбавленные растворы щелочей, а также аммиак на гидроокись индия практически не действуют.

**Индаты.** Концентрированные растворы щелочей (выше  $\sim 20\%$ ) растворяют гидроокись индия — образуются индаты. Из щелочных растворов с концентрацией порядка  $15 \text{ н.}$  были выделены кристаллические гидроксоиндаты натрия и калия состава  $M[\text{In}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При меньших концентрациях щелочи растворы индатов неустойчивы. Через некоторое время после приготовления, особенно при нагревании, они начинают распадаться, выделяя часть растворенной гидроокиси

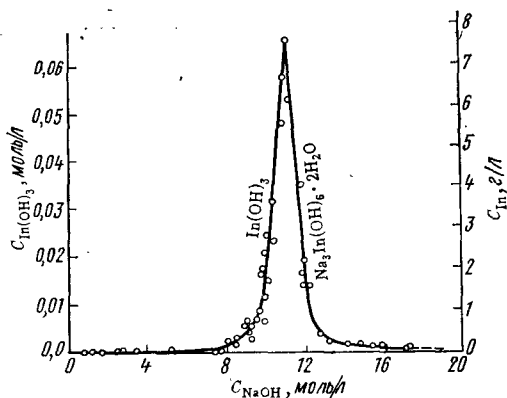


Рис. 58. Растворимость  $\text{In}(\text{OH})_3$  в растворе едкого натра при  $25^\circ$  [17]

Сухим путем (например, нагреванием смеси окиси индия с соответствующими карбонатами или окислами) могут быть получены индаты различных металлов. Это не растворимые в воде, но разлагаемые кислотами соединения. Индаты щелочных металлов водой гидролизуются. Наиболее распространенный тип индатов — метаиндаты  $\text{Me}^{\text{I}}\text{InO}_2$  и  $\text{Me}^{\text{I}}(\text{InO}_2)_2$ . Большинство таких соединений, содержащих  $\text{Me}(\text{II})$ , кристаллизуются по типу шпинели. Для цинка и меди, кроме того, были получены соединения  $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{In}_2\text{O}_5$ , которые можно назвать пироиндатами [18]. Существуют также ортоиндаты, например  $\text{Li}_3\text{InO}_3$  [19] и соединения  $\text{Me}^{\text{III}}\text{InO}_3$  с редкоземельными элементами, хромом, железом и т. п. Некоторые из них кристаллизуются по типу корунда или перовскита [20].

**Соли кислородсодержащих кислот. Сульфаты.** Сульфат индия кристаллизуется из водных растворов при комнатной температуре в виде гидрата  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Растворимость в воде при  $20^\circ$  54% (в расчете на безводную соль). С повышением температуры растворимость увеличивается незначительно. Водные растворы его сильно гидролизуются. Безводный сульфат, получающийся нагреванием кристаллогидратов до  $\sim 200^\circ$ , как видно на рис. 42, термически более стоек, чем сульфаты алюминия, галлия и железа. При термическом разложении  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  основные соли не образуются.

В присутствии избытка сульфат-иона индий (III) образует комплексные анионы  $[\text{In}(\text{SO}_4)_2]^-$  и  $[\text{In}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ ; отвечающие этим анионам комплексные кислоты (кислые сульфаты индия) выделяются из раствора (рис. 59) в присутствии избытка серной кислоты [21]. Известны и соли этих кислот со щелочными металлами, например  $\text{KIn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а также аммониевые соли  $(\text{NH}_4)_3\text{In}(\text{SO}_4)_3$ . В то же время известны метастабильные индиевые квасцы обычного состава, образуемые

индия. В таких растворах до распада находятся полимерные ионы. Чем меньше концентрация щелочи и больше концентрация индия, тем больше степень полимеризации [16]. После распада этих растворов в них находятся только простые ионы  $\text{In}(\text{OH})_4^-$ . Скорость распада растворов индатов также зависит от концентрации. Чем больше индия находится в растворе и чем меньше концентрация щелочи, тем быстрее идет распад. Диаграмму состояния системы гидроокись индия — едкий натр — вода см. на рис. 58 [17].

с сульфатами аммония, рубидия и цезия [22]. Все эти сульфатные комплексы индия сравнительно малоустойчивы и в растворе значительно диссоциируют, образуя исходные ионы.

При действии спирта на водные растворы сульфата индия выпадает мелкокристаллический осадок основного сульфата  $\text{In}(\text{OH})\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  [23]. Он очень мало растворим в воде. Основные сульфаты различного состава образуются также при действии щелочи (в недостаточном

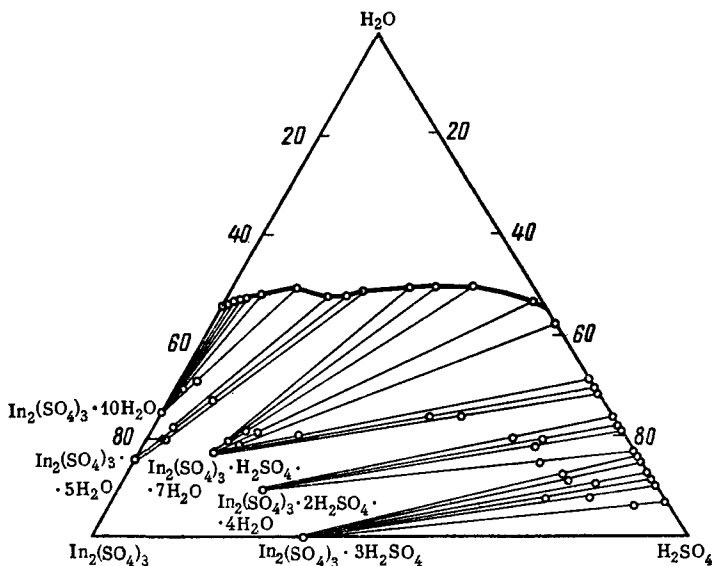


Рис. 59. Система  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ$  (вес. %)

количестве) на растворы сульфата индия. Если к раствору сульфата индия добавить избыток сульфата натрия или калия, то кристаллизуются основные двойные сульфаты, например  $\text{Na}_2\text{In}(\text{OH})(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [24].

**Сульфиты.** Нормальный сульфит индия не получен. При кипячении растворов солей индия с избытком гидросульфита натрия выпадает белый мелкокристаллический осадок основного сульфита  $\text{In}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{In}(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Эта соль не растворяется в воде, легко разлагается кислотами. Осаждение в виде сульфита применяется для отделения индия от железа [1].

**Хроматы.** Нормальный хромат индия не получен. Если действовать на раствор соли индия хроматом калия, то выпадает желтый осадок основного хромата  $\text{In}_7(\text{OH})_{19}\text{CrO}_4$  [25]. От действия дихромата калия осадок не образуется. В системе окись индия — хромовый ангидрид — вода образуются основные хроматы  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $5\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  [26].

**Молибдаты.** Молибдат индия  $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$  получен спеканием  $\text{In}_2\text{O}_3$  с  $\text{MoO}_3$  [27]. Из растворов солей индия под действием нейтрального раствора молибдата натрия при  $\text{pH} \sim 3$  осаждается  $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [28]. С молибдатами щелочных металлов молибдат индия образует двойные молибдаты типов  $\text{NaIn}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_5\text{In}(\text{MoO}_4)_4$ . Их можно получать, спекая смесь, содержащую окись индия, молибденовый ангидрид и карбонат щелочного металла [29].

**Вольфраматы.** В системе окись индия — вольфрамовый ангидрид обнаружены два соединения [27]: вольфрамат индия  $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$  и соединение  $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ , структура которого аналогична структуре окисла празеодима  $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$ . Если действовать раствором вольфрамата натрия ( $\text{pH} 9,5$ ) на раствор соли индия, то вольфрамат индия выпадает в осадок в виде аморфного кристаллогидрата  $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [28]. С вольфраматами щелочных металлов вольфрамат индия, аналогично молибдату, образует соединения тех же типов [30]. Соединения первого типа, в особенности  $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$ , со структурой, подобной структуре вольфрамита [31], в последнее время привлекают внимание исследователей в связи со своими электрическими и магнитными свойствами.

**Нитраты.** Нитрат индия получают, растворяя индий или его гидроокись в азотной кислоте с последующим упариванием. Кристаллизуется в виде гидрата с 4,5 молекулами воды. Кристаллы — столбчатые или игольчатые, расплывающиеся на воздухе. Хорошо растворяется в воде и спирте. Плавится в кристаллизационной воде при  $74^\circ$ ; при  $100\text{--}160^\circ$  разлагается, образуя основной нитрат, который при  $230\text{--}250^\circ$  переходит в окись индия. Основные нитраты получают также при длительном упаривании водного раствора или при действии эфира на спиртовой раствор соли [32]. Получены двойные нитраты индия со щелочными металлами и аммонием типа  $\text{Me}_2[\text{In}(\text{NO}_3)_5]$  [1].

**Фосфаты.** Ортофосфат индия осаждается из слабокислых растворов ( $\text{pH} 1,7\text{--}3,2$ ) в виде кристаллогидрата  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Из менее кислых растворов выпадают осадки нерастворимых гидроксифосфатов переменного состава [33]. Под действием избытка фосфорной кислоты на ортофосфат образуются сравнительно хорошо растворимые кислые фосфаты  $\text{InPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [34]. Синтезированы двойные кислые фосфаты индия со щелочными металлами состава  $\text{MeIn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , которые при нагревании переходят в двойные пиррофосфаты  $\text{MeInP}_2\text{O}_7$  [35]. Если действовать пиррофосфатом щелочного металла на раствор соли индия в стехиометрическом соотношении, то образуются в зависимости от  $\text{pH}$  либо кислые пиррофосфаты, либо ( $\text{pH} > 2,5$ ) средняя соль  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , обладающая очень малой растворимостью (произведение растворимости  $3,35 \cdot 10^{-63}$ ) [36]. В избытке пиррофосфата щелочного металла образуются двойные пиррофосфаты  $\text{MeInP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , растворяющиеся в избытке осадителя. Из этих растворов после длительного стояния выделяются двойные пиррофосфаты другого состава —  $\text{Me}_5\text{In}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [37]. Соответствующие двойным пиррофосфатам комплексы были обнаружены и в растворах [38].

Триполифосфаты щелочных металлов осаждают из растворов солей индия основную соль  $\text{In}_2\text{OHP}_3\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , которая затем превращается в смешанные соли  $\text{MeIn}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , растворимые в избытке осадителя [39].

**А р с е н а т и а р с е н и т.** Ортоарсенат  $\text{InAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  выпадает в осадок при pH 2,2 [40]. С ионами  $\text{AsO}_3^{3-}$  [41] индий (III) в растворе, по-видимому, образует малодиссоциированный арсенит  $\text{InAsO}_3$ .

**К а р б о н а т ы.** Карбонаты щелочных металлов, а также гидрокарбонат натрия, будучи добавлены в растворы солей индия, дают студенистые белые осадки, являющиеся, по-видимому, смесью основного карбоната с гидроокисью индия. Избыток карбоната аммония растворяет такой осадок, но при кипячении раствора индий опять осаждается. В таких растворах индий находится в виде анионного комплекса [42].

**С и л и к а т ы.** При взаимодействии раствора соли индия с метасиликатом натрия в осадок выпадают в зависимости от соотношения реагентов водные силикаты индия с отношением  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ , равным 2, 3 и 4 [43]. Сухим путем получен двойной силикат натрия-индия  $\text{NaIn}(\text{SiO}_3)_2$  [44].

**Соли органических кислот.** Формиат и ацетат индия можно получить, растворяя гидроокись индия в соответствующей концентрированной кислоте. Обе соли хорошо растворяются в воде. Ацетат индия очень нестоек и при незначительном нагревании разлагается, образуя основной ацетат. Формиат и ацетат натрия осаждают индий (III) при кипячении из нейтральных растворов в виде основной соли [3]. Для индия вообще характерно образование основных солей органических кислот типа  $\text{In}(\text{OH})(\text{RCOO})_2$ , которые часто имеют комплексный характер [1]. С анионами органических кислот индий образует комплексные анионы [45]. Формиатные и ацетатные комплексы устойчивы только в кислых растворах; в щелочных они разлагаются, выделяя гидроокись индия. Гликолятные, тартратные, цитратные и малатные комплексы более устойчивы: из таких растворов щелочи гидроокись индия не осаждают [3].

При действии щавелевой кислоты на раствор соли индия осаждается оксалат индия  $\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Оксалаты щелочных металлов и аммония сначала выделяют осадок нормального или (в зависимости от кислотности раствора) основного оксалата  $\text{In}(\text{OH})\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , который затем переходит в комплексные двойные оксалаты типа  $\text{K}[\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , растворимые в избытке осадителя [46]. Оксалатные комплексы индия менее устойчивы по сравнению с галлиевыми [47].

**Галогениды.** Некоторые свойства галогенидов представлены в табл. 35. При нагревании на воздухе тригалогениды окисляются; в качестве промежуточных продуктов образуются оксигалогениды  $\text{InOHal}$ .

Растворимость тригалогенидов индия в воде и во многих органических растворителях возрастает от фторида к иодиду. Иодид индия растворим даже в ряде неполярных жидкостей. В водных растворах галогенидов обнаруживаются преимущественно комплексные ионы; устойчивость комплексов при переходе от фторида к иодиду возрас-



тает [3]. Индиевые галогенидные комплексы менее устойчивы по сравнению с галлиевыми.

Тригалогениды индия образуют галогеноиндаты в основном только с галогенидами щелочных металлов. Наиболее часто встречаются гексагалогеноиндаты  $\text{Me}_3\text{InHal}_6$ . Они обладают наиболее высокой температурой плавления; из водных растворов большей частью кристаллизуются в безводном состоянии. Почти так же часто встречаются тетрагалогеноиндаты  $\text{MeInHal}_4$ , которые из водных растворов кристаллизуются с двумя молекулами воды, т. е. координационное число 6 и здесь сохраняется. В безводном состоянии у них возможно двоякое строение — либо с координационным числом 4, либо с координационным числом 6 и образованием полимерных слоев из октаэдров [48]. Интересно, что безводные тетрахлороиндаты обнаруживаются также в расплаве [49] и даже в паровой фазе [50], хотя плавятся (или разлагаются по перитектической реакции, как  $\text{CsInCl}_4$ ) при температуре более низкой, чем остальные комплексы.

Таблица 35

Некоторые свойства галогенидов индия

Формула	Т. пл., °С	Т. кип. (или возг.), °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Цвет
$\text{InF}_3$	1172	1377	4,51	Белый
$\text{InF}_2$	717	1278	6,1	»
$\text{InCl}_3$	586	546	3,46	»
$\text{InCl}_2$	239 (инк.)	655	3,65	»
$\text{In}_4\text{Cl}_7$	258 (инк.)	710	3,80	»
$\text{In}_2\text{Cl}_3$	325	640	3,87	Светло-желтый
$\text{In}_3\text{Cl}_4$	265 (инк.)	655	3,95	Зеленовато-желтый
$\text{InCl}$	224	656	4,18	Желтый
$\text{InBr}_3$	420	371	4,77	Белый
$\text{InBr}_2$	197	633	4,22	Желтоватый
$\text{In}_4\text{Br}_7$	199 (инк.)			Желтый
$\text{In}_5\text{Br}_7$	235			Оранжевый
$\text{InBr}$	285	687	4,96	Ярко-красный
$\text{InI}_3$	210	447	4,72	Желтый
$\text{InI}_2$	225	727	4,71	»
$\text{InI}$	365	743	5,32	Темно-красный

Реже встречаются комплексы промежуточного состава — пентагалогеносоли типа  $\text{Me}_2\text{InHal}_5$ , а также близкие к ним по составу соединения — аналоги хиолита  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ . Пентагалогеносоли из водных растворов кристаллизуются с одной молекулой воды, так что координационное число 6 и в этом случае, по-видимому, сохраняется [51]. Координационное число 5, вообще говоря, маловероятно для индия, и безводные пентагалогеноиндаты построены, скорее всего, подобно пентафтороалюминатам, из октаэдров  $\text{InHal}_6$ , соединенных вершинами в бесконечные цепи. На образовании галогенидных комплексов осно-

ваны ценные аналитические и технологические методы отделения индия от других элементов [3].

Моногалогениды индия, кроме фторида, устойчивы как в конденсированном состоянии, так и в парах. Все они — сильные восстановители. Не восстанавливаются ими только галогениды щелочных, щелочноземельных, редкоземельных металлов, а из металлов, являющихся обычными спутниками индия, — галогениды цинка, кадмия, свинца, алюминия, марганца и таллия. Если отвлечься от их восстановительных свойств, моногалогениды индия ведут себя подобно галогенидам щелочных металлов и таллия (I), образуя аналогичные им двойные галогениды.

**Ф т о р и д ы.** Кристаллогидрат фторида индия  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  можно получить, растворив окись или гидроокись индия в плавиковой кислоте, затем упарив раствор. Это белое кристаллическое вещество, мало растворимое в воде (5,8% при 25°). Хорошо растворяется в азотной кислоте, хуже в соляной, еще слабее в серной [52]. При нагревании тригидрат фторида индия разлагается, образуя сначала  $\text{InOHF}_2$ , а затем  $\text{InOF}$ . При добавлении  $\text{NaF}$  к раствору фторида индия выпадает белый осадок  $\text{Na}_3\text{InF}_6$ .

Безводный фторид индия можно получить, термически разлагая фтороиндидат аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$  в токе фтора или аргона. Он практически не растворяется в воде, но разлагается кислотами. При нагревании в токе водорода восстанавливается в зависимости от условий до дифторида или металлического индия. Дифторид — очень гигроскопичное вещество, разлагающееся водой на металл и трифторид. Монофторид индия получается в парах действием паров фторида алюминия или фторида галлия, или фторида индия на индий.

**Х л о р и д ы.** Хлорид индия  $\text{InCl}_3$  легко получается хлорированием металла при незначительном нагревании. В отличие от хлорида галлия он не дымит на воздухе. В то же время сильно гигроскопичен, жадно притягивает влагу и расплывается. При нагревании легко сублимируется. Давление пара в зависимости от температуры следующее [27]:

$t, ^\circ\text{C}$ . . . . .	340	380	400	420	440	450	468	508	528	546
$p, \text{ мм рт. ст.}$ . . . . .	1,0	5,5	11,5	22	45	68	100	300	500	760

Водные растворы хлорида вследствие гидролиза имеют кислую реакцию. Из раствора при комнатной температуре выделяется кристаллогидрат  $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . При 56° он плавится в кристаллизационной воде, при более высокой температуре разлагается на  $\text{HCl}$  и не растворимый в воде оксихлорид  $\text{InOCl}$ . Под действием щелочей из водных растворов хлорида индия выпадают осадки основных солей различного состава, например  $\text{In}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_3$  [53]. Трихлорид индия растворим в эфире, ацетоне, этиловом спирте и других подобных растворителях. Но в отличие от хлорида галлия практически не экстрагируется ими из солянокислых растворов. Это объясняется малой устойчивостью комплексных ионов  $\text{InCl}_4^-$  даже в сильнокислой среде [3].

При нагревании безводного  $\text{InCl}_3$  с рассчитанным количеством металлического индия, а также под действием хлористого водорода на

индий (при высокой температуре и низком давлении) получается монохлорид индия  $\text{InCl}$ . Он известен в двух модификациях — желтой, устойчивой при обычной температуре, и красной, устойчивой выше  $120^\circ$ . Желтая модификация монохлорида светочувствительна и на свету постепенно принимает зеленовато-черную окраску. Ниже приведено давление его пара в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$ . . . . .	310	350	400	440	475	514	557	584	620	656
$p, \text{ мм рт. ст.}$ . . . . .	1,0	3,0	10	25	50	100	200	300	500	760

Помимо монохлорида индия в системе индий — трихлорид индия (рис. 60) образуются еще четыре промежуточных хлорида, в которых

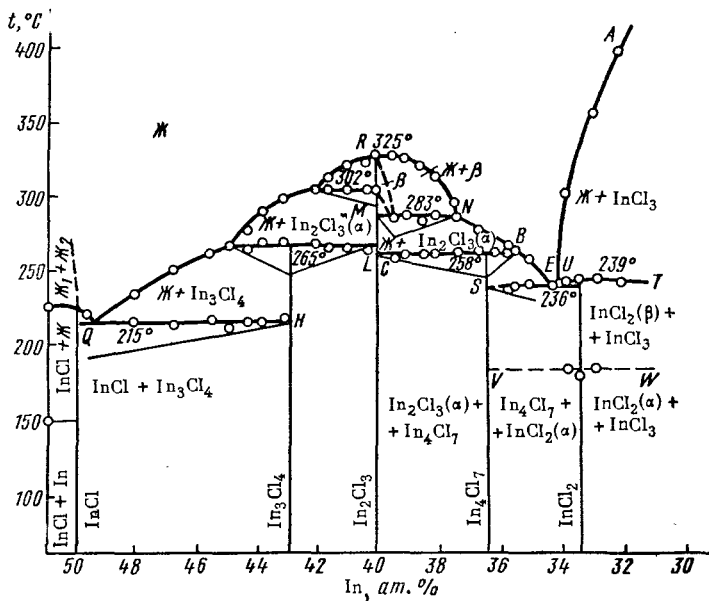


Рис. 60. Средняя часть системы  $\text{In} - \text{InCl}_3$

присутствует одновременно индий разных степеней окисления. Например, полуторный хлорид  $\text{In}_2\text{Cl}_3$  является гексахлороиндидом одновалентного индия  $\text{In}_3^1\text{InCl}_6$ . Все низшие хлориды индия гигроскопичны; при растворении в воде диспропорционируют, выделяя губчатый металлический индий.

**Б р о м и д ы.** Трибромид индия  $\text{InBr}_3$  получают непосредственным взаимодействием элементов при небольшом нагревании и затем очищают сублимацией. Он очень гигроскопичен. Из водных растворов кристаллизуется при комнатной температуре в виде гидрата  $\text{InBr}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , а выше  $35^\circ$  — в виде безводной соли. Из растворов, подкисленных  $\text{HBr}$ , бромид в отличие от хлорида экстрагируется эфиром и другими органическими растворителями, что может быть использовано для

отделения индия от других элементов. При нагревании в токе водорода возгоняется, не восстанавливаясь. При сплавлении с индием образует серию низших бромидов, которые, аналогично хлоридам, неустойчивы в присутствии воды.

**И о д и ды.** Как видно из диаграммы состояния системы индий — иод (рис. 61), все три иодида индия плавятся конгруэнтно. Они могут быть получены сплавлением индия с соответствующим количеством иода в ампуле. Три-иодид индия можно получать также действием на индий раствора иода в бензоле или другом органическом растворителе. После отгонки бензола  $\text{InI}_3$  остается в виде зеленовато-желтых блестящих кристаллов.

При длительной выдержке в темноте (порядка нескольких недель) переходит в другую, карминово-красную модификацию с большей плотностью ( $5,20 \text{ г/см}^3$ ). Красная модификация при нагревании до  $60^\circ$  обратно переходит в желтую. Трииодид индия очень гигроскопичен, хотя и не образует кристаллогидратов. Растворим в спирте, эфире, хлороформе, ксилоле, в меньшей степени в бензоле. Из кислых иодидных растворов индий хорошо экстрагируется диэтиловым эфиром и другими растворителями. Например, циклогексаном экстрагируется в виде тетраиодоиндатного комплекса.

В отличие от монохлорида и монобромида моноиодид индия не гигроскопичен и при комнатной температуре практически не взаимодействует с водой. Вследствие этого его можно осаждать из водных растворов, например, при анодном растворении индия. Растворимость моноиодида  $4,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л [54].

**Цианиды и роданиды.** **Ц и а н и ды.** Цианид калия осаждает из растворов солей индия белый осадок основной соли, растворимый в избытке осадителя. При нагревании раствора из него выделяется гидроокись индия [3]. Цианид  $\text{In}(\text{CN})_3$ , образующий бесцветные моноклинные кристаллы, можно получить, нагревая индий при  $350^\circ$  в атмосфере  $\text{HCN}$ . Это вещество летучее [55].

**Ф е р р о ц и а н и ды.** Ферроцианид натрия из растворов солей индия осаждает нерастворимый ферроцианид индия  $\text{In}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Ферроцианид калия сначала осаждает такой же осадок, но затем наряду с нормальным ферроцианидом образуется смешанная соль  $\text{KIn}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Описана также смешанная соль  $\text{KIn}_5[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [56].

**Р о д а н и ды.** Роданид калия не образует осадка с растворами солей индия. Роданид  $\text{In}(\text{NCS})_3$ , образующий кубические кристаллы, можно синтезировать обменной реакцией сульфата индия с роданидом бария. Он хорошо растворим в воде, спирте, эфире и ацетоне [57].

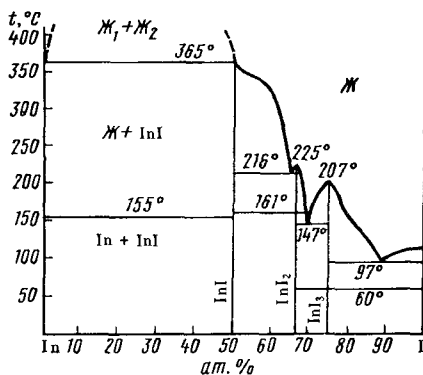


Рис. 61. Система индий — иод

Эфир, бутилацетат и некоторые другие органические растворители экстрагируют индий из слабокислых растворов в присутствии роданида аммония, чем пользуются для отделения индия от других элементов [3].

**Халькогениды.** Для систем индий—халькоген характерно образование соединений типа  $\text{In}_2\text{X}$ ,  $\text{InX}$  и  $\text{In}_2\text{X}_3$ , а также промежуточных соединений и соединений с большим содержанием халькогена. Полуторные халькогениды  $\text{In}_2\text{X}_3$  плавятся конгруэнтно. У моносульфида и моноселенида, как и у монохалькогенидов галлия, найдена слоистая структура типа GaS, в которой существует связь металл — металл, с координационным числом индия 4. Монотеллурид индия имеет другое строение (см. далее). Из соединений  $\text{In}_2\text{X}$  в кристаллическом состоянии устойчивы только селенид и теллурид. Они плавятся инконгруэнтно [58].

Полуторные халькогениды индия — родоначальники большого числа сложных халькогенидов — тии-, селено- и теллуриидатов. Для соединений одновалентных металлов характерны составы  $\text{Me}^I \text{InX}_2$ , аналогичные метаиндатам, большей частью со структурой халькопирита, для двухвалентных металлов —  $\text{Me}^{II} \text{In}_2\text{X}_4$  (многие из них со структурой шпинели) и в меньшей мере  $\text{Me}_3^{II} \text{In}_2\text{X}_6$ , аналогичные ортоиндатам, для трехвалентных —  $\text{Me}^{III} \text{InX}_3$ . Но имеются соединения и более «кислого» характера, к числу которых относятся соединения типа  $\text{CuIn}_5\text{Se}_3$ , а также другие полихалькогеноиндаты, например  $\text{AgIn}_3\text{Te}_5$  и  $\text{AgIn}_9\text{Te}_{14}$ . Есть и более «основные» соединения, например  $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_8$ .

Все простые и сложные халькогениды индия — полупроводники.

**Сульфиды.** Сероводород осаждает из нейтральных или слабокислых (уксуснокислых) растворов солей индия светло-желтый сульфид  $\text{In}_2\text{S}_3$ . В присутствии носителя, например олова, индий осаждается в виде сульфида и из сильнокислой среды. Сульфиды щелочных металлов из растворов солей индия сначала осаждают  $\text{In}_2\text{S}_3$ , который затем превращается в тиииндаты  $\text{MeInS}_2$ . При добавлении избытка сульфида щелочного металла осадки тиииндатов растворяются, что дает основание предполагать существование в растворе тиосолей с большим содержанием щелочного металла, возможно ортотиииндатов  $\text{Me}_3\text{InS}_3$  [59]. При сплавлении индия с серой в ампуле выше  $500^\circ$  сульфид индия получается в виде черной массы, которая при растирании дает ярко-красный порошок. Красный сульфид индия растворяется в кислотах лишь с трудом.

Известно несколько кристаллических модификаций  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Низкотемпературная  $\alpha$ -модификация, существующая до  $\sim 300^\circ$ , обладает кубической решеткой типа сфалерита с неупорядоченным расположением вакансий.  $\beta$ -Модификация имеет структуру типа шпинели с упорядоченным расположением вакансий, что приводит к образованию тетрагональной элементарной ячейки. При  $420^\circ$  эта модификация обратимо превращается в кубическую опять-таки со структурой типа шпинели, но в полностью неупорядоченном состоянии [60]. Еще одно превращение наблюдается при  $750^\circ$ . Сульфид индия образует твердые растворы с избыточным содержанием индия до 4% [61]. Плотность сульфида  $4,6\text{--}4,9 \text{ г/см}^3$ . При высокой температуре диссоциирует на низ-

ший сульфид и элементарную серу [62]. Выше 1000° взаимодействует с окисью индия, образуя  $\text{SO}_2$  и металл [2].

Моносulfид индия  $\text{InS}$  получается в виде красной массы или ромбических кристаллов (плотность 5,18 г/см<sup>3</sup>) сплавлением индия с полторным сульфидом. Выше 850° начинает испаряться, диссоциируя на  $\text{In}_2\text{S}$  и серу [58].

Низший сульфид  $\text{In}_2\text{S}$  на диаграмме состояния (рис. 62) отсутствует. Он получается в парах над расплавом смеси индия с моносulfидом (его давление пара достигает 40 мм рт. ст. при 1200°), а также при действии сероводорода на индий при высокой температуре и пониженном давлении. При конденсации паров он распадается на индий и моносulfид.

В средней части системы разными авторами получен ряд соединений общей формулы  $\text{In}_n\text{S}_{n+1}$  от  $\text{In}_3\text{S}_4$  до  $\text{In}_6\text{S}_7$ . Возможно, что здесь действительно существует гомологическая группа фаз близкого состава. Все эти соединения мало изучены.

Описан только один полисульфид индия  $\text{In}_3\text{S}_5$  рубиново-красного цвета, образующий гексагональные кристаллы [63].

С е л е н и д ы. Диаграмма состояния системы индий — селен приведена на рис. 63. Полторный селенид  $\text{In}_2\text{Se}_3$  образуется при сплавлении компонентов в запаянной ампуле. Это мягкое, черное, графитоподобное вещество. Устойчив на воздухе и по отношению к воде, но разлагается концентрированными минеральными кислотами. Образует четыре модификации. Низкотемпературная  $\alpha$ -модификация (плотность 5,67 г/см<sup>3</sup>) обладает слоистой гексагональной структурой, близкой к структуре вюртцита с упорядоченным расположением вакансий.  $\beta$ -Модификация (плотность 5,36 г/см<sup>3</sup>) — тоже гексагональная, кристаллизуется в структуре вюртцита.  $\gamma$ -Модификация — кубическая типа скалерита (плотность 5,48 г/см<sup>3</sup>). Наиболее плотная (5,78 г/см<sup>3</sup>) высокотемпературная  $\delta$ -модификация; кристаллизуется в моноклинной сингонии.

Промежуточный селенид  $\text{In}_5\text{Se}_6$  (или, возможно,  $\text{In}_6\text{Se}_7$ ) образует твердые и хрупкие моноклинные кристаллы черного цвета (плотность 6,13 г/см<sup>3</sup>). Устойчив на воздухе. Медленно растворяется в разбавленных минеральных кислотах на холоду и быстро при нагревании. Концентрированными кислотами разлагается, выделяя элементарный селен. Описан еще один промежуточный селенид —  $\text{In}_5\text{Se}_7$ , устойчивый в интервале 198—660°. Кристаллизуется в кубической сингонии [64].

Моноселенид  $\text{InSe}$  образует коричневатые-черные гексагональные кристаллы (плотность 5,5—5,7 г/см<sup>3</sup>), расщепляющиеся по спайности, подобно слюде на очень тонкие прозрачные слои. Устойчив на

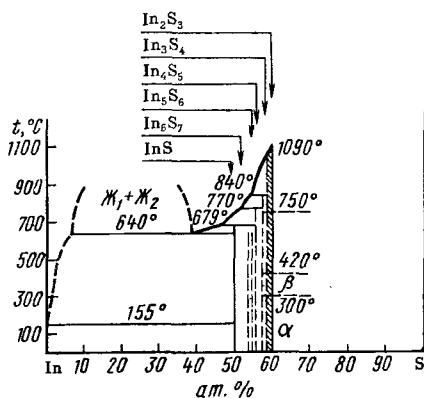


Рис. 62. Система индий — сера

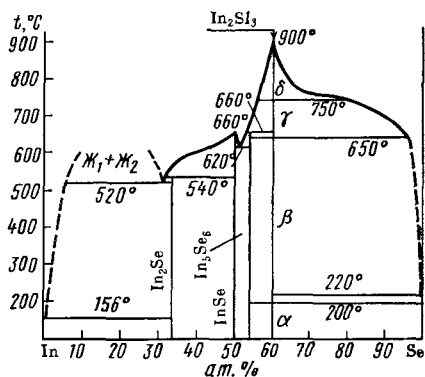


Рис. 63. Система индий — селен

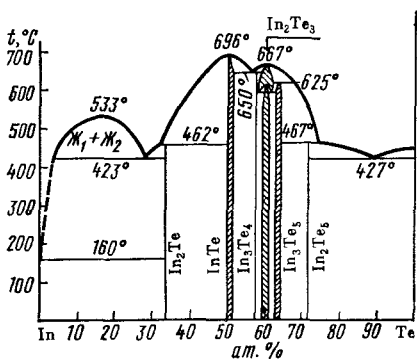


Рис. 64. Система индий — теллур

ная  $\alpha$ -модификация (плотность  $5,73 \text{ г/см}^3$ ) обладает упорядоченной структурой, высокотемпературная  $\beta$ -модификация (плотность  $5,79 \text{ г/см}^3$ ) — неупорядоченной.

Монотеллурид индия  $\text{InTe}$  — мягкое слоистое вещество сине-стального цвета, плотность  $6,29 \text{ г/см}^3$ . Устойчив на воздухе, плохо растворяется в соляной кислоте и лучше в азотной. При нагревании в вакууме возгоняется без разложения. Обладает слоистой структурой с тетрагональной элементарной ячейкой. В ней атомы индия имеют два различных структурных положения с координационными числами 4 и 6; его формула в действительности  $\text{In}[\text{InTe}_2]$ , т. е. он является теллурином индия (I). Для кристаллов  $\text{InTe}$  характерна сильная анизотропность. В частности, вдоль оси кристаллов он имеет металлическую проводимость, а в перпендикулярном направлении — полупроводниковую. Ниже  $10^\circ\text{K}$  становится сверхпроводником.

воздухе и по отношению к воде. Растворяется в минеральных кислотах.

Низший селенид  $\text{In}_2\text{Se}$  весьма твердое, черное с фиолетовым оттенком вещество (плотность  $6,15 \text{ г/см}^3$ ). Кристаллизуется в ромбической сингонии [58]. Довольно летуч даже при сравнительно низких температурах —  $300\text{--}400^\circ$  [65].

Теллуриды. Индий образует с теллуром большое число соединений. Кроме шести соединений, приведенных на диаграмме состояния (рис. 64), в литературе указывалось на существование  $\text{In}_3\text{Te}_2$ ,  $\text{In}_9\text{Te}_7$ ,  $\text{In}_4\text{Te}_7$ ,  $\text{InTe}_3$  [58]. Синтезируются все теллуриды путем сплавления компонентов.

Полуторный теллурид  $\text{In}_2\text{Te}_3$  — сравнительно твердое черное вещество, устойчивое на воздухе, не растворимое в воде и разбавленных кислотах. Концентрированные кислоты при нагревании полностью его растворяют. Со своими компонентами образует небольшие области твердых растворов ( $\sim 1\%$ ). Известны две его модификации с температурой превращения  $617^\circ$ , обе со структурой типа сфалерита. Низкотемпературная модификация превращается в  $617^\circ$ , обе со структурой типа сфалерита. Низкотемпературная модификация превращается в  $617^\circ$ , обе со структурой типа сфалерита.

Низший теллурид  $\text{In}_2\text{Te}$  — темно-серое вещество (плотность  $6,47 \text{ г/см}^3$ ), кристаллизующееся в ромбической решетке. Легко возгоняется без разложения при нагревании в вакууме [66].

Другие теллуриды индия мало изучены.

**Соединения с элементами V группы.** Подобно аналогичным соединениям галлия, соединения индия с элементами главной подгруппы V группы периодической системы, кроме висмута, являются полупроводниками. Некоторые свойства их приведены в табл. 36. Кроме нит-

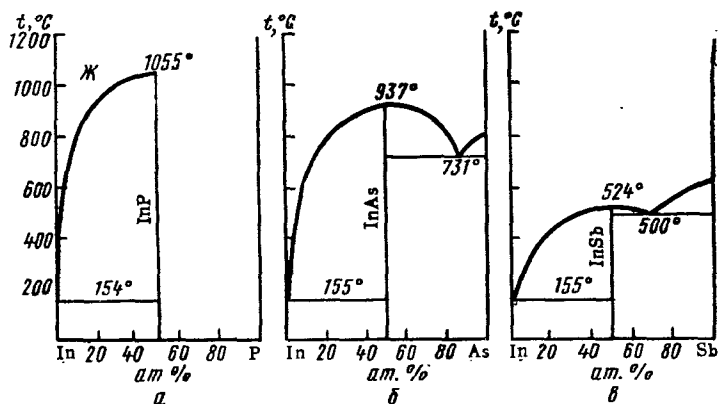
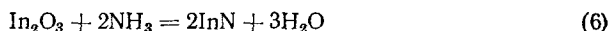


Рис. 65. Системы индия с фосфором (а), мышьяком (б) и сурьмой (в)

рида, все они кристаллизуются в кубической решетке типа сфалерита, а нитрид — в решетке вюртцита.

**Н и т р и д.** Индий в отличие от галлия не реагирует с аммиаком при нагревании. Реакция окиси индия с аммиаком



происходит в узком интервале температур —  $600\text{--}630^\circ$ . Для ускорения реакции добавляют к окиси индия карбонат аммония в качестве разрыхлителя [67]. Можно получать нитрид также разложением гексафтороиндата аммония при  $600^\circ$  в токе аммиака. Этими способами получают нитрид в виде черного порошка. Разложением паров аммиаков хлорида индия на нагретой поверхности ( $600^\circ$ ) получают нитрид в виде прозрачного коричневого плотнокристаллического слоя [68].

По химической стойкости нитрид индия значительно уступает нитриду галлия. Окисляется на воздухе выше  $300^\circ$  и разрушается при кипячении с разбавленными кислотами. С растворами щелочей реагирует в меньшей мере [67]. Плотнокристаллический нитрид гораздо более химически стоек [68].

**Ф о с ф и д.** В системе индий — фосфор (рис. 65) обнаружено только одно соединение — фосфид  $\text{InP}$ . Получается непосредственным взаимодействием индия с фосфором. Предложен ряд других методов син-



теза, например, сплавление индия с фосфидом цинка (с последующей отгонкой цинка и избыточного фосфида цинка в вакууме):



восстановление индийорганических соединений фосфином [69], действие фосфина на окись индия [70] и т. п. Для получения пленок и мелких монокристаллов фосфида пользуются, например, реакцией паров фосфора с моногалогенидами индия:



Фосфид индия—кристаллическое темно-серое вещество со смолистым блеском. При нагревании на воздухе выше 550° постепенно теряет блеск, темнеет и рассыпается. В инертной атмосфере начинает диссоциировать выше 1000°.

Т а б л и ц а 36

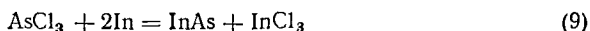
Некоторые свойства соединений индия с неметаллами V группы

Свойства	InN	InP	InAs	InSb
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . .	6,88	4,74	5,68	5,78
Параметры решетки, Å .	3,533 5,693	5,869	6,058	6,479
Ширина запрещенной зоны, эВ . . . . .	2,4	1,34	0,45	0,27
Температура плавления, °С . . . . .	~1200	1055	937	524
Давление диссоциации при температуре плавления, атм		25	0,33	10 <sup>-6</sup>
Теплота плавления, ккал/моль . . . . .		15,0	17,6	11,4
Теплота образования — ΔH <sub>298</sub> <sup>0</sup> , ккал/моль . . .	4,1	20,2	13,8	7,3
Изобарный потенциал образования — ΔG <sub>298</sub> <sup>0</sup> , ккал/моль . . . . .		17,62	12,54	6,13
Энтропия S <sub>298</sub> <sup>0</sup> , кал/(град·моль) . .		15,0	18,1	20,8

С водой при комнатной температуре не реагирует. Однако мелкодисперсный фосфид при высокой температуре (например, при абразивной обработке) разлагается водой — выделяется фосфин. Азотная кислота на него не действует, другие минеральные кислоты и царская водка медленно разлагают при нагревании. Лучший растворитель для него соляная кислота. Растворы щелочей на фосфид индия не действуют. При сплавлении со щелочами разлагается [71].

А р с е н и д. Единственный арсенид индия InAs (см. рис. 65) получается прямым синтезом из элементов. Предложено также много

косвенных методов синтеза, например, действие паров хлорида мышьяка на индий



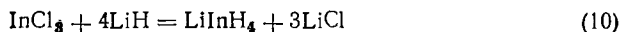
а также действие арсина на окись индия и т. п.

Арсенид образует темно-серые кристаллы с металлическим блеском, вполне устойчивые на воздухе. Окисление его начинается выше  $450^\circ$ , термическая диссоциация в вакууме — выше  $700^\circ$  [71].

**А н т и м о н и д.**  $\text{InSb}$  (см. рис. 65) легко получается сплавлением компонентов. Это серое вещество с металлическим блеском, обладающее незначительной механической прочностью. Устойчив против действия воздуха и воды в нормальных условиях, но разлагается кислотами [71].

**Соединения с прочими неметаллами.** **Г и д р и д ы.** Водород весьма незначительно растворяется в металлическом индии, даже при высокой температуре. Описан гидрид индия  $\text{InH}_3$ , имеющий полимерный характер и получающийся в виде белого осадка при выдерживании эфирного раствора гидрида лития-индия  $\text{LiInH}_4$  при  $-25^\circ$ . При комнатной температуре медленно выделяет водород, превращаясь в низший гидрид  $\text{InH}$ , который далее окисляется на воздухе до окиси индия.

Известны производные гидрида индия, например  $\text{LiInH}_4$ , который получается при взаимодействии эфирного раствора хлорида индия с гидридом лития:



Это очень нестойкое вещество, разлагающееся уже при  $0^\circ\text{C}$  [72].

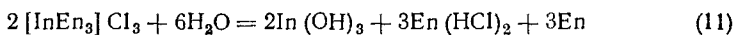
**К а р б и д ы.** С углеродом индий не взаимодействует, и карбид индия до сих пор не получен. Но известен ряд тройных карбидов индия с никелем, кобальтом, титаном и другими металлами, как, например,  $\text{Zr}_2\text{InC}$  [73]. Соединения индия с кремнием и бором не получены.

**Взаимодействие с металлами.** Индий, как и галлий, не образует ни с одним металлом непрерывных твердых растворов. Большой растворимостью в индии в твердом состоянии обладают все металлы, окружающие его в периодической системе: галлий, таллий, олово, свинец, висмут, кадмий, ртуть, в меньшей мере — цинк. Кроме того, большой растворимостью в индии обладают магний и литий. Сам индий образует твердые растворы на основе металлов подгруппы меди, а также никеля, марганца, палладия, титана, магния, олова, свинца и таллия. Ограниченная растворимость в жидком состоянии обнаружена в системах индия с алюминием, железом и бериллием.

Индий образует интерметаллические фазы (бертоллидного типа) с некоторыми близкими металлами, такими, как олово и свинец. Целый ряд фаз (так называемых электронных соединений) образуется в системах с металлами подгруппы меди. Большим числом интерметаллических соединений характеризуются системы индия с магнием, никелем, редкоземельными металлами.

**Комплексные соединения.** О многих типах ацидокомплексных соединений индия — галогенидных, сульфатных, оксалатных и т. д. — уже говорилось ранее. Подобно галлию, индий мало склонен к об-

разованию комплексов с аммиаком. При действии аммиака на безводный хлорид индия можно получить различные аммиакаты, из которых наиболее устойчив тетрааммиакат. Это соединение, как и прочие аммиакаты, устойчиво только в кристаллическом состоянии и разлагается водой. По сравнению с галлиевыми аммиакатами индиевые несколько устойчивее по отношению к воде, но зато менее стойки термически [74]. Получены соединения трихлорида индия с пиридином  $\text{InCl}_3 \cdot 3\text{Py}^*$ , с этилендиамином  $\text{InCl}_3 \cdot 3\text{Eп}^*$  и  $\text{InCl}_3 \cdot 2\text{Eп}$ , с хинолином и т. д. Комплексы такого рода получены и для других солей индия, например  $[\text{InEn}_3](\text{NO}_3)_3$ ,  $[\text{InEn}_3](\text{ClO}_4)_3$ ,  $\text{In}(\text{CNS})_3 \cdot 3\text{Py}$  и т. п. Все эти соединения гидролизуются водой



В обычных органических растворителях растворяются плохо [3].

Подобные комплексные соединения образуются также с фосфор-, мышьяк-, и серусодержащими органическими лигандами. Отмечено [75], что в соединениях с лигандами, образующими  $\pi$ -связи, координационное число индия понижается до 4. Известны многочисленные комплексы индия с кислородсодержащими лигандами. Бромид и иодид индия при экстракции эфиром из кислотных растворов образуют комплексы типа  $\text{HInI}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  [76]. С ортодифенолами, например с пирокатехином, индий образует комплексы типа слабых фенолиндиевых кислот, дающих нерастворимые осадки с пиридином, хинолином и другими подобными органическими основаниями. Пример такого осадка —  $\text{In}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{H}_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$  [3].

Индий образует внутрикомплексные соединения со многими органическими реактивами. Например, ортооксихинолин осаждает индий из слабокислых растворов в присутствии ацетата натрия. Оксихинолят  $\text{In}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_3)_3$  не растворяется в холодной воде, заметно растворим в горячей воде, хорошо — в спирте, хлороформе, уксусной кислоте. При нагревании в вакууме сублимируется без разложения. Из нейтральных растворов солей индия купферрон выделяет белый осадок купферроната индия  $\text{In}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_3$ . В слабокислых растворах осаждение происходит не полностью, в сильноокислых осадок совсем не образуется [3].

Свежеосажденная гидроокись индия (III) легко количественно взаимодействует с ацетилацетоном, образуя ацетилацетонат индия  $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ . Это соединение нерастворимо в воде, но растворяется в кислотах. Может быть перекристаллизовано из спирта и ацетона. Образует чешуйчатые кристаллы, температура плавления которых  $178^\circ$ . Легко сублимируется при нагревании. При термическом разложении паров ацетилацетоната индия на горячей поверхности полукаются пленки окиси индия [77].

С дитизоном (Dz) индий в отличие от галлия образует дитизонат  $\text{InDz}_3$ , экстрагирующийся хлороформом или четыреххлористым углеродом. С различными комплексонами, в том числе с ЭДТА индий обра-

\* Py — условное обозначение пиридина, Eп — условное обозначение этилендиамина.

зует соединения состава 1 : 1, представляющие собой комплексные кислоты [3].

**Индийорганические соединения** [78]. Органические производные индия синтезируются по реакциям, аналогичным реакциям получения галлийорганических соединений. Для получения триалкильных соединений предложена реакция взаимодействия сплава индия с магнием (в атомном отношении 1 : 3) с галогеналкилами в эфирном растворе. Индийорганические соединения в общем менее реакционно-способны, чем соответствующие галлиевые соединения. На воздухе они довольно быстро окисляются (а триметилиндий воспламеняется). В качестве промежуточных продуктов при окислении образуются окиси, например  $[(C_2H_5)_3In]_2O$ . Медленно разлагаются на свету при комнатной температуре. При  $\sim 200^\circ$  разрушаются, выделяя металл. Вода, а также спирт при комнатной температуре гидролизуют их, образуя гидроокиси, например  $CH_3In(OH)_2$ . Получены также алкил- и арилгалогениды индия.

Индийорганические соединения не образуют устойчивых продуктов присоединения с аммиаком, а также эфиром, за исключением триметилиндия, дающего эфират  $2(CH_3)_3In \cdot (C_2H_5)_2O$ .

Единственное известное органическое соединение индия (I) — циклопентадиенил  $C_5H_5In$  — устойчив к действию воды, но разрушается разбавленными кислотами. Обладает полимерной структурой [79].

## ТЕХНОЛОГИЯ ИНДИЯ

**Важнейшие области применения.** Основная область применения индия — производство полупроводников. Как и галлий, он является акцепторной примесью, сообщающей германию и кремнию дырочный тип проводимости. Поэтому применяется для создания  $n$ — $p$ -переходов. Широкому его применению благоприятствует то, что он легко смачивает поверхность германия и хорошо сплавляется с ним при низкой температуре. Фосфид, арсенид и антимонид индия — полупроводники, представляющие большой практический интерес. В частности, антимонид индия обладает исключительно большой подвижностью электронов. Это соединение используется для изготовления датчиков эффекта Холла в приборах для измерения магнитных полей и инфракрасных детекторов, так как он обладает фотопроводимостью в инфракрасной области [80]. Фосфид индия применяют для изготовления высокотемпературных транзисторов. Арсенид индия изгот. для изготовления низкотемпературных транзисторов, термисторов и оптических приборов [81].

Индий применяется в радиотехнике и электронике для изготовления специальных контактов (из прессованной смеси окислов индия и серебра), а также прозрачных электропроводящих пленок из окиси индия на стекле, керамике, слюде, карбиде вольфрама и других материалах. В атомной технике индий применяют в качестве индикатора нейтронов. Предложен сплав его с кадмием и висмутом для изготовления поглощающих нейтроны регулирующих стержней в атомных реакто-

рах [80]. Эвтектическим сплавом с галлием заполняют радиационные контуры ядерных реакторов.

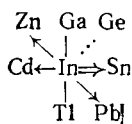
Одно из важнейших областей применения индия — производство подшипников. Покрытие индием, точнее сплавом индия со свинцом и медью или серебром, повышает устойчивость против коррозии под действием смазочных масел и улучшает смачиваемость поверхности подшипника. Индиевые покрытия имеют красивый цвет, блеск и легко полируются. Зеркала и рефлекторы, покрытые им, обладают высокой отражательной способностью. Известно много легкоплавких сплавов индия, которые находят применение в качестве припоев, в предохранителях, сигнальных устройствах, термоограничителях и т. д.

Индий припаявается к большинству металлов, а также прилипает к стеклу, кварцу, слюде, керамическим материалам. В частности, с помощью индия соединяют пьезоэлектрические кристаллы. Исключительная пластичность позволяет делать из него прокладки в вакуумных приборах и космических аппаратах [80, 81]. Предлагается применять индий в виде фторогерманата  $\text{In}_2(\text{GeF}_6)_3$  и других сложных фторидов в качестве составной части зубных паст, так как он обладает профилактическим действием против кариеса [82]. Предложено также добавлять фосфат индия к зубным цементам [83].

В капиталистических странах в 1970 г. выпущено ~50 т индия, причем почти половина в Канаде. Кроме того, индий выпускают США, Япония, ФРГ, Бельгия, Перу, Англия, Италия, Австралия, Мексика [84]. Из социалистических стран производят индий, кроме СССР, также ГДР и др.

Цена на металлургический индий в 1973 г. была от 60 до 150 долларов за килограмм [85] в зависимости от чистоты металла.

**Распространение в природе и типы месторождений.** Среднее содержание индия в земной коре  $1,4 \cdot 10^{-5}$  вес.%. Индий — типичный рассеянный элемент. У него известны пять чрезвычайно редких минерала — самородный индий, индит  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ , рокезит  $\text{CuInS}_2$ , сакурнит  $(\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe})_3(\text{In}, \text{Sn})\text{S}_4$  и джалиндит  $\text{In}(\text{OH})_3$ . Для индия характерна геохимическая связь с соседями по периодической системе, в первую очередь по диагонали — с цинком и свинцом, и по горизонтали — с оловом и кадмием, что выражается его геохимической звездой:



Кроме того, проявляется его связь с железом и в несколько меньшей степени с медью [86]. В отличие от галлия индий накапливается преимущественно в сульфидных минералах — сфалерите  $\text{ZnS}$  (индием обогащены чаще темные, содержащие железо и марганец, разновидности сфалерита — марматиты), галените  $\text{PbS}$ , халькопирите  $\text{CuFeS}_2$ . В то же время индием часто обогащен касситерит  $\text{SnO}_2$ . Индия в этих минералах обычно содержится от десятитысячных до сотых долей процента.

Особенно высокие концентрации индия наблюдаются в сложных сульфидных минералах — сульфостаннатах свинца и сурьмы, например в цилиндрите  $\text{Sn}_4\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$ . В них содержание индия может достигать нескольких десятых долей процента. Иногда резко повышенные концентрации индия наблюдаются и в некоторых силикатах.

Повышенное содержание индия в минералах и рудах связано почти исключительно с месторождениями гидротермального происхождения. Наибольшее значение имеют следующие генетические типы гидротермальных месторождений (в скобках указаны минералы-носители индия):

1) касситерито-силикато-сульфидная формация (сфалерит, касситерит, халькопирит, станнин);

2) олово-сульфосоляная формация (сфалерит, касситерит, сульфогаленит, сульфосоли);

3) медноколчеданная и колчеданно-полиметаллическая (сфалерит, халькопирит, галенит);

4) свинцово-цинковые формации разных классов (сфалерит, халькопирит, галенит).

Особенно много индия в наиболее высокотемпературных гидротермальных образованиях, где сталкиваются два носителя индия — олово и цинк. В сфалеритах из различных касситерито-сульфидных, а также олово-сульфосоляных месторождений содержание индия доходит до десятых долей процента.

Особенный интерес с точки зрения извлечения индия, как и других рассеянных элементов, представляют медноколчеданные и свинцово-цинковые руды. Концентрации индия в минералах этих месторождений не превышают тысячных и даже десятитысячных долей процента; но так как запасы их больше, они дают основную массу добываемого индия.

Индий, помимо указанных рудных минералов, содержится, хотя и в меньших концентрациях, также в сульфидах железа (пирите и пирротине). Кроме того, он входит в силикатные минералы пустой породы (в меньшей степени, чем галлий и таллий). В качестве источников индия используются отходы производства цветных металлов, в первую очередь цинка, свинца и олова.

**Распределение индия при переработке минерального сырья.** При обогащении свинцово-цинковых и полиметаллических руд индий в основном переходит в цинковый и медный концентраты, гораздо меньше — в свинцовый и пиритный концентраты. Часть его остается в отвальных хвостах вместе с пустой породой [87]. При обогащении оловянных руд он следует за касситеритом и сосредоточивается главным образом в оловянных концентратах.

Распределение индия в процессах пиromеталлургической переработки руд обуславливается тем, что как сам металл, так и его высший окисел  $\text{In}_2\text{O}_3$  обладают весьма малым давлением пара. Поэтому индий при окислительном обжиге, как правило, остается в огарке. В сильновосстановительной среде, когда он восстанавливается до металла, его переход в возгоны незначителен. Сильное улетучивание индия наблюдается в тех процессах, где есть условия для образования низшего

окисла  $\text{In}_2\text{O}$  и низшего сульфида  $\text{In}_2\text{S}$ , обладающих большой летучестью. В соответствии с этим при обжиге цинковых и медных концентратов, так же как при агломерации свинцовых концентратов, индий почти полностью остается в огарке (агломерате). При получении цинка пиromеталлургическим путем индий распределяется примерно поровну между черновым цинком и раймовкой. Но если в шихте есть хлориды (например,  $\text{NaCl}$ ), индий практически полностью переходит вместе с кадмием в летучие возгоны (так называемую пуссьеру) [88]. В процессе рафинирования черного цинка ректификацией индий как менее летучий металл накапливается в свинцовом остатке.

На гидрометаллургических цинковых заводах индий, подобно галлию, остается в отвальных кеках. Причина этого — низкий рН осаждения индия из сульфатных растворов (см. рис. 39). Если некоторая часть индия остается в растворе, то он попадает в медно-кадмиевый кек и концентрируется в остатке от разложения вторичной кадмиевой губки [89]. В связи с небольшим количеством этих продуктов они не имеют значения для его извлечения. Отвальные цинковые кеки, а также раймовки обычно перерабатывают далее способом вельцевания, при котором цинк и свинец переходят в возгоны — так называемые вельц-окислы. Вместе с ними в возгоны переходит и индий (примерно 80%) [90].

При восстановительной плавке свинцовых агломератов индий распределяется между всеми продуктами плавки. До 30% его переходит в пыль, причем концентрация его в них по сравнению с агломератом увеличивается в 5—10 раз. Переход индия в шлак колеблется (для разных заводов) от 10 до 50%. При последующей переработке шлаков методами вельцевания или фьюмингования индий почти полностью переходит в возгоны. Часть его попадает в штейн; переход в черновой свинец достигает 50%.

В зависимости от количества содержащихся в черновом свинце примесей, а также от применяющейся технологической схемы рафинирования свинца индий либо распределяется равномерно между различными продуктами, либо преимущественно концентрируется в каком-нибудь продукте рафинирования. Это могут быть медистые шликеры, оловянные съемы, хлоридные шлаки после обесцинкования, сурьмянистые шлаки процесса Гарриса или, наконец, анодные шламы от электролитического рафинирования свинца [91, 92].

При плавке медных концентратов примерно половина всего индия переходит в штейн, от 5 до 15% улетучивается с пылью, остальное количество переходит в шлак. С повышением степени предварительного обжига переход в шлак увеличивается. При конвертировании медных штейнов индий примерно на 80% переходит в шлак. Улетучивание индия в этом процессе ~15%, но конвертерная пыль, особенно ее тонкая фракция, примерно в 5 раз богаче индием по сравнению с исходным штейном. При фьюминговании шлаков медной плавки индий почти полностью переходит в возгоны [93].

При плавке оловянных концентратов индий распределяется между пылью (~75%) и черновым оловом (~20%), а в шлаках его почти нет. При рафинировании олова от свинца индий переходит в свинцовистые

хлоридные сѐмы, так как у него высокое сродство к хлору [94]. В сернокислотном производстве при обжиге пиритных концентратов индий почти полностью (на ~90%) остается в пиритных огарках [87]. Основным источником индия в настоящее время — побочные продукты цинкового производства.

**Отделение индия от сопутствующих элементов.** В отличие от галлия и таллия для индия неизвестны специфические реакции, которые позволяли бы сразу отделить его от больших количеств сопутствующих элементов. Поэтому схемы выделения индия очень сложны и многостадийны.

Чтобы отделить индий от сопутствующих элементов, применяют следующие способы избирательного осаждения и растворения:

а) обработка избытком раствора едкого натра, при которой отделяются алюминий, цинк, мышьяк, сурьма, олово, галлий, германий (если концентрация едкого натра не превышает ~20%, то гидроокись индия не растворяется);

б) обработка избытком аммиака, приводящая к отделению цинка, кадмия, меди, никеля и кобальта, образующих растворимые комплексные аммиакаты;

в) осаждение сульфидов тяжелых металлов (меди, свинца, висмута и т. д.) в сильноокислой среде действием сероводорода или сульфида натрия; можно воспользоваться также сульфидом цинка; процесс применяется только на последних стадиях технологии, так как значительное количество индия может захватываться в результате соосаждения;

г) обработка сероводородом в слабоокислой среде позволяет отделить индий в виде сульфида от железа и алюминия.

**Извлечение индия из отходов свинцово-цинкового производства.** Извлечение из возгонов. Одни из основных видов индиевого сырья — пыли и возгоны. Несмотря на их различное происхождение, — это могут быть вельц-окислы, получающиеся при вельцевании отваловых цинковых кеков, раймовок, свинцовых шлаков, возгоны от фьюмингования свинцовых или медных шлаков, пыли от плавки свинцовых концентратов и т. д., — для всех них характерно обогащение цинком, кадмием и свинцом, присутствующими в основном в виде окислов. Соответственно применяющиеся для их переработки методы имеют много общего, что позволяет нам рассматривать их совместно. Извлечение индия из возгонов затрудняется сложностью их состава. Так, вельц-окислы завода «Электроцинк» содержат 50% цинка, 20% свинца, 0,2% меди, 0,6% кадмия, 3% серы, 0,7% мышьяка, 2% железа, 3% двуокиси кремния, 0,3% хлора и т. д. Возгоны от фьюмингования медных шлаков завода Флин-Флон в Канаде содержат 70% цинка, 2% свинца, 0,2% меди, 1% мышьяка, 0,2% сурьмы, 1% железа, 1,5% двуокиси кремния и т. п. [95]. В то же время содержание индия в возгонах редко превышает 0,01%.

Для разложения возгонов иногда применяют сернокислотное выщелачивание (остаточная кислотность свыше 10 г/л). Чтобы получить более богатые индием растворы, выщелачивают в две стадии. Сначала растворяют недостаточным количеством серной кислоты до остаточной

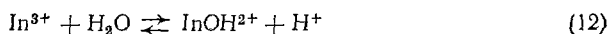


кислотности 1—3 г/л. В раствор переходит большая часть цинка и кадмия, а индий остается в свинцовом остатке (кеке). Затем выщелачивают избытком серной кислоты, извлекая индий. До 30—40% всего индия после выщелачивания остается в свинцовом кеке и поступает затем в свинцовоплавильное производство. Низкое извлечение индия связано, по-видимому, с образованием индата цинка и с изоморфным вхождением индия в решетку феррита цинка, где он замещает железо (III) [96]. Для более полного извлечения индия из свинцового кека на некоторых заводах применяют высокотемпературное выщелачивание (гидросульфатизацию) при 85—95° избытком отработанного цинкового электролита, получая растворы с высоким содержанием свободной серной кислоты — 70—75 г/л [97].

Большого извлечения индия в раствор достигают сульфатизацией возгонов. В этом методе их нагревают с концентрированной серной кислотой до 300—400°, затем выщелачивают водой или разбавленной серной кислотой. Раньше сульфатизировали во вращающихся барабанных печах. Теперь применяют печи кипящего слоя (при этом возгоны предварительно гранулируют с серной кислотой). Помимо более полного извлечения индия, как и других редких элементов, преимущество сульфатизации в том, что удаляются примеси мышьяка, фтора и хлора, мешающие гидрометаллургическим процессам. В частности, присутствие мышьяка в растворе почти исключает применение цементационных способов извлечения индия, кадмия и других ценных компонентов. Такая высокотемпературная сульфатизация связана с образованием большого количества вредных газов. Поэтому иногда предпочитают сульфатизацию при низкой температуре (~180°). Кек репульпируют с отработанным цинковым электролитом, пульпу подают в печь кипящего слоя, где она упаривается, гранулируется и сульфатизируется. В этом случае весь мышьяк остается в сульфатном продукте [98].

В результате выщелачивания сульфатизированного продукта получают растворы с концентрацией индия порядка 0,1 г/л, содержащие много цинка, меди, кадмия, алюминия, мышьяка и других элементов. Из редких элементов в этих растворах могут присутствовать галлий, таллий, германий, селен, теллур.

Гидролитическое осаждение. По этому способу индий выделяется из растворов в результате гидролиза в виде гидроокиси или основной соли. Растворимость гидроокиси индия (III) в воде очень мала; она равна, по данным [99],  $3,67 \cdot 10^{-5}$  моль/л. При 25° гидролиз (из сульфатных растворов) идет по реакции



Образуется основная соль  $\text{In}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; при более высокой температуре получается гидроокись индия (III).

Осаждается In в том же интервале рН, что и галлий, железо (III). При низкой концентрации индия и высокой концентрации алюминия, меди, цинка они осаждаются при одних и тех же рН (см. рис. 39). Поэтому гидролитическим методом можно добиться только постепенного обогащения; в результате нескольких переосаждений получается

индиевый концентрат. Дальнейшее концентрирование индия производят уже другими методами.

Нейтрализовать раствор при гидролитическом осаждении можно растворами соды, едкого натра, аммиака и т. д.; чаще же всего используют окись цинка. Ее преимущество, во-первых, в том, что в растворы, которые далее используются для извлечения цинка и кадмия, не вводят никаких посторонних ионов; во-вторых, окись (гидроокись) цинка вместе с раствором  $ZnSO_4$  образует буферную пару с определенным рН, зависящим от концентрации цинка в растворе (обычно  $\sim 5,2$ ). Тем самым становится невозможным осаждение других содержащихся в растворе металлов за счет местного превышения рН. На рис. 66 показана схема получения индиевого концентрата из вельц-окислов, в которой используется гидролитическое осаждение. В результате двукратного осаждения окисью цинка и обработки щелочью можно из вельц-окислов, содержащих  $\sim 0,01\%$  индия, получить концентрат, в котором несколько процентов индия [100].

Гидролитический метод имеет существенные недостатки. Основным является неполнота осаждения индия (очевидно, из-за небольшой скорости достижения равновесия между осадком и раствором с малой концентрацией индия) и, следовательно, низкое извлечение. Кроме металлов, осаждающихся при низком рН, в концентраты вследствие адсорбции и образования твердых растворов гидроокисей [101] переходят также металлы, осаждающиеся при более высоком рН (например кадмий), что делает осаждение еще менее селективным.

Осаждение в виде арсената. Описанный гидролитический метод непригоден для переработки материалов со значительным содержанием мышьяка, например пилей свинцовой плавки. В процессе нейтрализации индиевых растворов в присутствии мышьяка индий начинает осаждаться при значительно более низком рН. Как видно на рис. 67, особенно сильно сказывается присутствие мышьяка (V). В этом случае вместо основного сульфата или гидроокиси индия в осадок выделяется основной арсенат состава  $5In_2O_3 \cdot 3As_2O_5 \cdot xH_2O$ . Осаждается арсенат в более узком интервале рН (от 2 до 3,4) по сравнению с гидроокисью [99]. Арсенаты цинка, кадмия, свинца, железа (II) осаждаются при более высоком рН. Арсенат железа (III) осаждается совместно с индием и даже раньше его, поэтому перед осаждением индия в виде арсената рекомендуется восстановить  $Fe(III)$  в  $Fe(II)$ . На рис. 68 показана схема одного из вариантов арсенатного способа извлечения индия из возгонов [102].

Недостаток арсенатного способа, во-первых, — весьма медленная фильтрация нейтрализованных содой растворов, во-вторых, введение ионов натрия в цинковые растворы, что затрудняет их дальнейшую переработку. Преимущество его по сравнению с гидролитическим методом — более полное осаждение индия.

Осаждение в виде фосфата. В качестве осадителей индия было предложено использовать двухзамещенный фосфат натрия, а также пирофосфат натрия [103]. Но наилучшие результаты получены с триполифосфатом натрия  $Na_5P_3O_{10}$  [104]. При пользовании этим реактивом цинк, медь и железо (II) не мешают осаждению, мышьяк не-

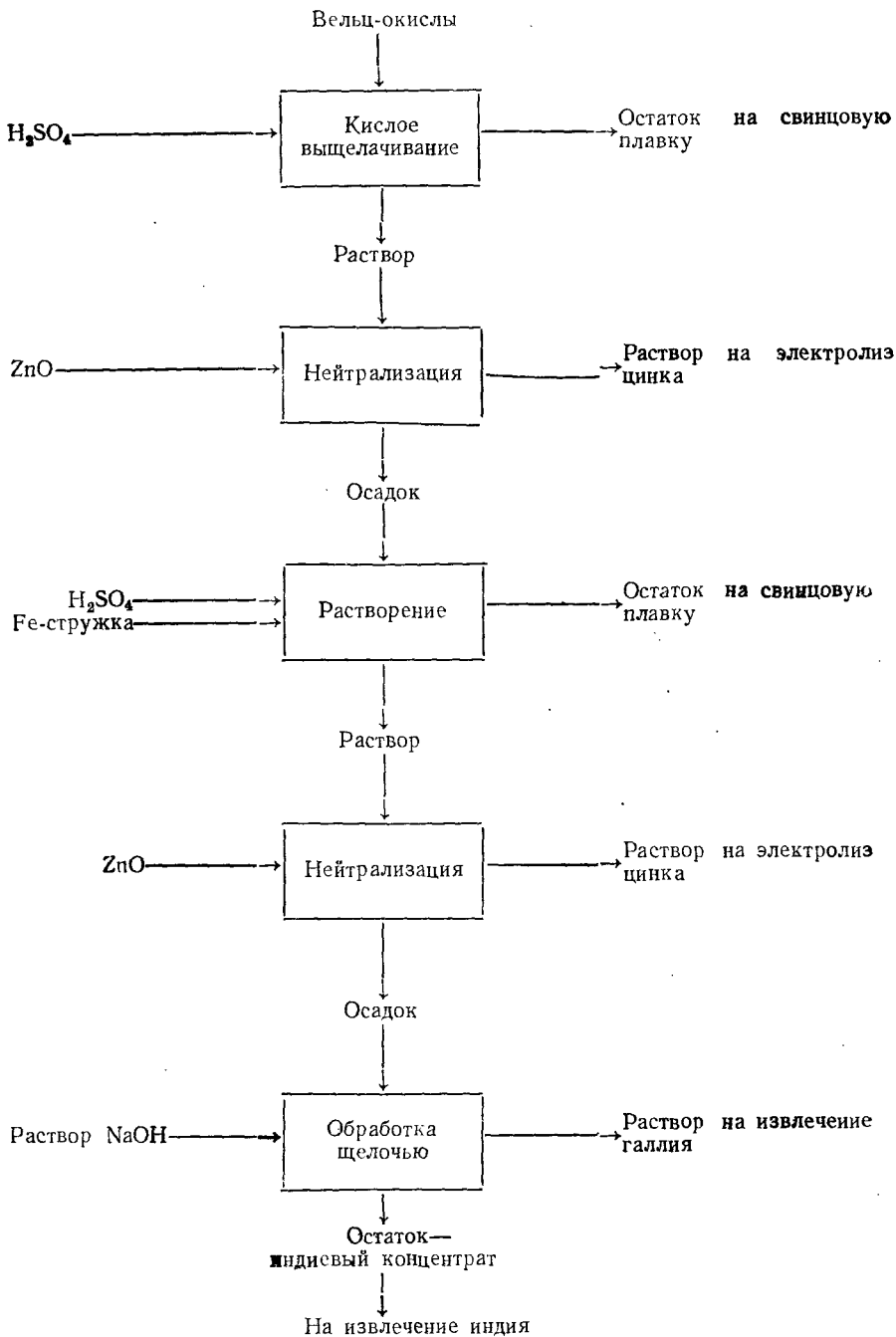


Рис. 66. Схема получения индиевого концентрата из вельц-окисей гидроксидным методом

значительно соосаждается, а железо (III) осаждается вместе с индием. Поэтому Fe (III) предварительно должно быть восстановлено в Fe (II). Оптимальные условия осаждения — рН 2,5—2,7 и трех-, четырехкратный избыток триполифосфата по отношению к индию. рН выше 5—6 и увеличение концентрации триполифосфата в растворе приводят к частичному обратному растворению индия за счет комплексообразования.

Технологическая схема извлечения индия фосфатным способом приведена на рис. 69. Осаждают триполифосфатом при комнатной температуре. Осадок обрабатывают разбавленной  $H_2SO_4$  (10—15 г/л) в присутствии восстановителя. В качестве последнего используют медный кек кадмиевого производства, содержащий металлические цинк и кадмий. При этом присутствующее в осадке Fe (III) восстанавливается в Fe (II) и переходит в раствор вместе с мышьяком и частью индия (до 15%). Раствор содержит также триполифосфат-ионы, что позволяет использовать его на стадии осаждения [104]. После такой обработки содержание индия в концентрате увеличивается в 2—2,5 раза. Следующая стадия — щелочное разложение концентрата, в результате чего получают  $In(OH)_3$  и раствор триполифосфата натрия, возвращаемого на осаждение. Дальнейшая переработка гидроокиси включает растворение ее в кислоте, сульфидную очистку раствора от тяжелых металлов, цементацию индия и его амальгамное рафинирование. Фосфатным методом по сравнению с другими методами достигается более полное извлечение индия. Но так как вносить ионы  $Na^+$  и фосфата в цинковые растворы нежелательно, фосфатный метод предпочитают применять на стадии переработки первичного индиевого концентрата, полученного, например, гидролитическим осаждением [105].

Были предложены и в той или иной мере применялись в промышленности и другие методы осаждения индия: гидросульфитом натрия, ферроцианидом калия и т. п. Но они не обладают какими-либо существенными преимуществами по сравнению с описанными нами способами.

Осаждение цементацией. Нормальный потенциал индия (табл. 37) указывает на то, что он должен вытесняться из раствора цинком, алюминием, а сам должен вытеснять медь и в меньшей степени олово и свинец. С понижением концентрации индия его потенциал становится более отрицательным. Потенциал индия сдвигается в отрицательную сторону также с увеличением концентрации свободной серной кислоты, что объясняется связыванием ионов индия в комплексные анионы. Поэтому, когда концентрация индия в растворе

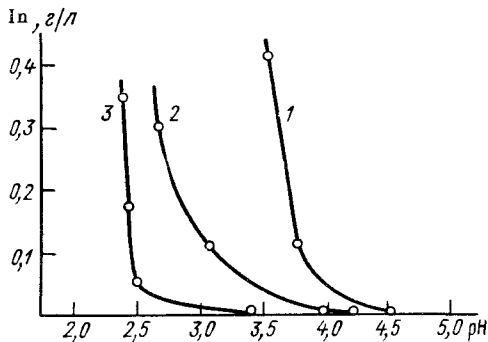


Рис. 67. Влияние мышьяка на гидролиз индия в сульфатных растворах:

1 — гидролиз растворов сульфата индия; 2 — гидролиз в присутствии трехвалентного мышьяка; 3 — гидролиз в присутствии пятивалентного мышьяка

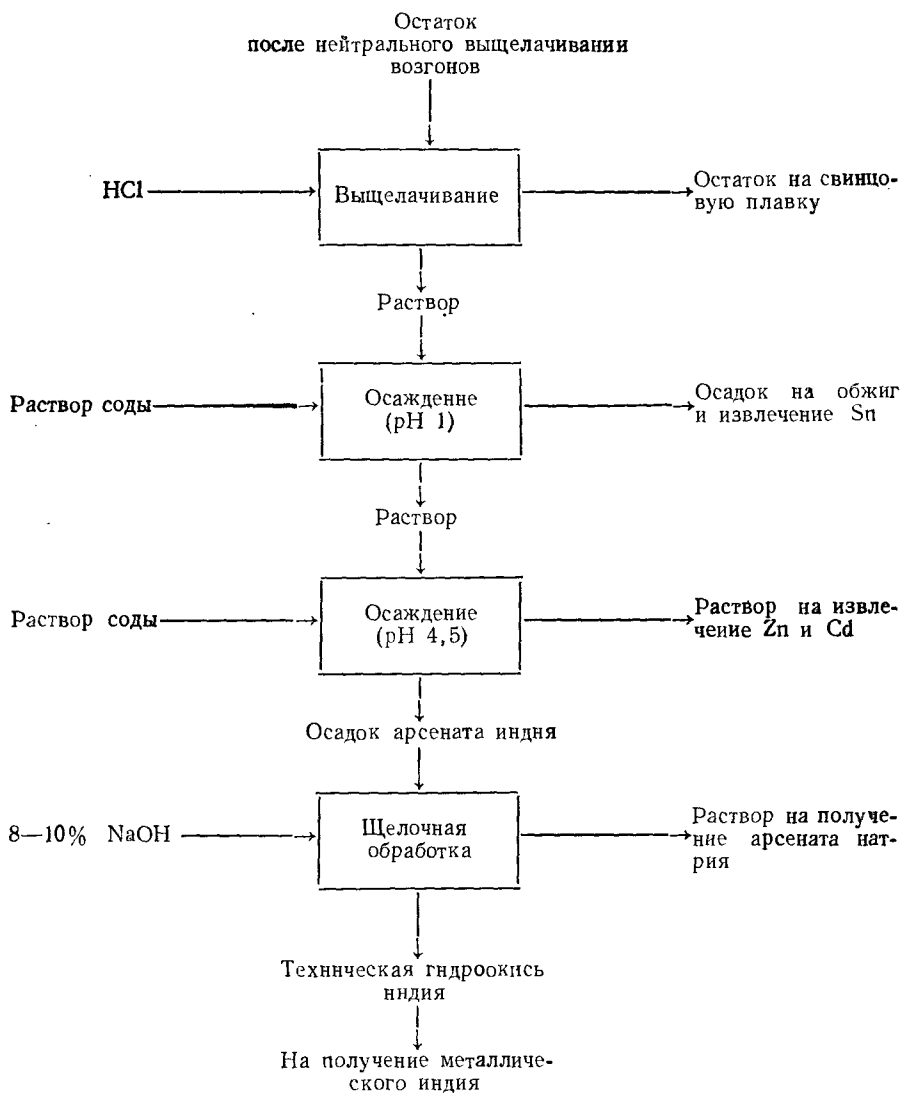


Рис. 68. Схема извлечения индия из возгонов арсенатным способом

очень небольшая (т. е. на первых этапах технологии), цементация будет происходить не перед выделением кадмия, как можно ожидать исходя из нормальных потенциалов, а совместно с кадмием и даже после выделения его основной массы. Фракционным добавлением осадителя — цинковой пыли — удастся отделить индий от меди, но не от кадмия.

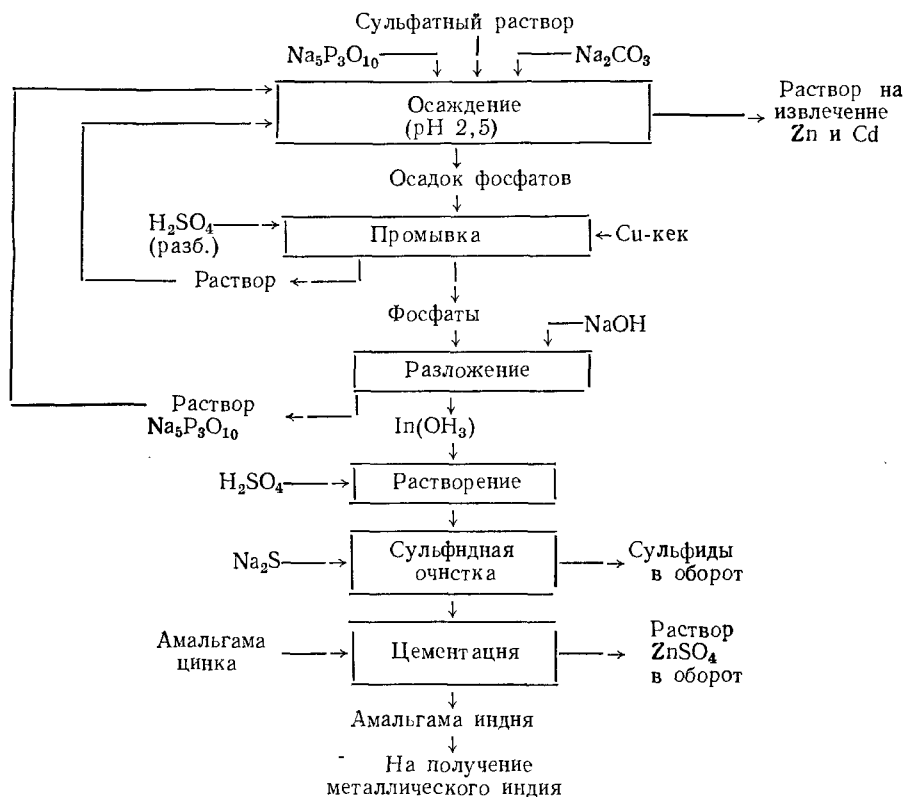


Рис. 69. Схема извлечения индия фосфатным способом

Для полного выделения индия из разбавленных растворов приходится вносить большой избыток цинковой пыли, что сильно разбавляет получаемый концентрат. Если в растворе есть мышьяк, то цементацию надо проводить с большой осторожностью из-за опасности выделения  $\text{AsH}_3$ . Поэтому метод цементации в настоящее время редко применяется для первичного осаждения индия из раствора. Можно полагать, что применение более совершенной аппаратуры позволит получать концентрированную индиевую губку и вызовет более широкое применение цементации.

Цементация находит применение для отделения индия от железа и алюминия при переработке индиевых концентратов, в процессах рафинирования индия (см. далее), для выделения чернового индия из очищенных растворов.

**А м а л ь г а м н ы й с п о с о б.** Индий в амальгаму можно перевести цементацией амальгамой цинка или электролизом с ртутным катодом. Цинковая амальгама цементирует индий из сульфатных растворов небольшой кислотности (0,1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Если в растворе много

Нормальные потенциалы элементов в кислых растворах

Элемент	Нормальный потенциал, В	Элемент	Нормальный потенциал, В
Al/Al <sup>3+</sup>	-1,66	Ge/Ge <sup>4+</sup>	-0,15
Mn/Mn <sup>2+</sup>	-1,10	Sn/Sn <sup>2+</sup>	-0,136
Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0,763	Pb/Pb <sup>2+</sup>	-0,126
Ga/Ga <sup>3+</sup>	-0,56	Sb/Sb <sup>3+</sup>	+0,212
Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0,441	Bi/Bi <sup>3+</sup>	+0,226
Cd/Cd <sup>2+</sup>	-0,403	As/As <sup>3+</sup>	+0,247
In/In <sup>3+</sup>	-0,342	Cu/Cu <sup>2+</sup>	+0,344
Tl/Tl <sup>+</sup>	-0,336	Ag/Ag <sup>+</sup>	+0,799
Co/Co <sup>2+</sup>	-0,29	Hg/Hg <sup>2+</sup>	+0,854
Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0,22		

свободной серной кислоты и присутствуют ионы Zn<sup>2+</sup>, то цементация индия затрудняется. Кадмий из растворов цементируется совместно с индием вследствие близости их потенциалов. Однако в избытке ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> можно добиться разделения этих металлов при цементации за счет связывания индия в комплексные сульфатные анионы [107].

Электролизом можно выделить индий в амальгаму практически полностью даже из очень разбавленных растворов. Но из-за ничтожного выхода по току затрачивается много электроэнергии. При электролизе совместно с индием переходят в амальгаму медь, олово, сурьма, свинец, кадмий, таллий и частично цинк, железо, германий, мышьяк. Большая часть мышьяка и германия восстанавливается до элементарного состояния и остается в растворе в виде взвеси; марганец окисляется на аноде до двуокиси.

Регулируя потенциал анода при разложении амальгамы, можно отделить индий, с одной стороны, от цинка, который первым переходит в раствор, с другой стороны, — от олова, меди, висмута, железа и других более электроположительных металлов, которые остаются в амальгаме, когда индий переходит в раствор [107]. В присутствии меди, никеля, олова и железа часть индия задерживается амальгамой. Это объясняется образованием соединений индия с ними [108]. Для селективного разложения индиевых амальгам рекомендуется солянокислая среда. При низкой плотности тока (0,05—0,1 А/см<sup>2</sup>) примерно 90% индия от содержащегося в амальгаме можно выделить на катоде в чистом виде.

Так как при получении амальгамы вместе с индием извлекаются из раствора и большинство сопутствующих ему металлов, амальгамный процесс применяют не для выделения индия из первичных растворов, а в конце технологических схем для переработки концентратов, полученных другими способами, и особенно для рафинирования индия.

**Экстракционный способ.** В отличие от галлия индий экстрагируется из солянокислых растворов только при очень высокой

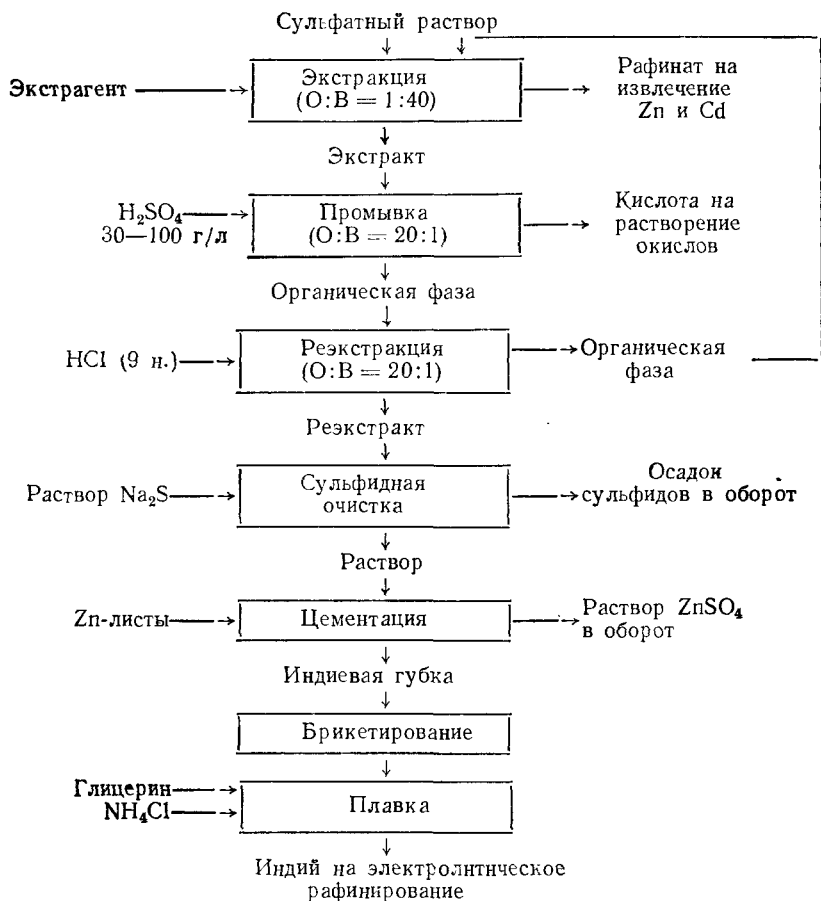


Рис. 70. Схема экстракционного извлечения индия

кислотности (свыше 8 н.). В аналитической химии и радиохимии применяются методы экстракции индия из бромидных и иодидных растворов. Но они, очевидно, непригодны для промышленного применения, особенно на первых стадиях технологии. Для экстракции индия из сернокислых растворов предложено [109] применять алкилфосфорные кислоты, смесь которых получается в результате действия фосфорного ангидрида на высшие спирты (например, на изооктиловый):



Вместо этой смеси лучше использовать индивидуальное соединение — ди-2-этилгексилфосфорную кислоту. Она выгодно отличается от присутствующих в смеси эфиров пиррофосфорной кислоты гораздо меньшей растворимостью в водной фазе. Применяют ее 0,3 н. раствор в керосине [110]. Такой реагент экстрагирует практически нацело ин-



дий из серноокислых растворов самой различной кислотности (коэффициент распределения индия при увеличении кислотности от 2 до 20 н. уменьшается примерно от 4000 до 1000). В то же время сопутствующие индию элементы — такие, как цинк, кадмий, медь, никель, марганец, мышьяк, железо (II), — экстрагируются только из слабокислых растворов. Их коэффициенты распределения, достигающие 20—60 при pH 2,5—5, быстро уменьшаются с увеличением кислотности и равны  $10^{-2}$ — $10^{-4}$  при pH < 0. Индий экстрагируется [110] в виде комплекса  $\text{In}[\text{H}(\text{R}_2\text{PO}_4)_2]_3$ . Совместно с ним экстрагируются лишь железо (III), олово, сурьма (III). Поэтому перед экстракцией железо должно быть восстановлено. В качестве реэкстрагента лучше всего брать соляную кислоту (8—10 н.).

Технологическая схема экстракционного извлечения индия из растворов показана на рис. 70. После экстракции (экстрагируют в несколько ступеней противоточным способом) органическую фазу промывают серной кислотой с целью удаления элементов, экстрагировавшихся вместе с индием в небольших количествах. В результате реэкстракции получается солянокислый раствор, содержащий ~50 г/л индия, из которого (после сульфидной очистки от примесей) индий выделяют цементацией на цинковых листах [111]. В экстрагенте постепенно накапливается железо (III) вследствие неполной реэкстракции соляной кислотой [109]. Его удаляют, промывая экстрагент 1 н. раствором оксалата аммония с pH 4,5—5,5. Оксалат регенерируется после осаждения железа аммиаком [112].

Экстракционный способ дает более высокое извлечение индия по сравнению с описанными ранее способами осаждения. Недостаток его — попадание органических веществ в цинковые растворы, что мешает электролизу цинка.

**Ионнообменный способ.** Применение ионного обмена для извлечения индия из растворов затрудняется присутствием больших количеств других металлов, сорбирующихся вместе с индием. Только фосфорно-кислые катиониты типа СФ-5 и КФ-11 относительно селективно сорбируют индий из серноокислых растворов [113]. Железо (III) и мышьяк сорбируются вместе с индием. Оптимальные условия сорбции: 50—60° и 9—14 г/л свободной серной кислоты. На рис. 71 представлена технологическая схема, предложенная для извлечения индия из растворов [114]. Сорбируют непосредственно из пульпы до ее окисления. Сорбент после отделения от пульпы промывают разбавленной серной кислотой. Затем сорбировавшиеся металлы элюируют 2 н. соляной кислотой. В результате достигается 80-кратное обогащение индием. Индий из солянокислого раствора, где вместе с ним могут находиться железо, цинк, свинец и т. д., может быть выделен вышеописанными методами.

Было предложено применять ионный обмен на той или иной стадии очистки индиевых концентратов [115, 116]. Индий поглощается из солянокислых растворов (5—6 н.), в которых он присутствует в виде аннонов, сильноосновными анионитами (с активными аминогруппами) — такими, как амберлит, вофатит L-150, чехословацкий анионит OAL. Вместе с индием поглощаются свинец и сурьма. При элюиро-

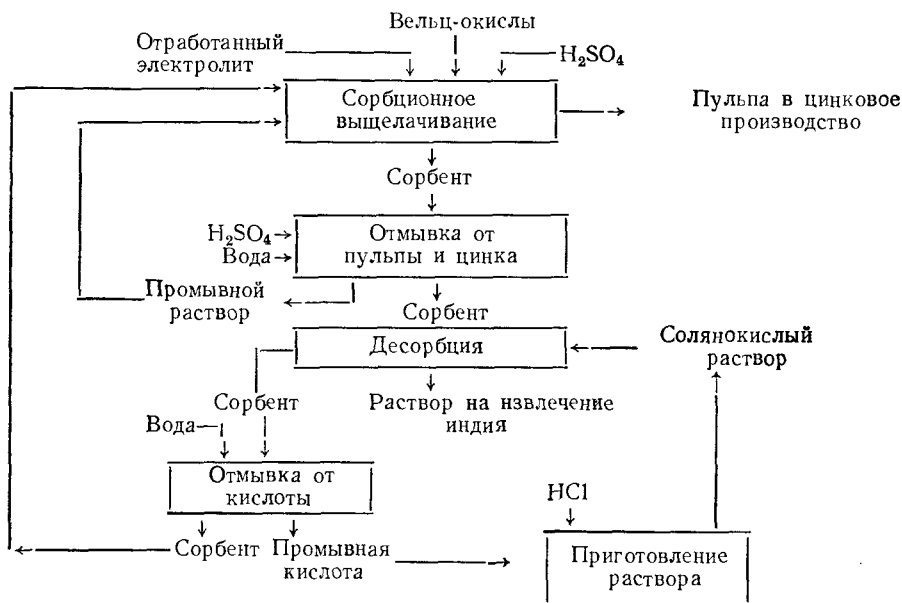
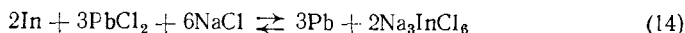


Рис. 71. Схема сорбционного извлечения индия

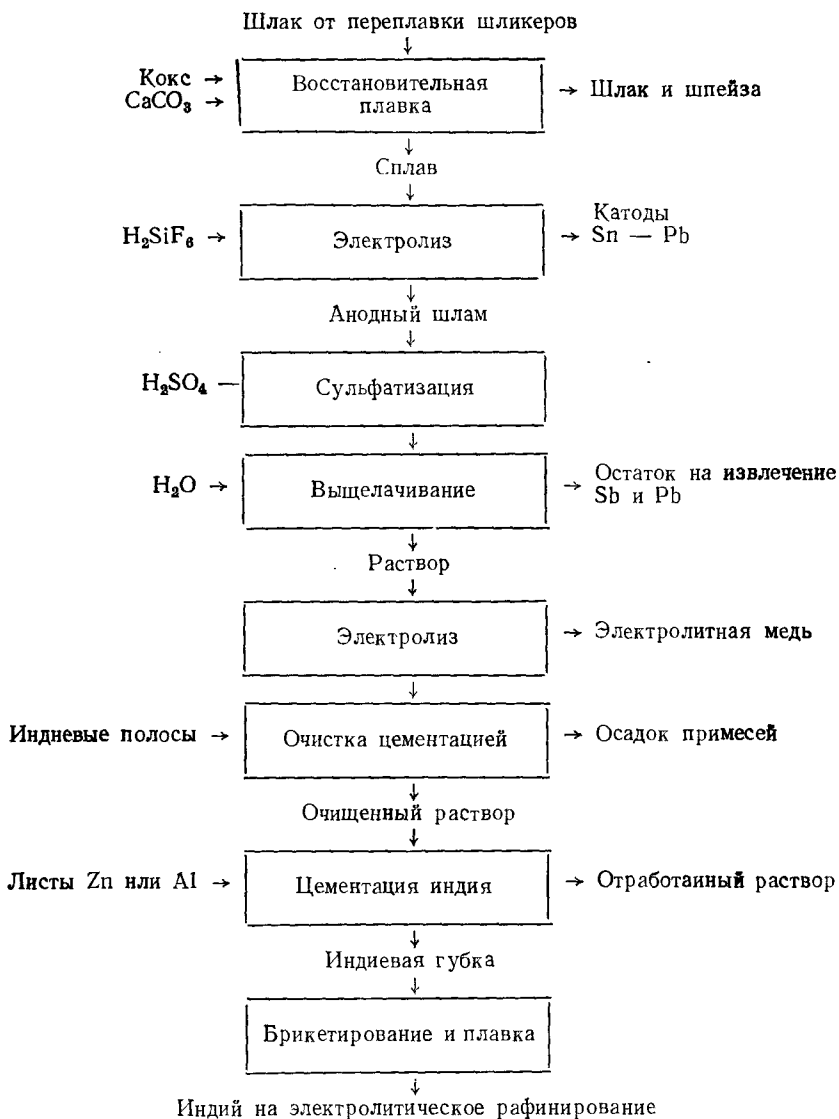
вании водой или разбавленной соляной кислотой (0,1 н.) сначала десорбируется индий, а затем уже свинец. Сурьму удаляют из смолы, промывая ее 1—3 н. серной кислотой. Индий из элюата осаждают аммиаком.

**Извлечение индия из отходов рафинирования свинца и цинка.** Чтобы выделить индий из свинцовых материалов, являющихся продуктами рафинирования свинца или рафинирования цинка дистилляцией, применяют либо фракционное окисление, либо перевод в хлоридные шлаки действием хлорида свинца. Полученные окисные или хлоридные индийсодержащие шлаки перерабатывают далее гидрометаллургическим путем, применяя один из уже описанных ранее приемов. На одном американском свинцовом заводе жидкий черновой свинец после обессеребряния обрабатывают смесью  $PbCl_2$  и  $NaCl$ . Содержащийся в свинце цинк переходит в шлак, а вместе с цинком — и индий:



Образование хлориндата сдвигает равновесие реакции вправо.

Хлоридные шлаки выщелачивают разбавленной серной кислотой, остаток сульфата свинца отделяют. Из полученного раствора цинковой пылью цементируют индий. Индиевую губку расплавляют и для удаления цинка подвергают фракционному хлорированию. Цинк, обладающий большим сродством к хлору, образует слой расплавленного хлорида над черновым индием. Этот хлоридный шлак сливают и из



**Рис. 72.** Схема извлечения индия из шлаков от переплавки шликеров

чернового индия отливают аноды, идущие на электролитическое рафинирование [91].

На заводе в Трейл (Канада) сырьем для получения индия служат шлаки, получающиеся при переплавке шликеров от рафинирования свинца (рис. 72). Шлаки подвергают восстановительной плавке в

дуговой электродпечи; получают свинцовый сплав, содержащий до 6% индия, а также сурьму, олово, медь. Железо и мышьяк образуют тугоплавкую шпейзу, которая всплывает на поверхность сплава и удаляется. Из сплава отливают аноды. Из них электролитическим рафинированием в растворе кремнефтористоводородной кислоты получают оловянно-свинцовый сплав. Индий при электролизе накапливается в анодном шламе в виде антимонида  $\text{InSb}$ .

Шламы перерабатывают гидрометаллургическим путем. После сульфатизации крепкой серной кислотой ( $300^\circ$ ) и водного выщелачивания в раствор переходят индий, медь, небольшая часть мышьяка и олова. Чтобы удалить медь, проводят электролиз с нерастворимыми анодами. Остаток меди и других примесей удаляют из раствора цементацией на индиевых лентах при рН 1,5, после чего индий цементируют цинком или алюминием [117].

На заводе в гор. Окер (ФРГ) источник индия — остаток от рафинирования металлического цинка фракционной дистилляцией; индий в остатке собирается вместе со свинцом, медью, железом и прочими малолетучими металлами. При охлаждении этот сплав разделяется на два слоя: свинцовый (0,5—1,2%  $\text{In}$ ) и цинковый (0,05—0,1%  $\text{In}$ ). Чтобы извлечь индий, расплавленный свинцовый сплав при  $800\text{—}1000^\circ$  подвергают окислительному рафинированию (купеляционная плавка). После окисления большей части присутствующего в сплаве цинка начинается совместное окисление свинца и индия. Получается жидкий глет, содержащий до 3—5%  $\text{In}$ . После охлаждения глет, в который переходит  $\sim 10\%$  всего свинца, размалывают, отсеивают от корольков свинца и выщелачивают серной кислотой. Из раствора на цинковых пластинах цементируют индиевую губку [118].

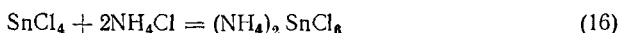
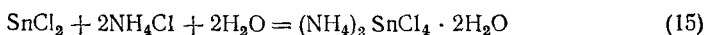
На польских заводах [119] свинцовистые остатки от ректификации цинка, содержащие до 0,02%  $\text{In}$ , обрабатывают, чтобы удалить цинк, едким натром при  $450\text{—}500^\circ$ . Когда содержание цинка снизится до 1%, проводят вторую обработку — смесью едкого натра с 10% нитрата натрия с целью извлечения индия. Сплав, содержащий 0,1—0,3%  $\text{In}$ , после измельчения выщелачивают водой. Остаток гидроокисей после удаления корольков свинца промывают и растворяют в серной кислоте. Из полученного кислого раствора (3 г/л  $\text{In}$ , 10—20 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) индий цементируют на цинковых или алюминиевых листах. Индиевую губку растворяют в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.), раствор разбавляют так, чтобы концентрация индия была 10 г/л. Пропуская сероводород, осаждают примеси кадмия и олова. После цементации индия на алюминиевых листах полученную губку промывают, сушат, брикетируют и переплавляют под слоем щелочи. Таким путем получается индий чистотой 99,9%.

#### **Извлечение индия из отходов оловянного производства.**

Источником получения индия в оловянном производстве могут служить пыли от плавки оловянных концентратов и хлоридные дрессы от рафинирования олова. Разлагают материалы и переводят индий в раствор описанными ранее методами. В частности, при сульфатизации пыли с концентрированной серной кислотой 80% индия и весь цинк переходят в раствор, а большая часть олова остается нерастворен-

ной [121]. Основная трудность переработки полученных растворов заключается в разделении индия и олова. Казалось бы, разделить их можно, используя легкую растворимость гидроокиси олова в щелочах. Однако при обработке осадков гидроокисей едким натром в раствор извлекается лишь 30—70% олова (в зависимости от времени выдержки осадка в маточном растворе) [122]. Большая часть олова может быть выделена из растворов электролизом. Из исходных серноокислых растворов, содержащих 120—150 г/л Sn и 0,2—0,5 г/л In (чтобы осадок олова был плотным, в раствор вводят клей и  $\beta$ -нафтол), получается электролитное олово и «отработанный» раствор, содержащий 20—30 г/л Sn и 2—3 г/л In. Но выделение индия из таких растворов связано с большими трудностями из-за присутствия органических веществ (обильное пенообразование мешает даже нейтрализации раствора).

Основную часть олова можно отделить от индия следующим методом. Олово в солянокислых растворах образует с хлоридом аммония малорастворимые соединения:



Избыток  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (до 140 г/л) действует высаливающим образом. Осаждают из раствора, в котором не менее 100 г/л  $\text{HCl}$ . Остаточная концентрация олова после осаждения при комнатной температуре 12—15 г/л, при  $3^\circ$  — 3,5 г/л.

Отделить индий от олова можно экстракцией [123]. Алкилфосфорные кислоты экстрагируют олово вместе с индием из серноокислых растворов. Только из растворов с очень большой концентрацией серной кислоты (15 н. и больше) олово (II) не экстрагируется. Но так как растворимость сульфатов индия и олова в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  такой концентрации очень мала, а расход кислоты огромен, то рекомендуется совместно экстрагировать In и Sn из слабосирых растворов, затем отделять олово, промывая органическую фазу концентрированной кислотой (800—1000 г/л). При этом Sn (II), если концентрация его в органической фазе достаточно велика, выделяется в виде объемистого осадка  $\text{SnSO}_4$ , хорошо растворимого в воде. Чтобы отделить Sn (IV) при экстракции, нужно добавить 10—20-кратный избыток  $\text{NH}_4\text{F}$  — для образования неэкстрагируемого комплекса  $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ , либо промыть органическую фазу после экстракции плавиковой кислотой (или раствором  $\text{NH}_4\text{F}$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Реэкстрагируют индий из органической фазы 8—9 н. соляной кислотой.

Один из лучших методов отделения — осаждение индия с помощью  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  из раствора, содержащего  $\sim 130$  г/л  $\text{HCl}$ :



Получающееся оранжево-коричневое соединение заметно растворимо в воде. При этом протекает гидролиз, в результате которого образуется комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{In}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$ . Но на него соляная кислота (рис. 73) и хлорид аммония действуют высаливающим образом. Если концентрация соляной кислоты более 120 г/л, то индий в раство-

ре не обнаруживается [124]. При обработке осадка содой индий выделяется в виде гидроокиси, а гексаамминкобальтихлорид регенерируется:

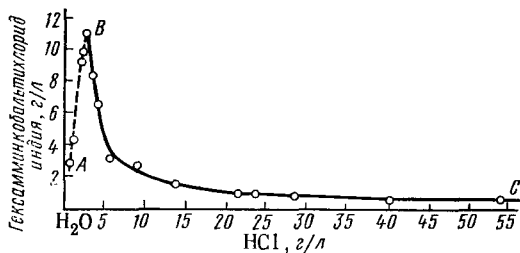
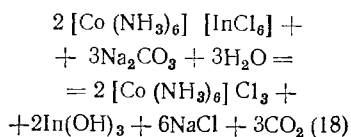


Рис. 73. Растворимость гексаамминкобальтихлорида индия в соляной кислоте [124]. При малой кислотности (линия АВ) происходит гидролиз соединения

**Получение металлического индия.** Индий получают либо цементацией,

либо электролизом. Применяя цементацию, надо избежать избытка осадителя, поэтому ее ведут не на цинковой пыли, а на листах цинка или алюминия. В последнем случае получают легко снимающуюся с листов губку. Из сернокислых растворов цементация на алюминии сильно затруднена. Для начала цементации рекомендуется добавить к раствору ~20 мл/л соляной кислоты (она растворяет пассивирующую окисную пленку с поверхности алюминия) и нагреть его до 60°. Когда начинается цементация индия, нагревание прекращают, так как реакция проходит с выделением тепла. Цементация на алюминии при наличии примесей идет не до конца — в растворе остается до 0,5 г/л индия; этот остаток приходится осаждать цинковой пылью [106]. Губчатый индий легко окисляется и для пассивирования должен сутки храниться под водой. Чтобы получить компактный металл, губку брикетируют и переплавляют под слоем щелочи или парафина.

Если индий выделяют электролизом, то рекомендуются сульфатные растворы, содержащие 8—10 г/л серной кислоты. Катодная плотность тока 100—150 А/м<sup>2</sup>, напряжение 2 В [1]. Катоды из нержавеющей стали, аноды графитовые. Чтобы катодный осадок был плотным, добавляют к электролиту органическую кислоту (муравьиную, уксусную, щавелевую, винную и т. п.) или ее соль.

Было предложено [125] электролитическое выделение индия из сульфидно-щелочной ванны. Исходный раствор с концентрацией индия ~50 г/л получают, растворяя In(OH)<sub>3</sub> в насыщенном растворе Na<sub>2</sub>S. Электролиз ведут с диафрагмой до остаточной концентрации индия ~10 г/л. Отработанный электролит регенерируют действием BaS.

На заводе в Дунсбурге индий получают из концентрированной индиевой амальгамы (~30% In) путем электролитического разложения в расплаве InCl при 250°. Катодом служит расплав индия [126].

**Экономическое сравнение различных способов получения индия.** Как видно в табл. 38, затраты на извлечение металла и производительность труда в значительной степени определяются содержанием индия в исходном сырье. При равных условиях экстракционная технология позволяет получать индий с меньшей себестоимостью при лучшем извлечении и более высокой производительности труда.

Экономнка извлечения индия из различных видов сырья [127]

Исходное сырье		Сущность технологической схемы	Извлечение, %	Затраты на 1 кг In, руб.	Удельные капиталовложения на 1 кг In в год, руб.	Производительность труда на 1 рабочего, кг/год
Свинцовые пыли (0,005% In)	пыли	Сульфатизация, фосфатное осаждение, амальгамация	60	474	80	35
Свинцовые пыли (0,025% In)	пыли	Сульфатизация, экстракционное выделение, амальгамация	85	266	50	80
Вельц-окислы (0,05% In)		Кислотное выщелачивание, гидролитическое осаждение, амальгамация	60	140	58	65
Вельц-окислы (0,03% In)		Кислотное выщелачивание, гидролитическое осаждение, электролиз	60	330	125	55
Свинцовые кеки (0,025% In)		Сульфатизация, экстракционное выделение, цементация и электролиз	88	194	103	130

Примечание. Данные приведены в расчете на мощность цеха 2 т индия в год.

**Получение индия высокой чистоты.** Индий, полученный из побочных продуктов цинкового или свинцового производства, содержит в качестве примесей свинец, медь, кадмий, железо, цинк, алюминий иногда олово, никель и другие элементы, а при амальгамном процессе — и ртуть. Частично удаляют примеси уже описанными методами. На некоторых специфических способах очистки остановимся подробнее.

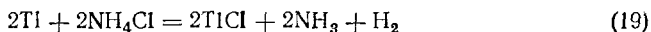
**Плавка под слоем щелочи.** Полученную в процессе цементации или электролиза губку индия переплавляют под слоем расплавленного едкого натра. Этим достигается, помимо получения компактного металла, очистка от большей части цинка или алюминия, на которых производилась цементация, а также от ряда других примесей, растворяющихся в расплавленной щелочи. Вместо переплавки под щелочью иногда применяют плавку под глицерином с добавкой хлорида аммония. При этом содержание примесей цинка, кадмия и железа может быть снижено до десятитысячных долей процента [111].

**Рафинирование последовательной цементацией [118].** Сначала исходный технический индий растворяют, нагревая в серной кислоте. Нерастворившийся остаток, содержащий медь, серебро и свинец, отфильтровывают, а из кислого раствора цементируют примеси на листах черногого индия. При этом удаляются медь, сурьма, висмут, серебро и большая часть олова.

Вторая операция цементации имеет целью удалить кадмий и таллий, которые не цементируются на индий. Их можно осадить из раствора цинком, но при этом наряду с примесями осаждаются индий, осадок которого покрывает цинк и мешает дальнейшей очистке. Чтобы уменьшить выделение индия, цементируют, во-первых, из более разбавленного и более кислого раствора, во-вторых, вместо чистого цинка берут сплав его с 1% индия и 0,3% кадмия. Чтобы операция была успешной, надо иметь свежую активную поверхность у пластин сплава, для чего сплав ежедневно переплавляют.

В третьей операции цементации осаждают из раствора сам индий на листах алюминия высокой чистоты. Этот способ рафинирования дает хорошие результаты, но он малопроизводителен и требует точного соблюдения условий работы.

**Х л о р и д н ы й м е т о д.** Основан на фракционном образовании хлоридов и диспропорционировании низших хлоридов индия [128]. Расплавленный индий обрабатывают при 250° 5—10 мин смесью трех частей  $ZnCl_2$  и одной части  $NH_4Cl$ . Таллий преимущественно переходит в солевой расплав:



Удалив таллий, солевой шлак снимают. Металл снова обрабатывается подобным образом. Расход  $NH_4Cl$  возмещают, добавляя свежую соль. Индий постепенно переходит в расплав в виде низших хлоридов. Процесс продолжают до тех пор, пока не останется лишь небольшой королек металла (~10%), в котором концентрируются примеси свинца, меди, олова, серебра, сурьмы и т. д.

По другому варианту этого способа [129], индий плавят под насыщенным раствором  $ZnCl_2$ , имеющим температуру кипения выше 160°, к которому добавляют концентрированную соляную кислоту.

Полученный при растворении солевой шлак (или раствор) с низшими хлоридами индия отделяют от королька металла и растворяют в воде. При этом низшие хлориды диспропорционируют, выделяя металлический индий, например



По охлаждению раствор слегка подкисляют соляной кислотой, чтобы выделившиеся частички индия собрались в губку. Раствор, содержащий около половины всего индия вместе с примесью кадмия и избытком цинка, отделяют. Цементацией или электролизом из него выделяют индий и пускают в оборот. Раствор упаривают, хлорид цинка снова используют. Губку промывают дистиллированной водой и переплавляют. Для дополнительной очистки ее растворяют в соляной кислоте, и индий выделяют электролизом. Этот процесс позволяет получать металл с содержанием суммы примесей около 0,001%. Недостаток его — большое количество оборотных материалов, а также необходимость использования  $ZnCl_2$  высокой чистоты.

Предложено рафинировать индий, пропуская над ним пары  $InCl_3$ . Образовавшийся  $InCl$  конденсируется и разлагается в деионизированной воде, куда добавляют немного соляной кислоты. Полученную



губку высушивают, брикетируют и переплавляют в вакууме, а оставшийся в растворе трихлорид индия регенерируют. Такой процесс резко снижает содержание примесей меди, свинца, никеля, цинка, кадмия и др. [130].

Другие методы химического рафинирования. Находит применение иодидный способ. Индий расплавляют под слоем глицеринового раствора KI с иодом [129]. Примеси, обладающие большим по сравнению с индием сродством к иоду, такие, как кадмий и таллий, переходят в глицериновый раствор, где связываются в иодидный комплекс:



Свинец и олово — трудноудаляемые примеси. Они практически не удаляются из индия при кристаллофизической очистке; недостаточно эффективны для очистки от них и электролитические методы. Из числа предложенных отметим способ соосаждения с сульфатом бария [131] изоморфного с ним сульфата свинца. (Коэффициент распределения свинца между раствором и осадком  $6,5 \cdot 10^{-4}$ .) Повторяя операцию, можно удалить свинец до концентрации менее  $1 \cdot 10^{-5}\%$ . Частично удаляется также олово.

Предложено несколько вариантов экстракционной очистки индия. Экстракцию ведут либо из сильно солянокислой (8—10 н.) или бромистоводородной (4 н.) среды, либо из менее концентрированных солянокислых растворов (5 н.) с таким расчетом, чтобы извлечь примеси, а индий оставить в водной фазе. В качестве экстрагентов применяют, например, изопропиловый эфир или трибутилфосфат [132].

Рафинирование дистилляцией. Летучие примеси (цинк, кадмий, ртуть) удаляют из индия дистилляцией в вакууме. Выдержка при температуре выше  $600^\circ$  несколько часов под давлением менее  $10^{-3}$  мм рт. ст. позволяет достаточно глубоко очистить индий от этих примесей. Свинец и олово — также более летучие металлы, чем индий, но их содержание при такой обработке снижается незначительно [133].

Электролитическое рафинирование. Для очистки индия применяют электролиз из слабокислого раствора (рН около 2—3). Электролитом служит раствор хлоридов индия и натрия или аммония (например, 60 г/л индия, 30 г/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) с небольшим количеством желатины или клея. Хлорид натрия (или аммония) увеличивает электропроводность электролита. Желатина (или клей) способствует получению ровного плотного осадка. Электролиз ведут в кварцевых или керамических сосудах. Катоды делают из титана или из тонких листов очищенного индия.

Содержащиеся в анодном индии примеси свинца, олова, меди, висмута и т. п. большей частью переходят в шлам, для собирания которого аноды заключают в хлопчатобумажные мешки. При электролизе создают плотность тока  $100\text{—}200 \text{ А/м}^2$ , температуру до  $40^\circ$  [134].

Для лучшей очистки индия предложен электролиз в ваннах с диафрагмой и непрерывной очисткой электролита путем цементации на

металлическом индии. Таким путем можно снизить содержание свинца, олова и меди на два порядка [135].

**Амальгамное рафинирование.** В этом процессе сначала ведут электролиз с ртутным катодом; получается амальгама индия. Полученную амальгаму подвергают анодному разложению. Вместо первой стадии электролиза иногда просто растворяют индий (можно в виде губки) в ртути. Процесс повторяют несколько раз. С этой целью применяют многокамерные электролизеры. В таком электролизере (рис. 74) ртуть, служащая катодом в одной камере, одновременно является анодом в другой камере, так что процессы образования и разложения амальгамы протекают одновременно. Электролитом может служить разбавленная серная кислота. Чтобы отделить кадмий и таллий, обладающие близкими к индию потенциалами, рекомендуется к электролиту средней ячейки добавлять иодид калия, который связывает кадмий и таллий в комплексы и тем самым сдвигает их потенциал [136].

В [137] предложен другой метод амальгамного рафинирования. Он включает в себя обработку амальгамы при  $65-70^\circ$  5 н. раствором  $KBr$ , подкисленного бромистоводородной кислотой (при этом, в частности, удаляется кадмий, связывающийся в комплексы  $K_2CdBr_4$ ), и фильтрацию амальгамы, охлажденной до  $-25^\circ$ , через стеклянный фильтр (при этом резко уменьшается содержание примесей олова, меди, свинца, висмута, кадмия, алюминия и цинка). Амальгаму разлагают в хлоридном электролите, подкисленном соляной кислотой (10—15 г/л).

Амальгамным методом (с применением ряда предосторожностей) можно получить очень чистый металл, пригодный для полупроводниковой техники. После амальгамного рафинирования индий содержит следы ртути и поэтому должен быть подвергнут вакуумной обработке или электролитическому рафинированию.

**Кристаллофизическая очистка.** Окончательно очищают индий обычно кристаллофизическими методами — зонной плавкой, направленной кристаллизацией или вытягиванием из расплава по Чохральскому. При этом наблюдается хорошая очистка от примесей меди, никеля и серебра, которые оттесняются в конец слитка. Если вытягивать на воздухе, то имевшееся в исходном индии железо концентрируется ( $\sim 70-80\%$ ) в окисной пленке, остающейся на дне тигля. Если же вытягивание или зонную плавку проводить в вакууме или в атмосфере азота, то закономерного распределения железа по длине слитка не наблюдается. Поэтому если при предварительном

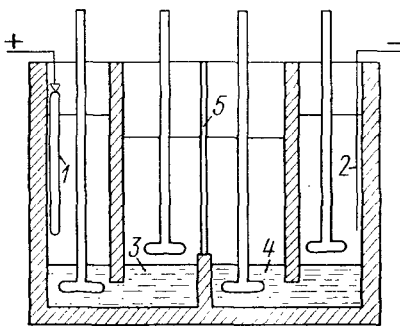


Рис. 74. Схема электролизера с биполярными электродами для амальгамного рафинирования индия: 1 — индиевый анод в капроновом мешке; 2 — платиновый катод; 3, 4 — ртутные биполярные электроды; 5 — диафрагма из капрона

электролитическом рафинировании не была достигнута достаточная очистка индия от железа, его вытягивают на воздухе. Таким путем можно получить индий с содержанием железа менее  $2 \cdot 10^{-5}\%$ .

Подобным образом ведет себя и цинк. При плавке в атмосфере азота индий от цинка практически не очищается. Если же вытягивать индий на воздухе, то основная масса цинка переходит в окисную пленку. Содержание цинка в пленке примерно в 500 раз выше, чем в очищенном слитке [138]. Приведем имеющиеся в литературе данные о коэффициентах распределения примесей в индии [139].

Медь . . . . .	0,08	Олово . . . . .	0,8
Серебро . . . . .	0,06	Магний . . . . .	1,7
Никель . . . . .	0,01	Галлий . . . . .	0,7
Кадмий . . . . .	0,72	Таллий . . . . .	~ 1
Ртуть . . . . .	0,6	Висмут . . . . .	0,6
Золото . . . . .	0,6	Сурьма . . . . .	0,6
		Теллур . . . . .	0,12

Коэффициенты распределения свинца и цинка близки к единице. Олово при зонной плавке и вытягивании незначительно обогащает концы слитков. Следовательно, для удаления олова (и свинца) кристаллофизические методы мало эффективны.

Очистка через соединения индия. Недостаточная эффективность кристаллофизической очистки индия от ряда примесей заставляет искать объекты для такой очистки среди его соединений. Хлорид индия для этой цели не годится, так как он возгоняется ниже температуры плавления. Обычные соли индия — сульфат, нитрат и т. д. — разлагаются, не плавясь. Зонной плавке или направленной кристаллизации можно подвергать иодид индия. Коэффициенты распределения меди, олова, железа, теллура и мышьяка в иодиде индия меньше единицы [141, 142]. Но обратное получение металла из иодида индия вызывает затруднения.

Хорошие результаты дает зонная очистка эвтектического сплава хлорида индия с хлоридом натрия [143]. Как видно на диаграмме состояния (рис. 75), в этой системе образуется инконгруэнтно плавящийся хлориндид натрия  $\text{Na}_3\text{InCl}_6$ , который дает эвтектику с хлоридом индия, содержащую 21,5 вес. %  $\text{NaCl}$  (51 мол. %). При зонной плавке такого эвтектического сплава примеси олова, свинца, железа, меди, серебра и других оттесняются в конец слитка. Только никель и кобальт имеют коэффициенты распределения больше единицы и накапливаются вследствие этого в начале слитка. После зонной плавки и удаления загрязненных концов слитка, чтобы получить чистый индий, сплав можно растворить в воде и подвергнуть электролизу [143].

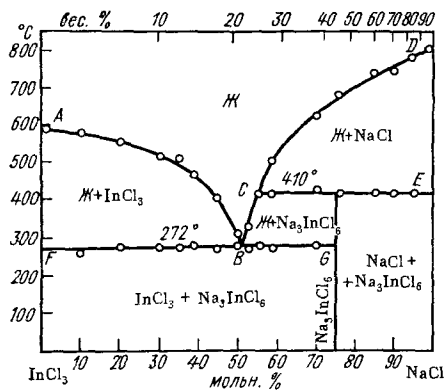


Рис. 75. Система  $\text{InCl}_3 - \text{NaCl}$

Кристаллофизически очищать можно низшие хлориды индия (см. рис. 60). Для всех них коэффициенты распределения олова оказались существенно меньше единицы [144]. Для  $\text{In}_2\text{Cl}_3$  благоприятные коэффициенты распределения были найдены также у меди, серебра, железа и никеля [145]. Особенный интерес с этой точки зрения представляет  $\text{InCl}$  вследствие, во-первых, наибольшего содержания индия, во-вторых, того, что его можно очищать, помимо кристаллофизических, также и другими методами, например дистилляционными. Индий из низших хлоридов можно получать диспропорционированием при растворении в воде.

**Получение важнейших соединений индия.** Из всех соединений индия наибольшее практическое значение имеют, благодаря своим полупроводниковым свойствам, его антимонид, арсенид и фосфид. Их технология имеет много общего с технологией аналогичных соединений галлия, описанной в гл. IV.

**А н т и м о н и д.** Так как антимонид обладает ничтожно малым давлением диссоциации и плавится при сравнительно низкой температуре, его синтезируют, сплавливая компоненты в атмосфере аргона или водорода. Контейнеры (тигли, лодочки) для антимонида индия делают из кварца. Чтобы антимонид меньше прилипал, кварц иногда подвергают пескоструйной обработке или графитизации. Прилипание вызывается присутствием в расплаве окислов индия или сурьмы, образующих с кварцем легкоплавкие соединения. Удаляют окислы, выливая расплав антимонида после синтеза через маленькое отверстие в стенке ампулы. После синтеза антимонид иногда подвергают вакуумной обработке для очистки от летучих примесей (цинка, кадмия и др.), плохо удаляющихся при зонной плавке. Процесс ведут при  $700\text{--}800^\circ$  и давлении  $10^{-5}$  мм рт. ст. 5—6 ч, перемешивая расплав магнитным полем.

Зонную плавку антимонида проводят в атмосфере водорода в обычных аппаратах с нагревателем сопротивления. Иногда, чтобы предотвратить загрязнение при перегрузке, вакуумную обработку и зонную плавку проводят в совмещенном аппарате [146]. Для очистки антимонида требуется от 20 до 40 проходов зоны со скоростью 25—30 мм/ч.

Коэффициенты распределения примесей в антимониде индия приведены в табл. 39. У антимонида индия, как и у аналогичного галлиевого соединения, сильно выражен эффект грани. Для большинства примесей фасеточное отношение больше единицы. Особенно велико оно у теллура ( $\sim 7,4$ ), селена ( $\sim 5,8$ ), олова (3,85), кадмия (3,3).

Зонная очистка монокристаллического слитка более эффективна, чем поликристаллического. Выращивают монокристаллы антимонида как методом горизонтальной зонной плавки, так и вытягиванием из расплава по Чохральскому. Тонкие пленки антимонида получают вакуумным напылением [146].

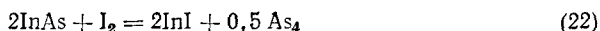
**А р с е н и д.** Давление диссоциации арсенида индия при температуре его плавления равно 0,3 атм (см. табл. 42). Поэтому его синтез не представляет затруднений. Можно воспользоваться прямым синтезом из элементов в однотемпературной печи. Эвакуированную и за-

паянную кварцевую ампулу с навесками индия и мышьяка нагревают до 600° и выдерживают при этой температуре несколько часов (с вибрационным перемешиванием). Индий постепенно взаимодействует с парами мышьяка, проникающими через корку образовавшегося соединения. Когда большая часть мышьяка прореагирует, температуру постепенно поднимают до 970°, после чего расплав арсенида кристаллизуют. Но несмотря на простоту этой методики, более удобен синтез с регулируемым давлением пара мышьяка по описанному в гл. IV трехзонному методу [148].

Получать его монокристаллы можно зонной плавкой, направленной кристаллизацией, вытягиванием из расплава по Чохральскому. Всюду надо создавать соответствующее давление паров мышьяка.

Кристаллофизическая очистка арсенида индия малоэффективна, так как основная примесь — сера — имеет коэффициент распределения, близкий к единице. Неблагоприятные коэффициенты имеют и другие примеси — селен, теллур, цинк, магний (см. табл. 39). Поэтому для синтеза арсенида необходимы самые чистые исходные материалы [146].

Эпитаксиальные пленки арсенида индия получают, пользуясь транспортными реакциями с участием хлоридов или иодидов. Кислород как транспортный агент для переноса индиевых соединений в отличие от галлиевых не применяется из-за гораздо меньшей летучести окиси индия. Проще всего проводить иодидный процесс:



(при температурах — источника 870°, подложки 850°) [146].

**Ф о с ф и д.** Чаще всего фосфид индия синтезируют, пользуясь кристаллизацией из нестехиометрического расплава при давлении паров

Таблица 39

**Коэффициенты распределения примесей в фосфиде, арсениде и антимониде индия**

Примеси	Коэффициенты распределения			Примеси	Коэффициенты распределения								
	в фосфиде индия	в арсениде индия	в антимониде индия		в фосфиде индия	в арсениде индия	в антимониде индия						
Натрий . . .	0,1—0,4	<0,05	$2,5 \cdot 10^{-3}$	Олово . . .	0,3	0,09	0,06						
Медь . . .				Свинец . . .									
Серебро . . .				Фосфор . . .									
Золото . . .				Мышьяк . . .									
Магний . . .	1,4	0,7	2,1	Сурьма . . .	0,8	0,11	1·10 <sup>-3</sup>						
Цинк . . .				Висмут . . .									
Кадмий . . .				Сера . . .									
Галлий . . .				Селен . . .									
Таллий . . .				Теллур . . .									
Алюминий . . .				0,1—0,4				0,4	0,05	Железо . . .	0,1—0,4	7·10 <sup>-3</sup>	0,02
Кремний . . .										Никель . . .			
Германий . . .										Кобальт . . .			
				0,05				0,07	0,02			6·10 <sup>-3</sup>	6·10 <sup>-5</sup>
						4·10 <sup>-4</sup>							

фосфора  $\sim 5$  атм; этого достигают, нагревая холодную зону ампулы, где помещается фосфор, до  $500^\circ$ . Для этого применяют установки, схемы которых приведены на рис. 56. Наиболее чистый фосфид индия получается бестигельной зонной плавкой (коэффициенты распределения примесей см. в табл. 39). Монокристаллы фосфида индия вытягивают по Чохральскому из стехиометрического расплава в автоклаве под давлением инертного газа  $\sim 50$  атм. Вытягивание ведут из-под слоя борного ангидрида. Для этой цели применяют также установки типа, приведенного на рис. 58 [146].

**Охрана труда.** Индий относится к числу токсичных металлов. Пыль индия и его соединений, попадая в организм, может вызвать воспалительные и склеротические поражения легких, действуют на печень и селезенку. По американским нормам, предельная допустимая концентрация индия в воздухе  $0,1 \text{ мг/м}^3$  [149]. Растворимые соединения его могут вызывать раздражение кожи, глаз, слизистых оболочек. Поэтому необходимо на индиевом производстве предупреждать выделение пыли, защищать кожу и глаза работающих.

## ХИМИЯ ТАЛЛИЯ

В 1861 г. Крукс при спектроскопическом изучении состава пылей серноокислотного завода обнаружил зеленые линии неизвестного ранее элемента, который получил название таллий (от лат. — зеленый). Сначала высказывалось предположение, что это неметалл, аналогичный селену и теллуру, однако уже в 1862 г. Лями, которому первому удалось получить немного таллия, установил его металлическую природу. Весьма своеобразные химические свойства таллия привлекли к себе внимание ученых, и в первые годы после открытия его усиленно изучали. В дальнейшем интерес к таллию уменьшился. И только начиная с 20-х годов нашего века, когда организовано промышленное производство таллия, число работ, посвященных ему, снова сильно возросло.

**Физические и химические свойства.** Природный таллий — смесь двух изотопов:  $^{203}\text{Tl}$  и  $^{205}\text{Tl}$ . Таллий получают либо цементацией на цинке, либо электролизом сульфатного раствора с последующей переплавкой полученной губки [152]. Это белый металл с голубоватым оттенком, напоминающий по виду свинец. Сравнительно близки к свинцу и физические его свойства (см. табл. 27). При  $233^\circ$  он претерпевает полиморфное превращение. Его низкотемпературная  $\alpha$ -модификация имеет гексагональную решетку,  $\beta$ -модификация — объемноцентрированную кубическую [154]. Температура плавления таллия  $303,6^\circ$ , кипения  $1475^\circ$ .

В отличие от галлия и индия таллий не стоек на воздухе — очень быстро темнеет и покрывается черной коркой, состоящей в основном из нижшего окисла  $\text{Tl}_2\text{O}$  [155], которая в некоторой степени замедляет дальнейшее окисление. Таллий непосредственно реагирует с галогенами при комнатной температуре, а при нагревании — также с серой и фосфором. С водородом, азотом, аммиаком и сухой двуокисью углерода не взаимодействует. Вода, не содержащая растворенного кис-

лорода, на него не действует. В присутствии кислорода он постепенно растворяется:



Таллий легко растворяется в азотной кислоте и несколько хуже в серной. Соляная кислота на него действует слабо из-за образования пленки малорастворимого хлорида. С щелочами не реагирует. Подобно щелочным металлам, способен давать алкоholesы при действии спирта в присутствии кислорода. Из-за малой химической стойкости слитки его при хранении на воздухе покрываются слоем лака. Если требуется избежать загрязнения поверхности, металл хранят под слоем прокипяченной дистиллированной воды в плотно закупоренных банках.

Нормальный потенциал таллия относительно кислого раствора его соли равен  $-0,3363$  В. В соответствии с этим таллий может цементроваться из раствора активными металлами, например цинком, алюминием, магнием. Осаждается при совместном присутствии в растворе с другими металлами после меди и олова перед кадмием. Цементировать из щелочных растворов, в которых его потенциал равен  $-0,344$  В, рекомендуется свинцом [152]. Окислительный потенциал системы  $Tl(I) - Tl(III)$   $1,25$  В.

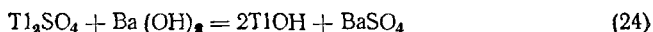
Таллий окисляется в растворе до  $Tl(III)$  только такими сильными окислителями, как персульфат калия или аммония, бромат калия, хлорная или бромная вода, перманганат калия. Перекись водорода окисляет его в солянокислой и в щелочной средах. В то же время  $H_2O_2$  в зависимости от условий может и восстанавливать таллий, например, из трехоксида, до  $Tl(I)$ .

$Tl(III)$  в  $Tl(I)$  восстанавливается в растворе такими восстановителями, как  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $Na_2S_2O_3$ , а также металлами —  $Zn$ ,  $Fe$ ,  $Al$  и даже  $Cu$ . В соответствии со своим нормальным потенциалом может быть получен электролизом водных растворов солей; однако при этом в анодном пространстве образуются ионы  $Tl^{3+}$  и может выпасть осадок  $Tl_2O_3$ .

**Соединения с кислородом.** С кислородом таллий образует следующие окислы: закись  $Tl_2O$ , окись  $Tl_2O_3$ , промежуточный окисел  $Tl_4O_3$ .

Закись получается при нагревании металла на воздухе, в кислороде, при термическом разложении  $TlOH$ , карбоната  $Tl_2CO_3$ . Это черный гигроскопичный порошок, плотность  $10,4$  г/см<sup>3</sup> [217]. Плавится при  $580^\circ$ , кипит при  $\sim 1100^\circ$  С; улетучивание сопровождается частичной диссоциацией. При нагревании на воздухе  $Tl_2O$  окисляется в  $Tl_2O_3$ . В свою очередь  $Tl_2O_3$  при более высокой температуре диссоциирует до закиси. Теплота образования  $Tl_2O$   $40,0$  ккал/моль.

**Гидроокись таллия (I).** С водой закись таллия образует гидроокись  $TlOH$ . В чистом виде ее получают, действуя на раствор сульфата таллия гидроокисью бария



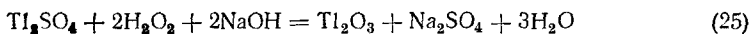
или пропуская водяной пар и кислород при  $70-80^\circ$  через слой мелко раздробленного металла. Это желтое кристаллическое вещество,

плотность 7,44 г/см<sup>3</sup>. Плавится инконгруэнтно при 125° [157]. Хорошо растворяется в воде (рис. 76) и проявляет сильные щелочные свойства. Раствор жадно поглощает СО<sub>2</sub> из воздуха, разъедает стекло и фарфор, осаждает гидроксиды меди, цинка и других металлов из растворов их солей.

### Оксид и гидрат оксиды таллия (III).

Гидрат Тl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O — малоустойчивое соединение. Выпадает в виде бурого осадка при действии щелочи или аммиака на растворы солей таллия (III). Осаждается при рН 2—4,5, то есть примерно в том же интервале, что и гидроксид железа (III). В отличие от галлия и индия основные соли при этом не образуются. В минеральных кислотах растворяется медленно. Вода в Тl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O не связана в стехиометрических количествах, хотя и удерживается сравнительно прочно. Обезвоживается гидроксид плавню, без каких-либо ступенек или скачков.

Если осаждают из кипящих растворов, то вместо гидроксиды получают осадок оксиды таллия Тl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, почти не содержащий воды. В зависимости от условий осаждения оксид таллия имеет цвет от бурого до черного. Чаще всего получают оксид действием перекиси водорода на щелочные растворы солей таллия (I):



Для полного обезвоживания требуется температура порядка 300°.

Оксид таллия можно получить и сухим путем, например сплавлением хромата таллия с избытком щелочи. Плотность оксиды 10,2 г/см<sup>3</sup>. Плавится при 770° [158], но уже около 500° начинает диссоциировать до закиси. Теплота образования Тl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 94,3 ккал/моль.

Оксид таллия — сильный окислитель. Так, при растирании ее с серой происходит воспламенение со взрывом. Концентрированная соляная кислота восстанавливает оксид, выделяя хлор. Тl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> легко растворяется в разбавленной соляной, серной, азотной, а также уксусной кислотах. Со щавелевой кислотой образует нерастворимый оксалат.

Промежуточные оксиды Тl<sub>4</sub>O<sub>3</sub> получают, нагревая смесь оксиды таллия с закисью, карбонатом или металлическим таллием. Это черное вещество (плотность 10,5 г/см<sup>3</sup>), обладающее полупроводниковыми свойствами [159]. По-видимому, представляет собой таллат одновалентного таллия Тl<sub>3</sub><sup>I</sup>ТlO<sub>3</sub>.

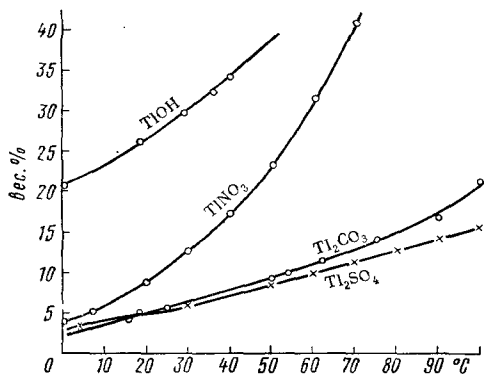


Рис. 76. Растворимость соединений таллия в воде



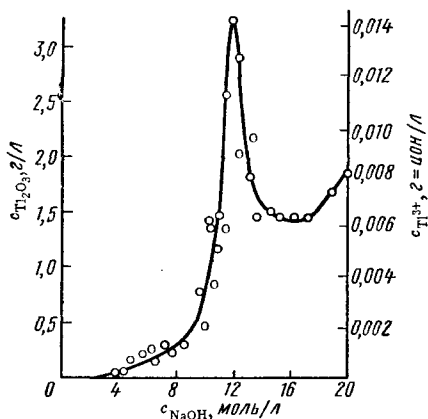


Рис. 77. Растворимость гидрата окиси таллия (III) в растворе NaOH

**Таллаты.** Амфотерные свойства гидроокиси таллия (III) выражены слабее, чем  $\text{In}(\text{OH})_3$ . На рис. 77 приведена диаграмма растворимости системы гидрат окиси таллия — едкий натр — вода при  $25^\circ\text{C}$  [160]. За эквотонической точкой раствор, очевидно, находится в равновесии с таллатом натрия. Сухим путем (нагревая смесь  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  с окислами щелочных металлов в токе кислорода) получают таллаты  $\text{MeTlO}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{TlO}_3$  и некоторые другие. Водой, а также влагой воздуха они разлагаются.

**Соли кислородсодержащих кислот.** Сульфаты  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  близок по свойствам к суль-

фатам щелочных металлов. Сравнительно хорошо растворяется в воде (см. рис. 76). Плотность его  $6,8 \text{ г/см}^3$ . Плавится при  $645^\circ$  и испытывает полиморфное превращение при  $505^\circ$  [161]. Выше  $900^\circ$  заметно улетучивается, не разлагаясь [162]. До  $1200^\circ$  скорость разложения мала. В присутствии сульфидов, углеродистого восстановителя интенсивно разлагается уже при  $750\text{--}800^\circ$  [163]. Подобно сульфатам щелочных металлов легко образует квасцы с сульфатами трехвалентных металлов, например  $\text{TlAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . С сульфатами двухвалентных металлов образует двойные соли типа шенита, например  $\text{Tl}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Из растворов  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  со значительным содержанием  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выкристаллизовываются три кислых сульфата (рис. 78) [161].

О сульфате таллия (III) имеются противоречивые сведения. В работах XIX в. описан нормальный сульфат, образующийся при растворении  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и кристаллизующийся с семью молекулами воды. С другой стороны, при исследовании системы  $\text{Tl}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$  [164] нормальный сульфат не был обнаружен. Из растворов с высоким содержанием  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (40—70%) выделяются кристаллы кислой соли  $\text{TlH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . При меньшей концентрации кислоты из растворов выделяется основная соль  $\text{Tl}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Оба соединения гидролизуются водой. Термическое разложение кислого сульфата при  $140^\circ$  ведет к образованию безводного сульфата  $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ , который при дальнейшем нагревании переходит в смешанные соли  $\text{Tl}^I \text{Tl}^{III}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{Tl}_3^I \text{Tl}^{III}(\text{SO}_4)_3$ . Заканчивается разложение образованием (выше  $500^\circ$ )  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  [165].

Двойные соли типа квасцов для таллия (III) не известны. Двойные сульфаты с щелочными металлами, например  $\text{KTl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , — производные вышеупомянутого кислого сульфата.

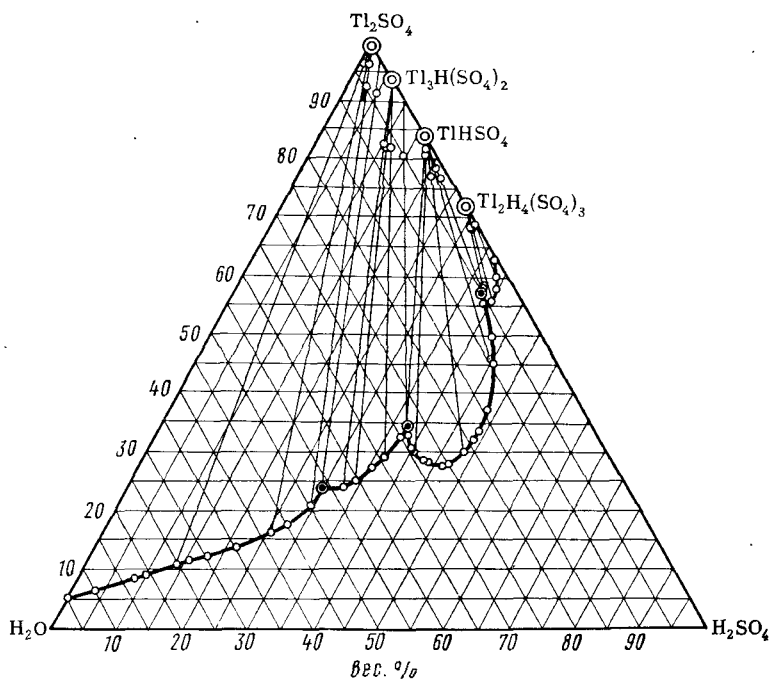


Рис. 78. Система  $Tl_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  при  $25^\circ$

**Тиосульфат.** Тиосульфат натрия осаждает из растворов солей таллия (I) и таллия (III) белый осадок тиосульфата  $Tl_2S_2O_3$ . Он плохо растворяется в холодной воде, хорошо — в горячей. В избытке тиосульфата натрия растворяется. Из таких растворов спиртом можно осадить соль  $Na[TlS_2O_3] \cdot H_2O$  [166].

**Хромат и бихромат.** Относятся к числу наименее растворимых его солей. Бихромат в отличие от хромата растворяется incongruently. Благодаря малой растворимости, бихромат водой разлагается весьма медленно [167]. Хромат таллия  $Tl_2CrO_4$  осаждается действием хромата или бихромата калия на аммиачные растворы солей таллия (I). Это желтая соль, плотность  $6,9 \text{ г/см}^3$  [168]. Плавится при  $633^\circ$  [167] и полиморфно превращается при  $325$  и  $509^\circ$  [158]. Бихроматы щелочных металлов и  $CrO_3$  осаждают из нейтральных и кислых растворов оранжево-красный бихромат  $Tl_2Cr_2O_7$ , плотность  $5,5 \text{ г/см}^3$  [168]. При нагревании он разлагается по перитектической реакции при  $355^\circ$  [167]. Реакция осаждения хромата и бихромата таллия часто используется в технологии.

Полихроматы таллия не образуются. При большой концентрации трехоксида хрома (выше 30%) в растворе таллий частично окисляется, в результате чего выпадает красный осадок смешанного хромата  $Tl^I Tl^{III}(CrO_4)_2$  [169].

**Н и т р а т ы.** Растворяясь в  $\text{HNO}_3$ , таллий,  $\text{Tl}_2\text{O}$ ,  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  образуют нитрат  $\text{TlNO}_3$ . Из растворов он выделяется в виде безводных крупных молочно-белых кристаллов. Плавится при  $208^\circ$  и имеет полиморфное превращение при  $79$  и  $147^\circ$  [170]. Выше температуры плавления заметно испаряется, частично разлагаясь (температура кипения  $818^\circ$ ) [171]. Нитрат таллия (I) хорошо растворяется в воде (см. рис. 77), особенно в горячей, и плохо в спирте. С нитратами некоторых тяжелых металлов образует двойные соединения, обладающие низкими температурами плавления, например  $\text{TlAg}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{TlHg}(\text{NO}_3)_3$ .

Нитрат таллия (III) получают, растворяя  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  в горячей концентрированной  $\text{HNO}_3$ . При охлаждении выпадают гексагональные кристаллы  $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Очень гигроскопичен. На воздухе расплывается, частично разлагаясь. Устойчив только в азотнокислых растворах (нормальность не менее 0,5).

Известен смешанный нитрат одно- и трехвалентного таллия  $2\text{TlNO}_3 \cdot \text{Tl}(\text{NO}_3)_3$ . Соединение устойчиво в сухом воздухе, во влажном разлагается и чернеет.

**Ф о с ф а т ы.** Фосфат таллия (I)  $\text{Tl}_3\text{PO}_4$  выпадает в виде белого осадка от действия  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  в присутствии  $\text{NH}_3$  на растворы солей таллия (I). Мало растворяется в воде (0,5% при  $15^\circ$ ), хорошо — в минеральных кислотах. При действии избытка  $\text{H}_3\text{PO}_4$  переходит в легко растворимый в воде дигидрофосфат  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$ , который кристаллизуется в виде табличек с перламутровым блеском.

Кислый и средний пирофосфаты таллия (I) хорошо растворимы в воде. Растворим в воде и триполифосфат таллия. При действии спирта он осаждается в виде снежно-белых призматических кристаллов  $\text{Tl}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [172].

При действии фосфорной кислоты и фосфатов щелочных металлов на растворы солей таллия (III) образуются осадки (в зависимости от условий) либо среднего  $\text{TlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , либо основных фосфатов. Все они легко растворяются в соляной кислоте, щелочами разлагаются.

**А р с е н а т ы и а р с е н и т ы.** Из арсенатов таллия (I) ортоарсенат  $\text{Tl}_3\text{AsO}_4$  малорастворим. Выпадает в осадок в виде бесцветных кристаллов с шелковистым блеском. Одно- и двухзамещенные соли  $\text{TlH}_2\text{AsO}_4$  и  $\text{Tl}_2\text{HAsO}_4$  обладают гораздо большей растворимостью (~12%). Метаарсенат таллия (I) хорошо растворим в воде ([173]).

С мышьяковой кислотой таллий (III), помимо лимонно-желтого или коричневого ортоарсената  $\text{TlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , образует также кислые и основные соли с отношением  $\text{Tl} : \text{As} = 1 : 2$  и  $2 : 1$ . Осаждение арсенатов таллия (III) из сернокислых растворов начинается с pH 1,2.

Арсениты таллия (I) — белый  $\text{TlAsO}_2$  и оранжевый  $\text{Tl}_3\text{AsO}_3$  — плохо растворяются в воде и хорошо — в кислотах. Окисляются на воздухе. Разлагаются на свету.

**К а р б о н а т.** Карбонат таллия (I)  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  получается действием  $\text{CO}_2$  на раствор  $\text{TlOH}$ . Выкристаллизовывается при охлаждении раствора в виде белых призматических кристаллов (плотность 7,24). Не гигроскопичен. Хорошо растворяется в воде (см. рис. 77), что позволяет отделять таллий от других металлов. Растворы, подобно растворам карбонатов щелочных металлов, имеют щелочную реакцию. Про-

дуская  $\text{CO}_2$  через них, получают мелкие белые кристаллы гидрокарбоната  $\text{TlHCO}_3$ . Температура плавления карбоната  $272^\circ$ . Термическая диссоциация при медленном нагреве начинается с температуры  $230\text{—}240^\circ$ , но становится сколько-нибудь существенной лишь выше  $300^\circ$ .

**С и л и к а т ы.** Если добавлять к раствору солей таллия (I) метасиликат натрия, то образуется бесцветный очень тонкозернистый осадок метасиликата  $\text{Tl}_2\text{SiO}_3$ . При кипячении его с концентрированным раствором  $\text{TlOH}$  получается ортосиликат  $\text{Tl}_4\text{SiO}_4$  в виде желтых игольчатых кристаллов. Оба силиката не растворяются в воде.

**Соли органических кислот.** Формиат и ацетат таллия (I) можно получить, действуя кислотой на  $\text{Tl}$ ,  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TlOH}$ . Формиат  $\text{TlHCO}_2$  и ацетат  $\text{TlCH}_3\text{CO}_2$  очень хорошо растворяются в воде. На воздухе устойчивы, но гигроскопичны. Плавятся, не разлагаясь, соответственно при  $104$  и  $131^\circ$ . Термическое разложение начинается лишь около  $200^\circ$ .

В отличие от них формиат и ацетат таллия (III) нестойки, во влажном воздухе разрушаются уже при комнатной температуре, выделяя  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ . Гидролизуются.

**Галогениды.** Известны соединения  $\text{Tl}$  (I) и  $\text{Tl}$  (III) со всеми галогенами. Кроме того, получены некоторые промежуточные галогениды, имеющие комплексный характер (табл. 40).

**Ф т о р и д ы.** Фторид таллия (I) получают как непосредственным взаимодействием элементов, так и растворением в плавиковой кислоте таллия,  $\text{TlOH}$ ,  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{S}$  и т. п. Это белые пластинчатые кристаллы. Устойчивая при комнатной температуре ромбическая модификация при  $81^\circ$  переходит в тетрагональную, имеющую искаженную структуру типа  $\text{NaCl}$ . Хорошо растворяется в воде (79% при  $20^\circ$ ) и слабо — в спирте. На воздухе медленно разлагается, выделяя фтористый водород.

Таблица 40

Некоторые свойства галогенидов таллия

Формула	Т. пл., $^\circ\text{C}$	Т. кип., $^\circ\text{C}$	Цвет	Плотность, $\text{г/см}^3$
$\text{TlF}$	322	840	Белый	8,36
$\text{Tl}_2\text{F}_3$			»	7,80
$\text{Tl}_3\text{F}_5$			»	—
$\text{TlF}_2$			»	7,37
$\text{Tl}_3\text{F}_7$			»	—
$\text{TlF}_3$	550	930	»	8,65
$\text{TlCl}$	431	820	»	7,00
$\text{Tl}_2\text{Cl}_3$	388		Темно-желтый	5,74
$\text{TlCl}_2$	232		Желтый	4,32
$\text{TlCl}_3$	155 (разл.)		Белый	
$\text{TlBr}$	460	824	Зеленовато-желтый	7,56
$\text{Tl}_2\text{Br}_3$			Красный	
$\text{TlBr}_2$			Темно-желтый	6,88
$\text{TlI}$	442	833	Ярко-желтый	7,29
$\text{Tl}_3\text{I}_4$	260 (инк.)		Темно-серый	
$\text{TlI}_3$	129 (инк.)		Черный	

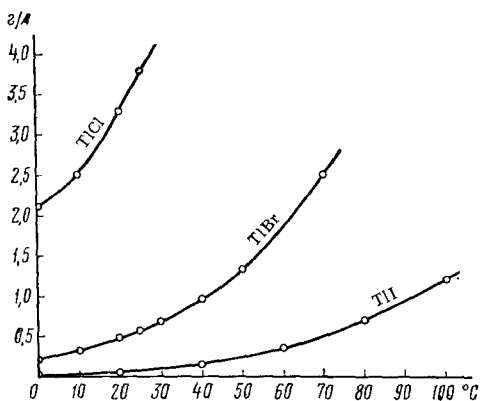


Рис. 79. Растворимость хлорида, бромида и иодида таллия (I) в воде

Хлорид, бромид и иодид таллия (I). В отличие от фторида хлорид, бромид и иодид таллия (I) плохо растворимы в воде (рис. 79). Их удобнее всего получать, осаждая из водных растворов солей таллия (I) действием солями натрия, калия или галогеноводородными кислотами. Можно получать и взаимодействием элементов. TlCl и TlBr кристаллизуются в кубической решетке типа CsCl. Моноиодид таллия обладает полиморфизмом; выше 178° устойчива аналогичная кубическая модификация, ниже 178° — ромбическая.

Все три галогенида устойчивы на воздухе. Однако при длительном хранении на свету, подобно солям серебра, темнеют вследствие разложения. При длительной выдержке в расплавленном состоянии незначительно разлагаются (особенно иодид), образуя металлический таллий. В органических растворителях практически не растворяются. Разбавленные кислоты на них не действуют. Чтобы перевести таллий из TlCl, TlBr, TlI в раствор, действуют на них концентрированной азотной или серной кислотой, нагревая. Осаждением TlCl и TlI часто пользуются в технологии для выделения таллия из растворов.

Галогениды таллия (I) сравнительно мало склонны к образованию комплексов. Однако в водных растворах в присутствии избытка галогенидов щелочных металлов обнаруживаются комплексные ионы преимущественно типа  $TlHal_2^-$  и  $TlHal_3^{2-}$ . Выделены и некоторые соединения этих типов, например малорастворимые цезиевые соли  $CsTlBr_2$  и  $Cs_2TlBr_3$  [150]. С другой стороны, моногалогениды таллия с галогенидами почти всех других металлов (кроме щелочных) образуют разнообразные двойные галогениды, в которых таллий (I) является внешне-сферным катионом. С образованием таких соединений, например малорастворимого  $TlCdCl_3$ , приходится считаться в технологии таллия. Некоторые из двойных галогенидов, например кристаллизующийся в структуре типа перовскита  $TlMnF_3$  обладают интересными электрическими и магнитными свойствами. Образование нерастворимых

Трифторид таллия  $TlF_3$  получают, действуя фтором на  $Tl_2O_3$ . Это соединение чрезвычайно гигроскопично. В присутствии паров воды постепенно гидролизует, образуя оливково-зеленый оксифторид  $TlOF$ . При нагревании диссоциирует, может быть расплавлен только в токе фтора. С фторидами щелочных металлов образует комплексные фтороталлаты, в основном типов  $MeTlF_4$  и  $Me_3TlF_6$ .

Промежуточные фториды являются фтороталлатами таллия (I) [174].

соединений  $Tl_2(PtCl_6)$ ,  $Tl_2(HgI_4)$  и т. п. используют в аналитической химии для открытия таллия [151].

Хлорид таллия (III). При хлорировании суспензии монохлорида таллия в воде он постепенно растворяется, образуя в конечном счете трихлорид, который может быть выкристаллизован в виде тетрагидрата  $TlCl_3 \cdot 4H_2O$  после упаривания раствора. При разбавлении растворов гидролизуется, образуя гидроокись. Из растворов, содержащих избыток  $HCl$ , выделяются игольчатые кристаллы комплексной хлорталлиевой кислоты  $HTlCl_4 \cdot 3H_2O$ .

Трихлорид растворяется в спирте и в эфире. Эфир и другие кислородсодержащие органические растворители экстрагируют таллий (III) из солянокислых растворов в виде  $HTlCl_4$ . При очень большой концентрации  $HCl$  образуется комплекс состава  $H_2TlCl_5$ , не экстрагируемый органическими растворителями.

Безводный  $TlCl_3$  можно получить, нагревая кристаллогидрат (он плавится при  $36^\circ$  в кристаллизационной воде) в токе хлора. Очень гигроскопичен, быстро расплывается на воздухе. Уже при температуре плавления начинает диссоциировать, образуя промежуточный хлорид:



Известны два ряда двойных хлоридов таллия (III). Соединения одного из них, например  $Co[TlCl_4]_2 \cdot 8H_2O$ , являются тетрахлороталлатами — производными хлорталлиевой кислоты  $HTlCl_4$ . У соединений второго ряда, например  $RbBa[TlCl_6]$ , координационное число таллия 6. Промежуточные хлориды (рис. 80) являются тетра- и гексахлороталлатами таллия (I)  $Tl[TlCl_4]$  и  $Tl_3[TlCl_6]$ .

Бромид таллия (III). Кристаллогидрат трибромид  $TlBr_3 \cdot 4H_2O$  выделяют в виде светло-желтых игольчатых кристаллов из растворов, полученных действием брома на суспензию  $TlBr$  в воде. При попытке обезвожить гидрат он теряет наряду с водой бром, образуя  $TlBr_2$ . Трибромид очень хорошо растворяется в воде. Экстракция его эфиром из растворов, содержащих бромистоводородную кислоту, — одна из лучших реакций для отделения таллия от большинства других элементов [151]. Несмотря на неустойчивость трибромид, получен ряд его производных, в частности бромоталлаты щелочных металлов, например  $CsTlBr_4$  и  $Cs_3Tl_2Br_9$ . Упомянутый  $TlBr_2$ , как и промежуточный бромид  $Tl_2Br_3$ , является бромоталлатами таллия (I).

Иодид таллия (III). Получают его иодированием  $TlI$  в органических растворителях — метаноле, бензоле и т. п. Это малостойкое соединение. Постепенно разлагается даже при комнатной тем-

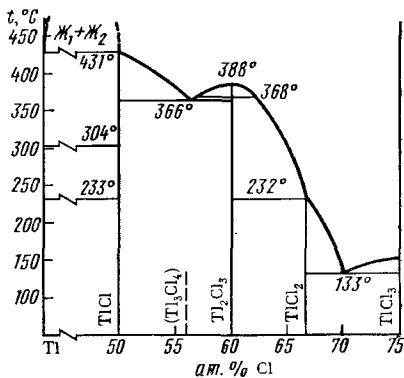


Рис. 80. Система  $Tl - TlCl_3$  [175]

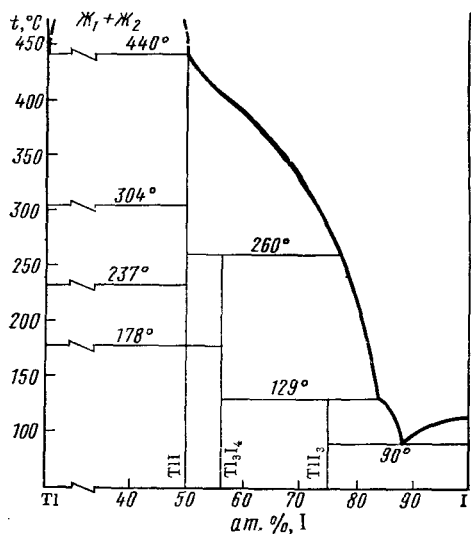


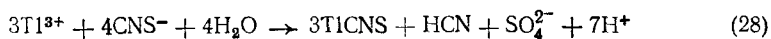
Рис. 81. Система таллий — иод

не удается. Как видно на рис. 81, в системе таллий — иод [176] обнаружен только один промежуточный иодид  $Tl_3I_4$ , строение которого пока окончательно не выяснено.

**Цианиды и роданиды.** Ц и а н и д ы.  $TlCN$  получают, нейтрализуя раствор  $TlOH$  циановодородной кислотой и высаливая затем его спиртом или эфиром. Хорошо растворяется в воде. Разлагается под действием  $CO_2$  воздуха, а также при нагревании.

Цианид таллия (III) не получен, но известен растворимый в воде смешанный цианид  $Tl[Tl(CN)_4]$ .

**Роданиды.** Из растворов солей таллия (I) роданиды калия или аммония осаждают белый роданид  $TlNCS$ . Это устойчивое на воздухе вещество, растворимое в горячей воде. При нагревании разрушается, образуя  $Tl_2S$ . В растворах солей таллия (III) роданиды создают красную окраску и постепенно образуют осадок:

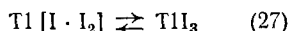


**Ферроцианиды.** Нормальный ферроцианид  $Tl_4[Fe(CN)_6] \cdot 2H_2O$  мало растворим в воде. Может быть осажден из растворов солей таллия (I) действием ферроцианида калия. Еще менее растворимы двойные ферроцианиды с тяжелыми металлами, например  $Tl_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$  [56]. Таллий (III) восстанавливается ионами  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ .

**Халькогениды.** Халькогениды таллия сильно отличаются по свойствам от халькогенидов галлия и индия. Это сравнительно легкоплавкие соединения. Большой устойчивостью отличаются соединения низшей валентности. Из полуторных халькогенидов устойчив при нормальных условиях только теллурид, а  $Tl_2S_3$ , возможно, вообще не

пературе. Хуже других тригалогенидов таллия растворяется в воде. Поэтому его можно осадить, действуя иодидом калия на растворы солей таллия (III). В эфире растворяется значительно.

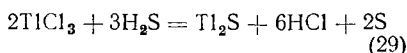
Судя по некоторым реакциям,  $TlI_3$  имеет строение полииодида одновалентного таллия  $Tl[I \cdot I_2]$ . В растворах наблюдается равновесие



что объясняется близостью соответствующих окислительно-восстановительных потенциалов [150]. Известен ряд производных трииодида таллия — иодоталлатов  $Me^I TlI_4$ . Однако такое соединение таллия (I), т. е.  $TlI_2$ , получить

существует. Часть халькогенидов таллия имеет не полупроводниковые, а скорее полуметаллические свойства [58].

С у л ь ф и д ы. При действии сероводорода или сульфида аммония на растворы солей таллия (I) в слабокислой, нейтральной или щелочной среде таллий практически количественно осаждается в виде черного сульфида  $Tl_2S$ . Это же соединение выделяется из слабокислых растворов солей таллия (III):



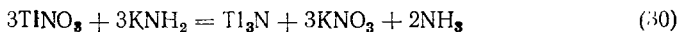
В присутствии солей тяжелых металлов таллий соосаждается с их сульфидами в кислой среде. Причина соосаждения — образование сложных сульфидов (например,  $Tl_2S \cdot 2CuS$ ) или тиосолей (например,  $Tl_3AsS_4$ ), или твердых растворов.

$Tl_2S$  получается сплавлением таллия с серой в запаянной ампуле в виде мягких голубовато-черных слоистых кристаллов с металлическим блеском, плотность  $8,4 \text{ г/см}^3$ . Кристаллизуется в ромбоэдрической слоистой структуре, близкой к структуре  $CdI_2$  (177). Испаряется без разложения; кипит при  $1460^\circ \text{ C}$  [62]. Теплота его образования  $21 \text{ ккал/моль}$ .

Не растворяется в уксусной и щавелевой кислотах, растворах щелочей, соды, сульфидов щелочных металлов и аммония [178]. Сравнительно хорошо растворяется в разбавленных растворах азотной и серной кислот и малорастворим в соляной кислоте. На воздухе, особенно во влажном состоянии, легко окисляется. Окисляясь при высокой температуре, в конечном счете образует сульфат  $Tl_2SO_4$ .

В литературе описан ряд высших сульфидов таллия (рис. 82). Действием полисульфида аммония на растворы солей таллия могут быть получены две модификации полисульфида  $Tl_2S_5$  красного и черного цвета [179].  $Tl_2S_3$ , возможно, не существует, но известны некоторые тиоталлаты, являющиеся его производными, например  $HgTlS_2$  [180]. Получено большое число двойных халькогенидов таллия (I), например  $AgTlS$  [181],  $TlLp_5S_3$  [182].

**Соединения с прочими неметаллами.** Нитрид таллия  $Tl_3N$  получается в виде черного осадка при действии амида калия на нитрат таллия в жидком аммиаке:



Это очень нестойкое вещество, взрывающееся от удара и от действия воды. Водяными парами разлагается.

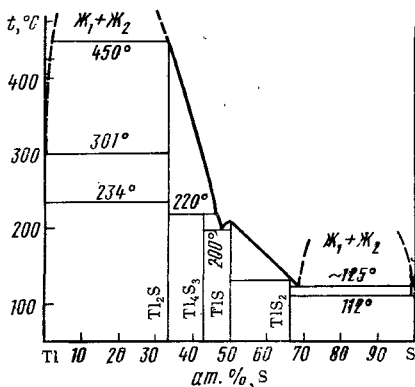


Рис. 82. Система таллий — сера



Фосфид таллия  $TlP_5$  получают синтезом из элементов. Это хрупкое вещество, разлагающееся при растирании, но стойкое по отношению к действию кислот [183].

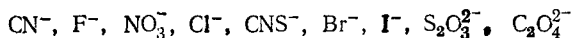
С мышьяком таллий соединений не образует. Равным образом не образует соединений с углеродом, кремнием и бором, с той разницей, что с этими элементами он вообще не сплавляется.

Высший гидрид таллия в виде полимера  $(TlH_3)_x$  белого цвета был получен аналогично соответствующему соединению индия. Он легко отщепляет водород, образуя коричневый гидрид  $(TlH)_x$ , устойчивый при комнатной температуре в отсутствие влаги. Получены также сложные гидриды, например  $TlAlH_4$ .

**Взаимодействие с металлами.** Ни один металл не образует с таллием непрерывных твердых растворов. Значительной растворимостью в таллии в твердом состоянии обладают ближайшие соседи его по таблице Менделеева —  $In$ ,  $Cd$ ,  $Hg$ ,  $Sn$ ,  $Pb$ ,  $Sb$  и  $Bi$ , а также некоторые щелочные и щелочноземельные металлы —  $Li$ ,  $Na$ ,  $Mg$ ,  $Ca$ . Многие металлы —  $Al$ ,  $Ga$ ,  $Zn$ ,  $Cu$ ,  $Mn$ , металлы группы железа — ограниченно растворяются в таллии в жидком состоянии. Тугоплавкие переходные металлы IV, V и VI групп, также  $Ru$ ,  $Rh$ ,  $Ir$  не растворяются в расплавленном таллии, в то время как  $Pt$  и  $Pd$  образуют с ним соединения.

Из интерметаллических соединений таллия отметим бертоллидные фазы, образуемые с близкими к нему металлами — свинцом и висмутом, а также сравнительно тугоплавкие соединения со щелочноземельными и редкоземельными металлами, например  $CaTl$  или  $CeTl$ . Большое число соединений отмечено в системах таллия с литием и натрием. В отличие от галлия и индия таллий не образует интерметаллических фаз с металлами группы меди.

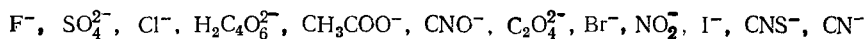
**Комплексные соединения.** Таллий (I) образует мало комплексных соединений. К их числу относятся описанные ранее комплексные галогениды, а также тиосульфатные, нитратные, цианидные, роданидные и некоторые другие комплексы, в которых таллий находится в составе анионов. В частности, роданид таллия образует комплексные анионы  $Tl(CNS)_2^-$  и  $Tl(CNS)_3^{2-}$ . Стабильность этих комплексов возрастает в следующем ряду [150]:



Некоторые внутрикомплексные соединения — дитизонат, тионалидат, диэтилдитиокарбаминат таллия, тиомочевинный комплекс  $[Tl(CSN_2H_4)_4]NO_3$  и т. п. — находят применение в аналитической химии [151]. Комплексы таллия (I) с ЭДТА по устойчивости превосходят комплексы с другими лигандами. Для таллия (I) в отличие от меди и серебра не характерно комплексообразование с аммиаком и органическими аминами. В этом отношении таллий ближе к щелочным металлам.

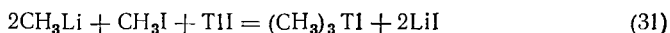
Гораздо разнообразнее комплексы таллия (III), для которого характерны координационные числа 4 и 6. В растворах таллий (III) дает ацидокомплексы с разнообразными анионами. По возрастающей

устойчивости комплексов анионы располагаются в следующий ряд [151]:



С аммиаком тригалогениды таллия образуют три- и тетрааммиакаты, например  $TlCl_3 \cdot 3NH_3$ , несколько более устойчивые по отношению к гидролизу по сравнению с индиевыми. Получены многочисленные комплексы с органическими азотсодержащими основаниями — этилендиамином, пиридином, дипиридиллом, фенантролином. Часть из них, например  $[TlPh_3](NO_3)_3$ , получены из водных растворов [150]. С комплексонами таллий (III) образует прочные комплексные соединения, устойчивые в кислой среде [151].

**Органические соединения.** Химия таллийорганических соединений изучена гораздо больше, чем аналогичных соединений галлия и индия [78, 184]. Почти все таллийорганические соединения являются производными таллия (III). Из производных таллия (I) известны только циклопентадиенил и его метильное производное. Триалкилталлиевые соединения получают труднее галлиевых или индиевых. Обычно их синтезируют через литийорганические соединения, например



Они устойчивы в сухом воздухе, но легко гидролизуются в присутствии воды и разлагаются при нагревании. По сравнению с соединениями галлия и индия менее реакционноспособны.

При взаимодействии тригалогенидов таллия с реактивами Гриньяра образуются диалкилталлийгалогениды, например  $(C_2H_5)_2TlCl$ . Это кристаллические вещества, малорастворимые в воде и эфире, но растворяющиеся в таких растворителях, как пиридин. При нагревании разлагаются, не плавясь. При их гидролизе (с помощью влажной окиси серебра) получаются гидроокиси диалкилталлия. Эти соединения например  $(C_2H_5)_2TlOH$ , растворимы в воде и спирте; они более сильные основания, чем гидроокись аммония. С кислотами образуют растворимые в воде кристаллические соли.

## ТЕХНОЛОГИЯ ТАЛЛИЯ

**Важнейшие области применения.** Таллий и его соединения находят все возрастающее применение в различных отраслях науки и техники [185]. Одна из наиболее важных областей применения — инфракрасная техника. Кристаллы твердых растворов (рис. 83) бромида и иодида таллия (КРС-5), бромида и хлорида таллия (КРС-6) прозрачны для широкого диапазона инфракрасных лучей. Поэтому из таких монокристаллов изготавливают окна, линзы и призмы для различных оптических приборов. Монокристаллы хлорида таллия (I) используют при изготовлении счетчиков Черенкова, применяющихся для регистрации и исследования частиц высоких энергий. Кристаллы галогенидов щелочных металлов, активированные добавками бромида или иодида таллия, являются кристаллофосфорами и применяются, в частности, в сцинтилляционных счетчиках для обнаружения и измерения радиоактивного излучения.

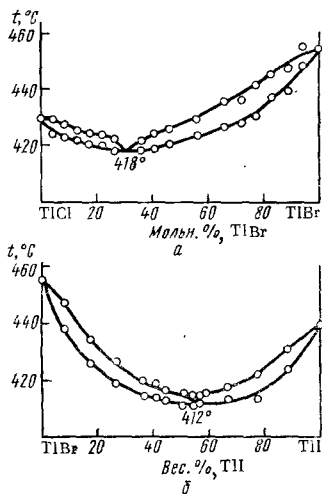


Рис. 83. Системы хлорид-бромид (а) и бромид-йодид таллия (б)

Таллий применяется в полупроводниковой технике. Входит в состав различных полупроводников, в частности стеклообразных, содержащих наряду с таллием мышьяк, сурьму, селен и теллур. Сульфид таллия применяется для изготовления фотосопровитлений, чувствительных в инфракрасной области спектра, в которых действующим веществом является один из продуктов окисления сульфида —  $Tl_2SO_2$ , так называемый таллофид. Радиоактивный изотоп  $^{204}Tl$  применяется в качестве источника  $\beta$ -излучения (период его полураспада  $\sim 4$  года) в приборах, контролирующих производственный процесс. Например, такими приборами измеряют толщину движущихся полотен бумаги или ткани. Этот же изотоп, как ионизирующее вещество, используется в приборах для снятия статического заряда, возникающего при трении движущихся частей машин.

Соли таллия применяются для изготовления стекол с большим коэффициентом преломления и высокой дисперсионной способностью, а также цветных стекол. Тяжелая жидкость Клеричи — водный раствор смеси таллиевых солей муравьиной и малоновой кислот — имеет по сравнению с другими тяжелыми жидкостями самую высокую плотность, большую подвижность и способность смешиваться с водой в любых пропорциях. Она используется при минералогических исследованиях и в некоторых случаях для обогащения полезных ископаемых.

Амальгама таллия (8,35%) обладает самой низкой из всех двойных металлических сплавов температурой затвердевания ( $-59^\circ$ ), которую можно еще понизить, добавляя индий. Такая амальгама применяется в низкотемпературных термометрах и других приборах, где требуется жидкий металл при низкой температуре [185]. Предложен ряд сплавов, содержащих таллий (например, подшипниковые на основе меди или серебра), но широкого распространения они до сих пор не получили.

Раньше много таллия использовалось в сельском хозяйстве для приготовления ядов без запаха и вкуса для уничтожения грызунов. В настоящее время применение таллиевых ядов сильно сократилось.

Современное производство таллия в капиталистических странах оценивается примерно в 20 т в год. Основные его производители там — ФРГ и США. Кроме того, производство таллия и его соединений организовано в Бельгии, Перу, Великобритании, Японии и Австралии [186]. Из социалистических стран производство таллия, кроме СССР, осуществляется в ГДР, Польше.

Цена металлического таллия в течение ряда лет держится около 17 долларов за кг.

**Распространение в природе и типы месторождений.** Среднее содержание таллия в земной коре  $1 \cdot 10^{-4}\%$ . Известно тринадцать собственных его минералов. Большинство из них — сложные сульфиды; крукезит и буковит — сложные селениды, можмедит — сложный сульфат, авиценнит — окись таллия  $Tl_2O_3$ . Все таллиевые минералы, по характеристике Вернадского, — «величайшая минералогическая редкость».

В геохимических процессах таллий преимущественно участвует в виде одновалентного. Его геохимия имеет двойственный характер. С одной стороны, он ведет себя как литофильный элемент, близкий к калию, рубидию и цезию, с другой стороны, — как халькофильный. Особенно близок таллий к рубидию, что объясняется практически одинаковыми ионными радиусами (1,49 Å).

Геохимическое сходство с таким распространенным элементом, как калий, благоприятствует рассеянию таллия в эндогенных процессах. Он широко распространен в калийсодержащих слюдах (особенно в лепидолите, биотите и мусковите) и полевых шпатах (особенно в амазоните), где его содержание в отдельных случаях достигает сотых долей %. Из сульфидных минералов таллий часто входит в состав галенита, сфалерита, марказита, пирита, реже — халькопирита в концентрациях порядка тысячных долей процента. Часто обнаруживается в низкотемпературных сульфидных минералах — киновари  $HgS$ , реальгаре  $AsS_3$ , аурипигменте  $As_2S_3$ , антимоните  $Sb_2S_3$ . Встречается в природных окислах марганца. Отмечался в первичных окислах железа, в частности в магнетите (до сотых долей процента).

Таллий может накапливаться в месторождениях различного происхождения (см. табл. 41). Магматические, пегматитовые и пневматолитовые месторождения, в которых таллий входит в состав силикатов (в калиевых полевых шпатах и слюдах около 0,001%, а в поллците даже 0,01%), сейчас не используются для извлечения таллия, хотя его и можно было бы получать попутно при переработке рубидиевых и цезиевых руд. В настоящее время практическое значение в качестве источника таллия представляют гидротермальные месторождения, в первую очередь колчеданные, полиметаллические и свинцово-цинковые. В рудах этих месторождений его содержание колеблется от 0,0001 до 0,002%, редко больше. Низкотемпературные гидротермальные месторождения с марказитом и пиритом особенно благоприятны для накопления таллия. Именно здесь появляются собственные его минералы — лорандит  $TlAsS_2$ , врбаит  $TlAs_2SbS_5$  и др., правда, в очень незначительном количестве. В руде некоторых таких месторождений содержание таллия достигает десятых долей процента. Но месторождения подобного типа крайне малочисленны [187].

Большой интерес представляют сурьмяно-мышьяково-ртутные руды. В большинстве из них концентрация таллия не превышает тысячных долей процента. Но в рудах некоторых таких месторождений (например, Джиджикрут) содержание его достигает сотых и даже десятых долей процента [187]. В экзогенных месторождениях — калийных и

Генетические типы таллийсодержащих месторождений

Генетический тип	Формация	Основные носители таллия
Магматические	Амазонитовые граниты	Амазонит, слюды
Пегматитовые и пневматолитовые	Литиево-цезиевые пегматиты Литиево-рубидиевые грейзены	Слюды, поллуцит, микроклин (амазонит) Слюды
Гидротермальные	Колчеданные и колчеданно-полиметаллические Свинцово-цинковые Сульфоантимонито-свинцовые Марказитовые с талливой минерализацией Марказитовые свинцово-цинковые Сурьмяно-мышьяково-рутутные	Сфалерит, халькопирит, пирит, марказит, галенит, серицит Галенит, сфалерит, пирит, марказит, серицит Сульфоантимонаты свинца, галенит Марказит, пирит, лорандит, врбаит Марказит, пирит, сфалерит, галенит Марказит, пирит, лорандит, врбаит
Экзогенные	Марганцевые Калийные	Псилометелан Карналлит

марганцевых — таллий встречается спорадически и обычно в низких концентрациях.

**Распределение таллия при переработке минерального сырья.** При обогащении полиметаллических сульфидных руд таллий переходит в медные, цинковые и особенно свинцовые концентраты. В некоторых случаях основная часть содержащегося в рудах таллия попадает в пиритные концентраты. Извлечение его в концентраты колеблется в весьма широких пределах — от 10 до 80%. Оно обусловлено, по-видимому, распределением таллия между рудными минералами и силикатами пустой породы. Не исключено, что часть его присутствует в виде микровкраплений собственных минералов, не извлекаемых при применяемой технологии обогащения.

Таллия в обогащенных продуктах обычно лишь тысячные доли процента. Поэтому источником получения таллия являются отходы и полупродукты от переработки медных, цинковых и свинцовых концентратов, а также отходы сернокислотного производства [186]. Вследствие летучести сульфида и окислов таллия (см. рис. 84) последний в гораздо

большой степени, чем индий и особенно галлий, переходит в различные возгоны и пыли.

При обжиге медных концентратов таллий существенно не возгоняется. Плавка в отражательной печи приводит к распределению таллия между штейном, шлаком и пылями примерно в равных отношениях. При полупиритной плавке (плавка с уменьшенным расходом кокса, при которой необходимая температура достигается частично за счет горения пирита) в шахтных печах в возгоны иногда переходит 50% таллия. Еще больше (~80%) он улетучивается при медно-серной пиритной плавке (плавка с небольшим расходом кокса, который сгорает в середине печи за счет двуокиси серы, поэтому сера в печных газах присутствует большей частью в элементарном состоянии). В этом случае около 60% таллия оседает с пылью в электрофильтрах и 20—25% конденсируется вместе с элементарной серой. При конвертировании медных штейнов переходит в шлаки 50—75% таллия, 10—15% — в пыль и газы и 20—30% — в черновую медь. Такое поведение таллия в медеплавильном производстве объясняется, по-видимому, образованием сложных соединений с участием таллия и меди, вследствие чего медь является как бы коллектором для таллия. При фьюминговании медных шлаков возгоняется 90—95% таллия [93].

На свинцовоплавильных заводах при агломерации свинцовых концентратов большая часть таллия (50—75%) возгоняется и переходит в пыль. Часть его остается в агломерате, по-видимому, из-за образования малолетучего сульфата. При плавке агломерата до 20% таллия остается невосстановленным и переходит в шлак; остальной таллий примерно поровну распределяется между черновым свинцом и пылью. В процессе рафинирования черного свинца большая часть таллия (70—80%) попадает в сухие медистые шликера. Щелочные плавки, получающиеся при рафинировании свинца от мышьяка, сурьмы и т. п., захватывают 10—15% его. Наконец, 2—3% попадают в серебристую пену. Причина его перехода в эти продукты пока недостаточно выяснена. При переработке свинцовых шлаков, путем вельцевания или фьюмингования основная масса таллия, переходит в возгоны [92.]

На цинк-электролитных заводах при обжиге цинковых концентратов основная часть таллия возгоняется и переходит в циклонную

$P$ , мм рт.ст.

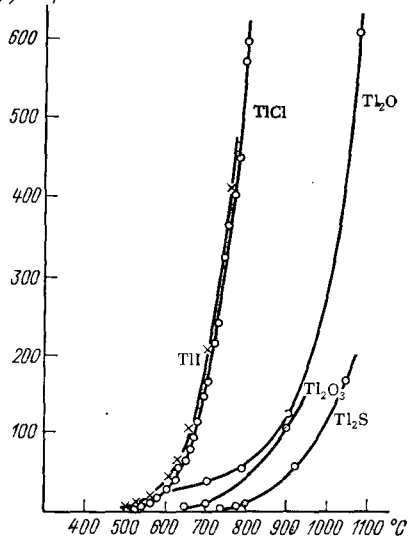


Рис. 84. Давление пара окислов, сульфида, хлорида и иодида таллия

и коттрельную пыли. Эти пыли выщелачиваются вместе с огарком. В цикле нейтрального выщелачивания большая часть таллия переходит в раствор. В кеке остается 15—20% от первоначального содержания (очевидно, вследствие перехода в трехвалентное состояние при действии двуокиси марганца, добавляемой при выщелачивании, а также за счет адсорбции). В кислой ветви выщелачивания дополнительно таллий почти не извлекается [92].

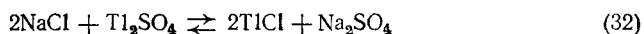
При очистке цинковых растворов от меди и кадмия цементацией цинковой пылью таллий большей частью осаждается на цинке и вместе с медно-кадмиевым кеком поступает в кадмиевое производство. Часть его, оставшаяся в цинковом электролите, в основном вместе с обратным раствором возвращается на выщелачивание; часть попадает в шлам, часть — в металлический цинк и при его переплавке — в хлоридные дроссы. При агломерации цинковых концентратов на пирометаллургических цинковых заводах таллий подобным же образом возгоняется и собирается в коттрельной пыли. В процессе восстановления распределяется между раймовкой и черновым цинком [88]. Имеющиеся в литературе данные о поведении его при вельцевании цинковых материалов — отвальных кеков и раймовок — противоречивы, но, по-видимому, он должен преимущественно переходить в возгоны (вельц-окислы).

Содержание таллия в медно-кадмиевых кеках, поступающих в кадмиевое производство, может достигать сотых долей процента. При разложении кека серной кислотой он большей частью вместе с кадмием переходит в раствор. На последующей стадии осаждения первичной кадмиевой губки (для этого берут лишь небольшой избыток цинковой пыли) с кадмием осаждается всего около 20% таллия). Большая часть таллия остается в растворе, который возвращается в цех выщелачивания цинкового производства. Таким образом, он совершает круговорот между кадмиевым и цинковым производством. Таллий, попавший в первичную кадмиевую губку, распределяется по полупродуктам кадмиевого производства. В частности, кадмиевые растворы, из которых ведется электролиз кадмия, могут содержать до 0,2—0,4 г/л его. В основном таллий попадает в металлический кадмий, а из него при рафинировании действием  $\text{NH}_4\text{Cl}$  — в хлоридные дроссы. Эти дроссы (в них содержание таллия может достигать нескольких процентов) являются наиболее обогащенным таллием материалом [93, 152]. Часть его при электролизе окисляется и осаждается с анодным шламом, в котором он может содержаться до нескольких процентов. Но шлама обычно очень мало.

При обжиге пиритных концентратов в сернокислотном производстве до 80% таллия остается в пиритных огарках [188]. Возгонившийся таллий конденсируется и улавливается мокрыми электрофильтрами. На старых сернокислотных заводах он накапливался в иле сернокислотных камер или башен.

Основными источниками таллия в настоящее время являются полупродукты и отходы кадмиевого производства, пыли и возгоны свинцовоплавильных и медеплавильных заводов, а также пиритные огарки.

**Технология извлечения таллия.** Указанные в предыдущем параграфе исходные материалы в большинстве случаев содержат таллий в малой концентрации (порядка сотых долей процента), что делает непосредственное извлечение из них таллия невыгодным. Для получения более богатых концентратов пользуются методом возгонки. Таллий улетучивается при обжиге как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере. Это дает возможность сочетать получение обогащенных таллием возгонов с извлечением других ценных компонентов, например свинца. Так, на некоторых польских заводах различные отходы, в том числе пыли от агломерации свинцовой руды, кадмиевые шламы, свинцовые кеки и т. п., обрабатывают во вращающихся печах вместе с коксом, железом и едким натром. Получаются возгоны с 0,2—0,6% таллия [189]. На некоторых свинцовых заводах пыли агломерационных машин подвергают окислительному обжигу при 450—500°, чтобы перевести соединения цинка и кадмия в растворимую форму. При этом также получают вторичные возгоны, сильно обогащенные таллием [190]. Особенно хорошее обогащение получается при хлорирующем обжиге, т. е. с добавкой хлорида натрия или сильвинита. Равновесие обменной реакции



сдвинуто в сторону образования хлорида таллия, который выше 600° обладает большой летучестью и переходит в возгоны. В частности, хлорирующий обжиг был рекомендован для получения таллиевого концентрата из богатой марказитовой руды с 0,2% таллия. В результате окислительного обжига руды при 800° с добавлением 5% NaCl таллий почти полностью возгоняется и собирается в тонкой фракции пылей, улавливаемой электрофильтром. Содержание таллия в этих возгонах достигает 5—8% [191]. При хлорирующем обжиге пиритных огарков (этот процесс применяется для извлечения из огарков цинка, кобальта, кадмия и других ценных компонентов) таллий концентрируется в возгонах [188].

Таллий выщелачивается значительно легче индия. Во многих случаях, когда он присутствует в виде  $\text{Tl}_2\text{O}$ , достаточно выщелачивания водой [152]. Можно выщелачивать водой и в том случае, если в обрабатываемом материале есть хлор. Только и само выщелачивание, и отделение раствора от остатка нужно проводить при нагревании, так как растворимость хлорида таллия сильно зависит от температуры. Иногда вместо водного выщелачивания применяют выщелачивание слабыми содовыми растворами. Это предотвращает переход в раствор хлоридов других металлов, например кадмия [192]. Рекомендуется также выщелачивать водой пыли, добавляя известь [190]. При этом несколько увеличивается извлечение таллия в раствор, по-видимому, за счет разложения малорастворимого арсенита таллия. Если таллий присутствует в виде труднорастворимых соединений, то применяют выщелачивание разбавленной серной кислотой. Более полное извлечение можно достичь сульфатизацией пылей в кипящем слое после грануляции с крепкой серной кислотой, как это описано в разделе, посвященном индию.



Для осаждения таллия из растворов пригодны многие малорастворимые соединения (табл. 42).

Таблица 42

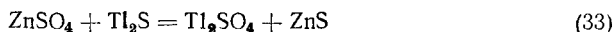
Малорастворимые соединения таллия

Соединения	Произведение растворимости	Растворимость при 25°, г/л
$Tl_2O_3 \cdot nH_2O$	$6 \cdot 10^{-39}$	—
$Tl_2S$	$4,5 \cdot 10^{-23}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
$TlCl$	$2 \cdot 10^{-4}$	3,9
$TlI$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	0,08
$Tl_2CrO_4$	—	0,042

Кроме осаждения таллия в виде малорастворимых соединений, осаждают его цементацией — действием цинковой пыли или амальгамы — и выделяют из растворов экстракцией, ионным обменом или сорбцией. Выбор того или иного метода выделения таллия из исходных растворов в значительной мере определяет всю дальнейшую технологию.

Осаждение в виде сульфида. Сульфид — одно из наименее растворимых соединений таллия. Но этот способ осаждения не является селективным, так как все металлы — спутники таллия (цинк, кадмий, свинец, медь и т. д.) также образуют нерастворимые сульфиды. Поэтому сульфидное осаждение целесообразно применять только к растворам после водного или содового выщелачивания, содержащим, помимо таллия, лишь сравнительно небольшое количество примесей тяжелых металлов. Чаще всего осаждают сульфид, добавляя  $Na_2S$  к раствору (при  $\sim 90^\circ$ ). Если в исходном растворе есть мышьяк, его удаляют, обрабатывая осадок сульфидов при нагревании раствором  $Na_2S$  (50—60 г/л).

Сульфидный таллиевый концентрат далее выщелачивают раствором сульфата цинка  $ZnSO_4$  ( $\sim 30$  г/л цинка). За счет меньшей растворимости  $ZnS$  происходит обменная реакция



Выщелачивают при нагревании. Вместе с таллием в раствор переходят также железо и марганец, а кадмий, медь и другие тяжелые металлы концентрируются в сульфидном остатке. Из такого раствора таллий выделяют цементацией на цинковых пластинах в виде губки, которую далее переплавляют на металл.

Обменная реакция с сульфатом цинка протекает медленно. Чтобы полностью извлечь таллий из сульфидного концентрата, приходится выщелачивать, каждый раз фильтруя, 5—7 раз. Это весьма осложняет процесс, так как осадки плохо отфильтровываются. Таллий, получаемый по этому так называемому сульфидно-солевому способу, содержит до десятых долей процента примеси свинца, кадмия и меди и по чистоте значительно уступает таллию, полученному другими способами [92].

Другой вариант переработки сульфидных концентратов — разложение серной кислотой (1 : 1); при 80—90° в раствор переходит в основном только таллий. Большая часть кадмия, мышьяка, сурьмы и других элементов остается в осадке. Из полученного кислого сульфатного раствора таллий выделяют хлоридом натрия.

Осаждение в виде хлорида и иодида. Самый распространенный способ — осаждение таллия в виде хлорида. Сам  $TlCl$  заметно растворим в воде даже при 0° (см. рис. 79). Однако сравнительно небольшой избыток осадителя  $NaCl$  резко снижает растворимость (рис. 85), что позволяет достичь хорошего извлечения. Иногда даже не нужно вводить осадитель, так как перерабатываемые на таллий возгоны могут содержать хлор, переходящий в раствор при выщелачивании. В этих случаях при простом охлаждении раствора выпадает хлоридный таллиевый концентрат. Осаждать таллий в виде хлорида можно как из нейтральных, так и из сильно-кислых растворов (рис. 86). Хлорид таллия разлагается серной кислотой лишь тогда, когда ее более 70% [191].

Осаждать таллий в виде иодида с точки зрения полноты извлечения более выгодно. Но из-за высокой стоимости иодистых солей этот вариант применяется редко. Другое дело, если сами перерабатываемые возгоны содержат иод. Тогда получаемый концентрат является комплексным и служит для получения не только таллия, но и иода.

Осаждение таллия в виде хлорида (и иодида) гораздо более селективно, чем осаждение в виде сульфида. Образующие малорастворимые хлориды серебро и свинец в таллиевых растворах обычно содержатся в незначительном количестве. Однако из-за способности  $TlCl$  образовывать малорастворимые двойные хлориды, особенно с  $CdCl_2$  (рис. 87, 88), таллиевые концентраты («сырые хлориды») содержат лишь 20—30%  $Tl$  наряду с большим количеством кадмия и других металлов. Поэтому в схемах дальнейшей переработки таких концентратов обязательно предусматриваются операции отделения кадмия.

Благодаря тому, что двойной хлорид  $TlCdCl_3$  растворяется в воде инконгруэнтно, можно отделить кадмий, разлагая хлориды водой при нагревании до кипения. При охлаждении раствора снова выпадает

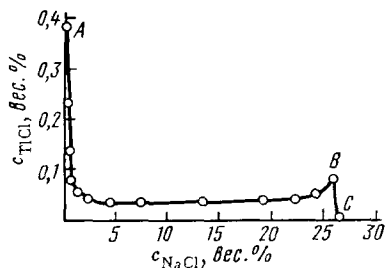


Рис. 85. Растворимость в системе  $TlCl - NaCl - H_2O$  при 25°

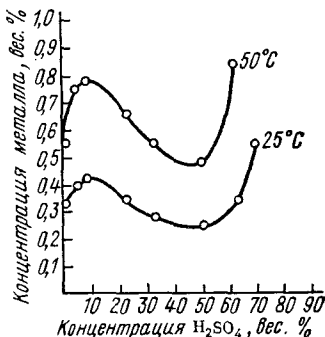


Рис. 86. Растворимость хлорида таллия в серной кислоте [191]

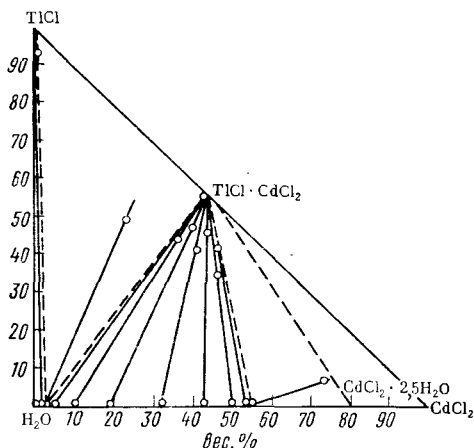


Рис. 87. Система  $TlCl - CdCl_2 - H_2O$  при  $25^\circ$  [194]

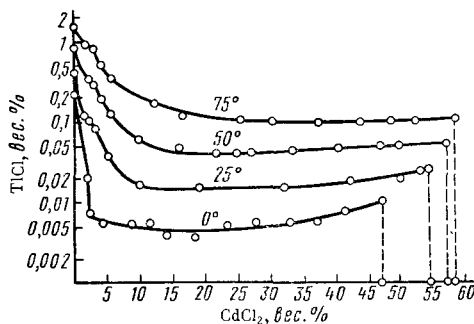
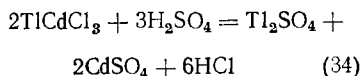


Рис. 88. Растворимость в системе  $TlCl - CdCl_2 - H_2O$  при  $0, 25, 50$  и  $75^\circ$  [194]

осадок, но уже не двойной соли, а простого хлорида таллия. Разложение идет лишь до содержания в растворе  $\sim 20$  г/л кадмия. Практически ведут процесс до содержания в растворе 5 г/л кадмия, повторяя операции несколько раз [193]. Если при осаждении добавляют иодид калия или если иод содержится в выщелачиваемых пылях, то для выделения иода концентрат обрабатывают в несколько приемов, нагревая, насыщенным раствором  $Na_2S$ . Иод, хлор, и мышьяк переходят в раствор. Мышьяк можно осадить, подкисляя раствор. После этого раствор либо перерабатывают, извлекая иод, либо используют вновь для осаждения таллия. Сульфидный остаток, содержащий таллий, далее перерабатывают способами, описанными выше.

Чаще всего хлоридный таллиевый концентрат перерабатывают, сульфатизируя концентрированной серной кислотой:

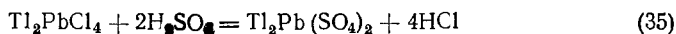


Реакцию ведут при  $350-400^\circ$ . Для полного удаления  $HCl$  и разрушения присутствующих в концентрате органических соединений рекомендуется применять 3—3,5-кратный избыток  $H_2SO_4$ . Если не достичь полного удаления хлора, то при последующем растворении свинец может перейти в раствор в виде двойной соли  $Tl_2PbCl_4$ . Реакционную массу после сульфатизации выщелачивают водой, добавляя соду для нейтрализации оставшейся  $H_2SO_4$ .

Очищают полученные растворы от кадмия и примесей других тяжелых металлов, обычно осаждавая карбонаты действием соды.  $Tl_2CO_3$  остается в растворе и только часть таллия захватывается осадком. Как видно на рис. 89, растворимость  $CdCO_3$  резко увеличивается в присутствии  $Tl_2CO_3$ , что указывает на комплексообразование в системе. Между эвтоническими точками *B* и *C* осадок представляет собой

твердую фазу переменного состава. С увеличением концентрации таллия в растворе растворимость этой фазы уменьшается, но в то же время увеличивается количество таллия, переходящего в осадок. С повышением температуры область выделения в осадок чистого карбоната кадмия увеличивается, а растворимость его уменьшается. С повышением температуры уменьшается также количество таллия, захватываемого карбонатным осадком в области выделения твердого раствора. Для лучшего отделения осаждают  $\text{CdCO}_3$  нужно при нагревании [194]. Полученные осадки карбонатов, содержащие 6—8% Tl и 20—35% Cd, оборотные.

Для очистки от свинца, который не удаляется в виде карбоната, так как он находится в растворе в виде комплекса, карбонатный раствор слегка подкисляют серной кислотой и охлаждают до 10—20°. Свинец осаждается в результате реакции



Из чистых растворов таллий выделяют цементацией. На рис. 90 приведена схема получения таллия из возгонов хлоридно-карбонатным методом.

Описанный хлоридно-карбонатный способ получения таллия связан с образованием большого количества оборотных материалов и, соответственно, большими потерями таллия. Чтобы уменьшить содержание кадмия в таллиевых концентратах, в некоторых случаях двукратно осаждают хлориды. Полученные вторичные хлоридные концентраты содержат 60—75% Tl и 5—10% Cd [92]. Гораздо полнее отделяется кадмий при осаждении таллия в виде дихромата.

Осаждение в виде хромата и дихромата. Хромат и дихромат таллия принадлежат к числу наименее растворимых его соединений и вследствие этого часто применяется как в аналитической химии, так и в технологии таллия.  $\text{Tl}_2\text{CrO}_4$  осаждается из щелочных (аммиачных) растворов под действием  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Для лучшего осаждения рекомендуется осаждать из 1%-ного аммиачного раствора таким количеством  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , чтобы его концентрация в растворе

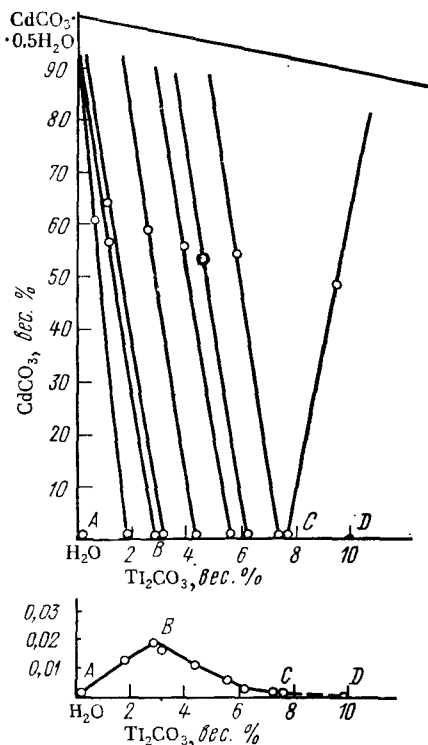


Рис. 89. Система  $\text{Tl}_2\text{CO}_3 - \text{CdCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при 50° [194]

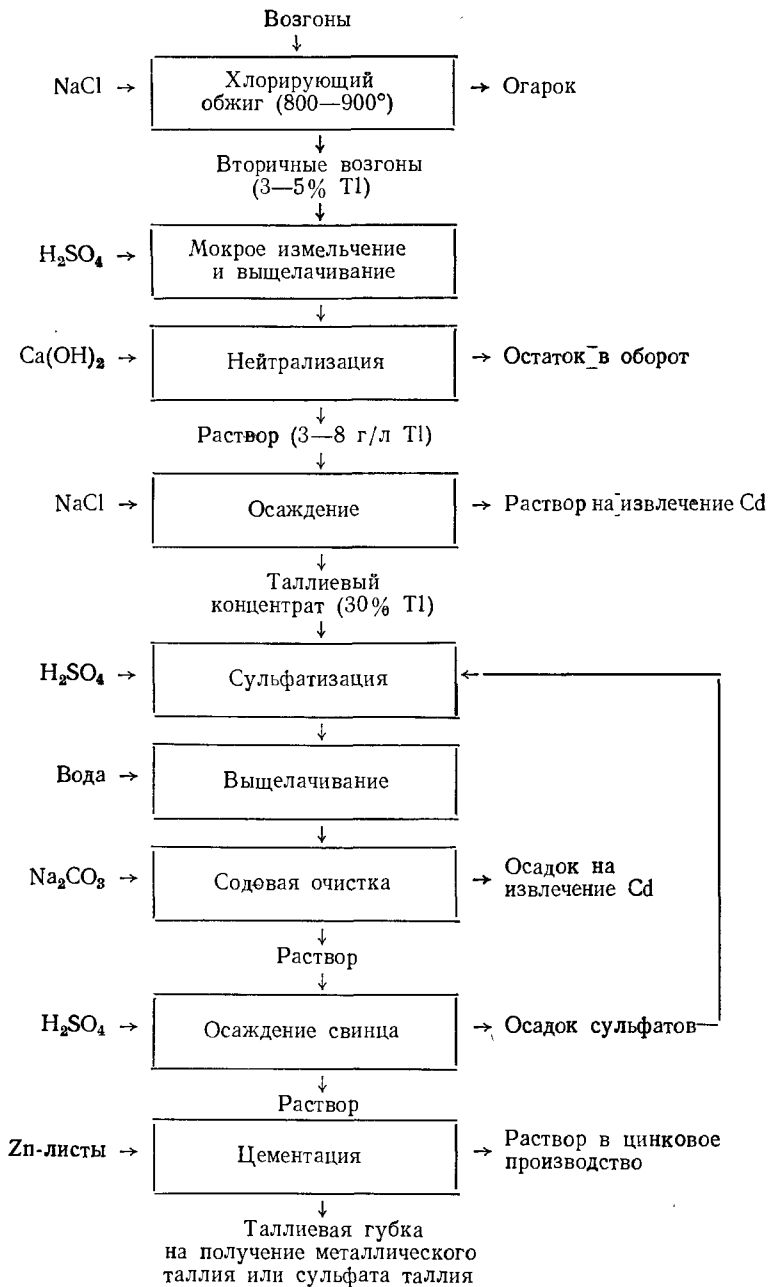
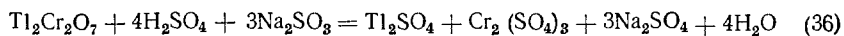


Рис. 90. Схема извлечения таллия из возгонов хлоридно-карбонатным способом

была ~1% [195]. Полученные из производственных растворов осадки  $Tl_2CrO_4$  содержат до 30%  $Tl$  [196].

$Tl_2Cr_2O_7$  осаждается из нейтральных или кислых растворов дихроматом натрия или калия. Осадок  $Tl_2Cr_2O_7$  практически нерастворим в растворах  $K_2Cr_2O_7$  и  $Na_2Cr_2O_7$  [197], как и в растворах хромового ангидрида [167]. При осаждении дихроматом калия осадок содержит некоторое количество калия вследствие адсорбционного соосаждения [197]. При недостатке осадителя из сульфатных растворов осаждаются твердые растворы  $Tl_2SO_4$  в  $Tl_2Cr_2O_7$  [168]. Дихромат таллия выпадает из раствора в виде тяжелого крупнозернистого осадка, который легко фильтруется и промывается. Содержащиеся в таллиевых растворах цинк, кадмий, медь, железо и другие не образуют в кислой среде малорастворимых дихроматов. Свинец в сульфатных растворах присутствует в очень малой концентрации. Висмут, серебро и ртуть, образующие нерастворимые хроматы, в производственных растворах обычно имеются лишь в виде следов. Поэтому при осаждении дихромата таллия можно получать чистые продукты.

Практически осаждают таллий из растворов с содержанием  $H_2SO_4$  не менее 4—5 г/л (при меньшей кислотности резко ухудшается отстаивание осадка), добавляя насыщенный раствор  $Na_2Cr_2O_7$  до избыточной концентрации ~1 г/л. Для полного выделения таллия рекомендуется охлаждать раствор [196]. Если в исходном растворе концентрация таллия очень мала, то для полноты его осаждения рекомендуется добавлять к раствору  $PbCl_2$ , растворенный в избытке  $NaCl$ . Образующийся  $PbCrO_4$  — коллектор для таллия [152]. Некоторое количество примесей увлекается осадком за счет включений маточного раствора и, возможно, соосаждения. Поэтому дихроматные осадки обязательно промывают репульпацией с подкисленной (~5 г/л) горячей водой, в которую добавляют ~1 г/л  $Na_2Cr_2O_7$ ; полученную пульпу затем охлаждают. Потеря таллия с промывными растворами не превышает 1% [196]. Осадки дихромата, как и осадки хромата таллия, разлагают серной кислотой. При этом хром восстанавливают до  $Cr(III)$ , применяя в качестве восстановителя  $Fe$ , или  $Zn$  [152], или  $SO_2$ , или  $Na_2SO_3$  [196]:



Разлагают, нагревая. Чтобы выделить таллий из раствора и отделить от хрома, можно осадить его в виде хлорида или воспользоваться цементацией на цинке.

На рис. 91 приведена схема получения таллия на заводе в Ла Оройа (Перу). Сырьем для извлечения таллия служат вторичные возгоны, содержащие 0,1—0,5%  $Tl$ ; они получаются при переплавке пыли агломерации свинцового производства [198].

Гидролитический метод осаждения. Осаждение гидрата окиси таллия (III) из сернокислых растворов (при малой концентрации таллия) происходит в пределах рН от 2 до 4 (см. рис.39). При еще более низком рН осаждается арсенат таллия (III). Так как железо (III) осаждается примерно в том же интервале рН, перед гидролитическим осаждением таллия необходимо очистить раствор от

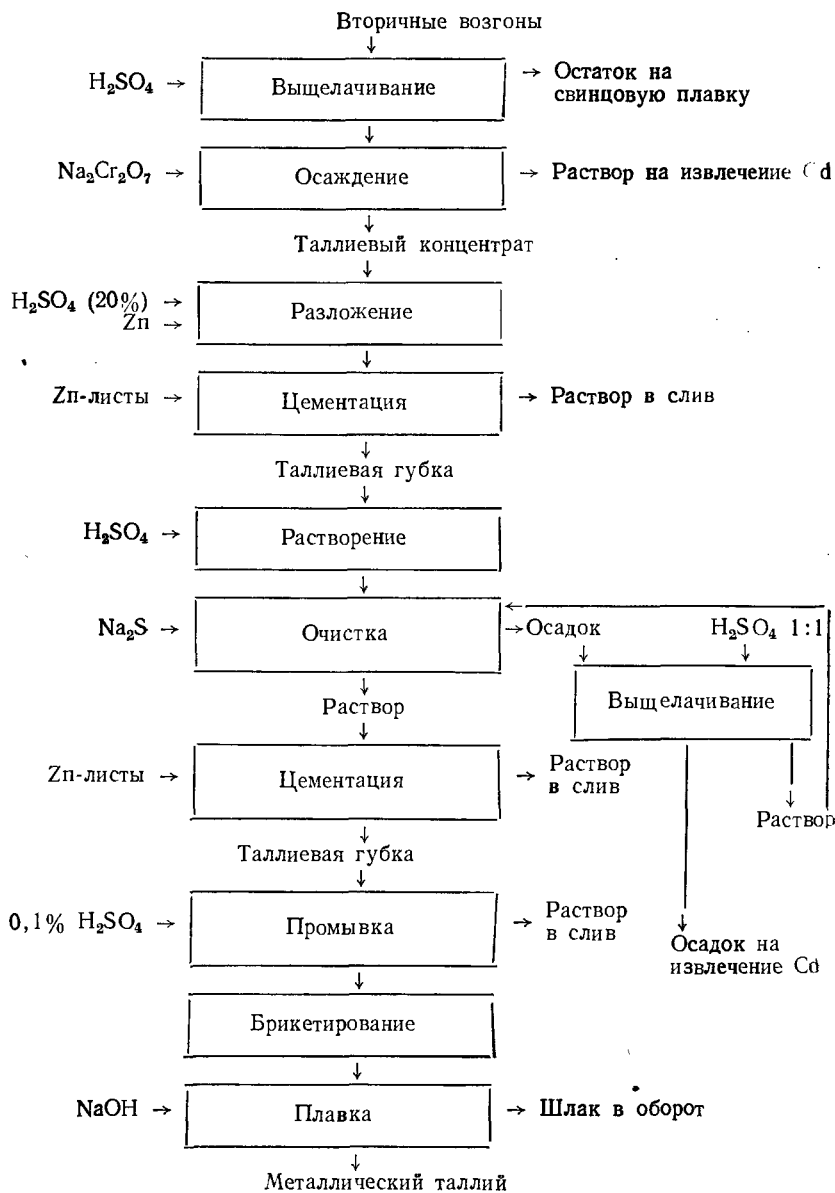


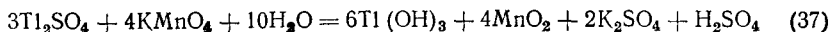
Рис. 91. Схема извлечения таллия на заводе в Ла Оройа (Перу)

железа (и мышьяка), иначе получатся сильно обедненные таллиевые концентраты. После нейтрализации растворов до pH 4,5—4 Fe(II) окисляют до Fe(III), продувая воздух при 60—70°. Нейтрализуют известковым молоком или, лучше, вельц-окислами; во втором случае меньше потери таллия с осадком. Чтобы успешнее окислить железо,

в растворе должно быть около 0,2—0,3 г/л меди, являющейся катализатором [199]. Таллий в этих условиях не окисляется.

Потеря таллия с осадком обусловлена адсорбцией на основных сульфатах, гидроокисях, арсенатах и арсенидах железа и меди, причем степень адсорбции увеличивается с повышением pH и понижением температуры [200]. Раньше для окисления железа пользовались марганцевой рудой (пирролюзитом). Это нежелательно, так как двуокись марганца частично окисляет таллий, вызывая большие потери.

Таллий после очистки растворов от железа и мышьяка окисляют чаще всего перманганатом калия в слабокислой среде:



Практически  $\text{KMnO}_4$  берут с небольшим избытком. Окисляют при  $\sim 75^\circ$ . Осаждаются гидраты и осветляется раствор сравнительно быстро. Образующаяся активная двуокись марганца сорбирует на своей поверхности гидроокись таллия, так что таллий очень полно осаждается даже при малом содержании его в растворе. Гидратный таллиевый концентрат фильтруется медленно. Необходимо избегать контакта гидратной пульпы с металлическими частями аппаратуры, так как таллий легко может восстановиться и перейти в раствор. Кроме перманганата калия, в качестве окислителей испытывались персульфат аммония и надсерная кислота. Получались более легко фильтрующиеся осадки.

Разложение таллийсодержащего гидратного осадка обязательно связано с восстановлением  $\text{Tl}(\text{III})$  в  $\text{Tl}(\text{I})$ . Растворяют в 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревая до  $95^\circ$ . В качестве восстановителя применяют, например, железную стружку. При этом восстанавливается и марганец, переходящий в раствор в виде  $\text{MnSO}_4$ . Процесс идет медленно и сопровождается потерями таллия за счет восстановления до элементарного. Остаток от разложения концентрата состоит в основном из  $\text{PbSO}_4$  и  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [152].

Для разложения таллиевых осадков был предложен способ сульфатизации с добавлением бумажной массы и последующим выщелачиванием восстановленного таллия слабой серной кислотой [201]. На одном из заводов гидратные осадки, содержащие таллий, разлагались совместно с кадмиево-таллиевой цементной губкой (о ее получении говорится в параграфе, посвященном методу цементации). Окислительно-восстановительные реакции металлов с окислами таллия и марганца сильно облегчают растворение тех и других продуктов. Выделяющийся при растворении металлов водород является дополнительным восстановителем. Дальнейшая переработка полученных растворов с целью извлечения таллия производится уже известными методами.

**Цементация и электролиз.** Таллий при цементации на цинке или при электролизе должен выделяться из растворов перед кадмием (см. табл. 37). Однако изменение потенциала в зависимости от концентрации (потенциал таллия как одновалентного металла сильнее зависит от концентрации, чем потенциал, например, индия) приводит к тому, что при малой концентрации таллий выделяется после выделения основной массы кадмия. В частности, при осаждении первичной кад-



мисевой губки в кадмиевом производстве, когда берут небольшой избыток цинковой пыли (1 кг на 1 кг кадмия в растворе), большая часть таллия остается в растворе. Эти растворы содержат до 130 г/л Zn, 300—700 мг/л Cd, 40—80 мг/л Tl [92]. Таллий из подобных растворов осаждают избытком цинковой пыли. Для полноты осаждения рекомендуется [205] применять 100-кратный избыток (по отношению к таллию) цинковой пыли, а при низкой концентрации таллия (менее 12 мг/л) — даже 500-кратный. В качестве оптимальных условий осаждения указывается рН 3—4, температура ~60°, интенсивное перемешивание в течение часа. Рекомендуется с целью обогащения полученной губки использовать ее для цементации еще 1—2 раза.

Кадмиево-таллиевая губка неустойчива. Таллий легко переходит обратно в раствор в результате окисления. Если в растворе, откуда цементируют таллий, есть металлы с низким перенапряжением водорода (такие, как медь и никель), возможно обратное растворение губки с выделением водорода. Если к раствору добавить поверхностно-активное вещество типа полиэтиленового эфира (10—30 мг/л), особенно в смеси с защитными коллоидами (рыбным клеем), то резко увеличивается устойчивость губки, получается при цементации крупнозернистый хорошо фильтрующийся осадок и уменьшается расход цинковой пыли [188]. Для извлечения таллия кадмиево-таллиевую губку растворяют в серной кислоте; из раствора, добавляя NaI или  $K_2Cr_2O_7$ , осаждают таллиевый концентрат, который затем перерабатывают по уже описанным схемам.

Амальгамный способ. Выделять таллий из раствора можно цементацией на цинковой или кадмиевой амальгаме. Например, для извлечения его из агломерационных пылей свинцового производства предложена следующая схема. Растворы, полученные в результате водного выщелачивания пылей, подкисляют серной кислотой (до 5 г/л) и подвергают действию цинковой амальгамы, энергично перемешивая. При длительном соприкосновении растворов с амальгамой концентрация таллия в ней достигает 2—3% (при полноте извлечения таллия до 95% и кадмия до 75%). Полученную сложную амальгаму подвергают последовательно одному разложению с применением различных электролитов. Кадмий и цинк выделяют в сульфатно-аммиачном растворе (1 г-экв/л  $NH_3$  и 4 г-экв/л  $(NH_4)_2SO_4$  свинец — в щелочном растворе (1 г-экв/л NaOH). Для выделения таллия пользуются 1 н. серной кислотой. В результате получается губка металлического таллия, которая после переплавки дает металл чистотой ~99,5% [107]. Недостаток способа — образование шлама амальгамы в процессе цементации, а отсюда — большие потери. Причина шламообразования — присутствие в растворе окислителей и органических поверхностно-активных веществ [206]. Поэтому перед цементацией надо тщательно очистить раствор.

Более перспективной представляется амальгамная переработка растворов после разложения таллиевых концентратов, полученных другими путями, например дихроматных. По одной из таких схем [107] дихроматный таллиевый осадок смешивают с серной кислотой, суспензию (100—200 г/л  $Tl_2Cr_2O_7$  и 150—300 г/л  $H_2SO_4$ ) энергично

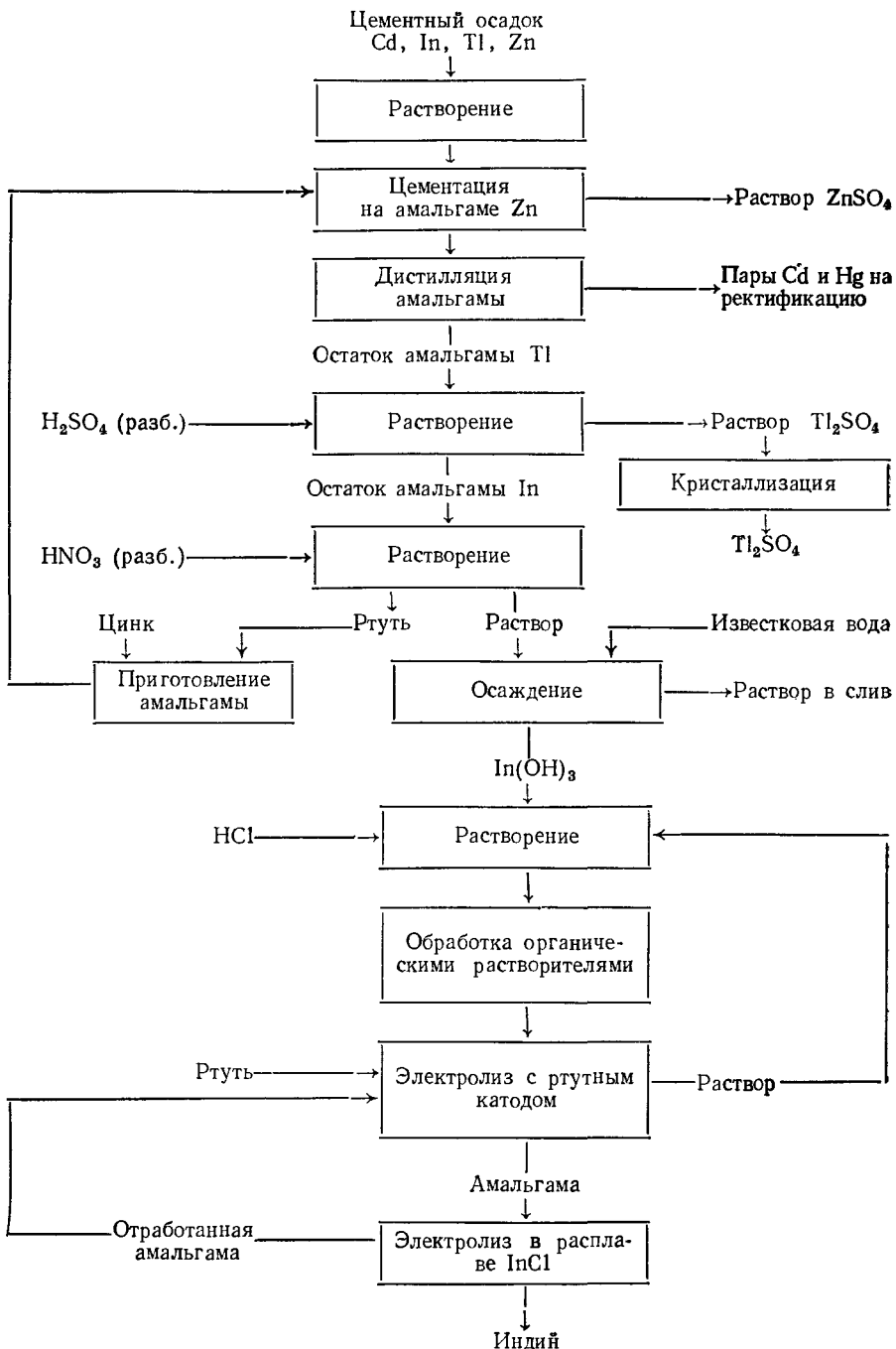


Рис. 92. Схема извлечения таллия и индия на Дуисбургском заводе

перемешивают с 10%-ной амальгамой цинка. Хром восстанавливается до Cr(III), таллий переходит в раствор и цементируется амальгамой. При неоднократном использовании получают концентрированные амальгамы, содержащие 40—50% Tl, 5—7% Zn, 0,5—1,0% Cd, небольшие количества свинца и других примесей.

Очищают таллиевую амальгаму в два этапа. Основную часть цинка и кадмия отделяют электролизом в аммиачно-хлоридном электролите (1,7 г-экв/л NaCl, 1,5 г-экв/л NH<sub>4</sub>Cl, 1,5 г-экв/л NH<sub>3</sub>). При последующем электролизе в щелочном растворе трилона Б очищают от остатков цинка и кадмия, а также от примесей свинца, олова и др. В таком электролите, содержащем 0,5—1 г-экв/л NaOH и 0,1 г-экв/л трилона Б, вследствие образования стойких комплексных соединений потенциалы более электроположительных, чем таллий, металлов сдвигаются в сторону электроотрицательных значений. Это позволяет проводить глубокую очистку амальгамы. Выделяют таллий из очищенной амальгамы электролизом в перхлоратном растворе (100 г/л HClO<sub>4</sub>, 40—50 г/л TlClO<sub>4</sub>). Описанная технология позволяет получать таллий высокой чистоты, содержащий менее 0,0004% примесей.

На заводе в Дуисбурге (ФРГ) таллий извлекают вместе с другими металлами из пиритных огарков хлорирующим обжигом [126]. На растворы после осаждения из них меди и кобальта действуют цинковой пылью (рис. 92). Цементную губку, содержащую 10—15% Cd, 1—2% Tl, 0,2% In и непрореагировавший цинк, растворяют в разбавленной серной кислоте, и амальгамой цинка (взятой в стехиометрическом количестве) снова выделяют из раствора Cd, Tl, In. Полученную сложную амальгаму подвергают фракционной дистилляции. Нелетучий остаток — амальгаму таллия и индия — разлагают серной кислотой; из полученного раствора кристаллизуют Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Индий остается в амальгаме, откуда его извлекают при азотнокислом разложении. Из раствора, содержащего ~500 г/л In, органическими растворителями удаляют примеси, после чего электролизом с ртутным катодом получают концентрированную амальгаму с 30—40% In. Металлический индий получают описанным ранее методом электролиза с расплавленным индиевым катодом.

**Сорбционный способ.** Таллий (I) сорбируется из растворов на активированных углях. Сорбция лучше всего происходит из щелочной среды (pH 8—12). Однако емкость активированных углей (в присутствии посторонних ионов) невелика [207]. Поэтому их нельзя использовать для извлечения таллия из промышленных растворов.

При окислении активированных углей на их поверхности образуются карбоксильные и фенольные группы. Окисленные угли (окисление достигается, например, обработкой азотной кислотой при нагревании) способны сорбировать таллий из растворов; из щелочных растворов, когда определяющим процессом является ионообменное связывание фенольными группами, сорбция таллия становится селективной [207].

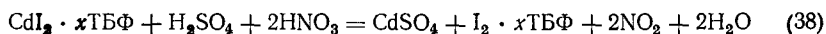
Сульфогли при поглощении ведут себя аналогично окисленным углям. Но они малоустойчивы в щелочных растворах, их сорбционная способность со временем уменьшается. Описано выделение таллия из

растворов после водного выщелачивания пылей свинцового производства (при pH 12) окисленными углями и сульфуглями. Элюирование производилось 2—3%-ной  $H_2SO_4$  [207].

Хорошие результаты дает извлечение таллия с помощью ионообменных смол [208, 209]. Особенно избирательным действием по отношению к таллию (I) обладают гидроксилсодержащие катиониты. Оптимум поглощения таллия находится при pH 12, но можно сорбировать и при pH 7—10. Примеси цинка, кадмия, селена и т. д. в этих условиях смолой не сорбируются. Элюируют таллий с катионита (например, со смолы КУ-1) 5%-ной  $H_2SO_4$ . В результате получают растворы, в которых содержание таллия повышается в 100 и более раз по сравнению с исходным. Метод сорбции селективными катионитами удобен в применении к растворам, полученным при водном выщелачивании пылей; он позволяет существенно упростить технологию.

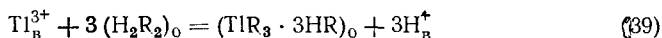
**Экстракционный способ.** Часто применяется в аналитической химии. Таллий хорошо экстрагируется из слабокислых растворов (1—2 н.) в виде комплексных таллийгалогеноводородных кислот  $TlHal_4$ , что позволяет отделять его от таких элементов, как железо, галлий, сурьма и т. п., которые экстрагируются из более кислых растворов (5—6 н.) [151]. Предложено применять экстракцию для извлечения таллия из производственных растворов. В качестве экстрагента рекомендуется 10%-ный раствор трибутилфосфата (ТБФ) в керосине [210]. Раствор после очистки от железа и мышьяка подкисляют серной кислотой до концентрации 30 г/л; таллий окисляется в  $Tl(III)$  хлорной известью, которая одновременно вносит необходимый для экстракции ион  $Cl^-$ . Реэкстрагируют таллий из ТБФ 5%-ным раствором пиродифосфата натрия, который связывает таллий в комплекс (pH раствора при этом должен быть 5—10). Во избежание гидролиза соединений таллия (III) к реэкстракту добавляют 1 г/л  $(NH_4)_2SO_4$ . Далее реэкстракт подкисляют серной кислотой до 50 г/л. Таллий осаждается на цинковых листах в виде губки, которую промывают, брикетируют и переплавляют.

Таллий экстрагируют ТБФ из хлоридно-сульфатных растворов (при концентрации кислоты менее 8 н.) по гидроксониевому механизму, а при более высокой концентрации — по оксониевому [211]. В обоих случаях как молекулы воды, так и молекулы ТБФ координированы вокруг аниона хлорталлиевой кислоты. По другому варианту, экстракцию проводят раствором иода в смеси ТБФ с керосином (1 : 1) в присутствии восстановителя —  $SO_2$  или  $Na_2SO_3$ . Таллий экстрагируется в виде иодидного комплекса. Вместе с ним экстрагируется также кадмий. Разделяют их при реэкстракции. Смесь серной (20%) и азотной (15%) кислот переводит кадмий в водную фазу:



После этого смесью разбавленных серной и азотной кислот реэкстрагируется таллий. При реэкстракции экстрагент регенерируется — иод окисляется и остается в органической фазе. Из богатого таллиевод раствора можно осадить хромат и далее переработать описанными ранее способами.

Алкилфосфорные кислоты экстрагируют таллий (III) из сернокислых и азотнокислых растворов. Ди-2-этилгексилфосфорная кислота экстрагирует таллий при кислотности не более 2—3 н., тогда как пирокислоты экстрагируют и при более высокой кислотности [213]. Экстракция проходит в основном по уравнению



или с образованием  $\text{TlR}_3 \cdot \text{HR}$  вместо  $\text{TlR}_3 \cdot 3\text{HR}$  [214]. Таллий из таких реагентов реэкстрагируется соляной кислотой.

**Получение металлического таллия.** Окончательно выделяют таллий из очищенных растворов чаще всего цементацией на цинковых листах. Он выделяется сначала в виде игольчатых кристаллов, затем осадок быстро становится губчатым, рыхлым и, отваливаясь от листов, сползает на дно ванны. Нагревание и перемешивание ускоряет процесс. Цементировать можно не только из раствора, но и из суспензии  $\text{TlCl}$  в воде или в 1%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [189].

Таллиевую губку промывают и прессуют в брикеты. Во избежание окисления губку и брикеты рекомендуется хранить под водой. Переплавляют брикеты под слоем щелочи, канифоли или масла. Переплавка под щелочью позволяет получать более чистый металл, так как ряд примесей — цинк, свинец, хром и др. — в основном переходят в щелочной шлак. На некоторых заводах спрессованную таллиевую губку переплавляют под слоем угля; до 10—12%  $\text{Tl}$  переходит в окислы, направляемые в оборот. В некоторых случаях рекомендуется переплавлять под слоем  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NaCN}$  и т. п., а также в атмосфере водорода [126]. Эти методы, по-видимому, находят применение только в лабораторных масштабах или для получения таллия высокой чистоты (см. далее).

Гораздо реже для получения металлического таллия пользуются электролизом водных растворов — сульфатных, карбонатных, перхлоратных и т. п. Например, в ПНР разработан электролиз сульфатных растворов, содержащих 15 г/л  $\text{Tl}$  и 10 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [215].

Кроме цементации и электролиза, предложены другие методы получения металлического таллия — восстановительная плавка  $\text{TlCl}$  с содой, восстановление  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , электролиз расплавленных солей и т. п. Применения в промышленности они пока не получили.

**Экономическое сравнение разных способов** (табл. 43). Приведенные цифры (показатели пересчитаны на единую условную производительность 1000 кг  $\text{Tl}$  в год) говорят о том, что все технологические схемы обеспечивают рентабельное извлечение таллия из сырья. Наиболее эффективные методы вскрытия: для свинцовых пылей — сульфатизация, для вторичных возгонов — кислое выщелачивание. Эти способы позволяют полнее извлечь таллий по сравнению с водным выщелачиванием. Методы сорбционного и экстракционного извлечения таллия из растворов перспективны, в частности, они требуют наименьших удельных капиталовложений, хотя классические методы осаждения таллия в виде солей, особенно дихромата, тоже позволяют достичь высоких экономических показателей. Что же касается амальгамного метода, то вырабатываемый им таллий имеет более высокую себестоимость и требует больших капитальных вложений [127].

**Рафинирование таллия и получение металла высокой степени чистоты.** Технический таллий содержит примеси Pb, Cd, Cu, S, Zn, Fe, Ag, Ni и др. от нескольких тысячных до десятых долей процента.

Обычно при выработке технического металла последней операцией является переплавка брикетированной губки под слоем щелочи с целью получения компактного таллия. Если к щелочи добавить окислитель (нитрат калия или натрия), то щелочное рафинирование становится гораздо эффективнее. Расход нитрата составляет 1—2% от массы брикетов, расход щелочи — 50%. Температура рафинирования 350—400°, продолжительность (при эффективном перемешивании расплава) 1—2 ч. Перемешивать расплав можно как механическим путем, так и, скажем, продувкой воздуха. При однократном рафинировании

Таблица 43

**Экономическое сравнение различных способов получения таллия**

Исходное сырье	Сущность технологической схемы	Извлечение, %	Затраты, руб./кг	Удельные капитальные вложения, руб./кг	Производительность труда на одного рабочего, кг/год
Свинцовые пыли (0,05% Tl)	Сульфатизация, дихроматное осаждение, цементация на цинке	60	136	25	65
	Водное выщелачивание, сульфидное осаждение, цементация, амальгамация	37	217	122	33
Свинцовые пыли (0,115% Tl)	Кислое выщелачивание, дихроматное осаждение, цементация на цинке	60	168	49	40
	Водное выщелачивание, сульфидное осаждение, растворение сульфатом цинка, электролиз	55	171	57	26
Медно-кадмиевые растворы (100 мг/л Tl)	Гидролитическое осаждение, разложение осадка, дихроматное осаждение, цементация на цинке	80	106	25	83
Вторичные возгоны от обжига вельц-окислов и шлаковозгонов (0,5% Tl)	Водное выщелачивание, сорбционное выделение	55	110	33	75
	Кислое выщелачивание, экстракция	82	104	24	107

в этих условиях содержание примесей, в особенности цинка, свинца, олова и алюминия, резко снижается; из металла, в котором 3—5·10<sup>-2</sup>% примесей, можно получить металл, содержащий 1·10<sup>-3</sup>% примесей и менее. Двух- и трехкратным щелочным рафинированием получают металл, в котором свинца, меди, кадмия, индия, олова,

железа и других примесей не более  $1 \cdot 10^{-4}\%$  каждого элемента [216].

Если требуется металл более чистый, то после щелочного рафинирования проводят электролиз с растворимым анодом. Аноды, отлитые из черногого таллия в графитовые изложницы, заключают в мешок из кислотоупорной ткани. Катод изготавливают из очищенного таллия. Электролит — раствор  $Tl_2SO_4$  ( $\sim 40$  г/л) и  $H_2SO_4$  (70—80 г/л). Во время процесса электролит непрерывно перемешивают. Температура электролита 55—60°, плотность тока на катоде и аноде 1 А/дм<sup>2</sup>. При меньшей кислотности повышается напряжение, а затем анод пассивируется вследствие образования на нем тонкой пленки окиси таллия. К этому же результату приводит повышение плотности тока. Таллий на катоде выделяется в виде мелких листочков или губки. Губку после снятия с катода промывают, прессуют и переплавляют под щелочью.

Из-за накопления примесей (например, кадмия) электролит нужно часто заменять — после  $\sim 100$  ч работы. Из отработанного электролита таллий осаждают хлоридом натрия. Свежий электролит готовят анодным растворением таллия в 70—75 г/л  $H_2SO_4$  с никелевым катодом. В процессе анодного рафинирования таллий очищается от более электроположительных примесей (Pb, Cu, Ag) и частично от Cd. При переплавке катодной губки под щелочью таллий дополнительно очищается от примесей [138].

Получать рафинированный таллий высокой чистоты можно амальгамным способом. Процесс проводят в трехсекционном электролизере с подвижным амальгамным анодом. Исходный черновой таллий растворяют в ртути или в оборотной амальгаме вплоть до концентрации таллия 30—40%. Полученную амальгаму подвергают анодному растворению сначала в серноокислом электролите, затем в щелочном растворе трилона Б (как описано ранее). Чтобы получить таллий из очищенной амальгамы, применяют электролит, содержащий 40—70 г/л  $TlClO_4$  и 60—120 г/л  $NaClO_4$ . Чтобы осадок таллия был плотным, в электролит вводят натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы; для предотвращения окисления и перехода в электролит ртути добавляют сульфат гидразина или гидроксиламина (1%). рН электролита 2—3, катод таллиевый или платиновый, катодная плотность тока 0,3—0,6 А/дм<sup>2</sup>. Растворяют амальгаму до остаточного содержания таллия  $\sim 1\%$ . Катодный таллий переплавляют. Таким путем получают металл с примесями менее  $1 \cdot 10^{-4}\%$ . Содержание ртути в нем порядка  $1 \cdot 10^{-5}\%$ .

Наиболее чистый металл, который требуется, например, для полупроводниковой техники, получают, очищая кристаллофизическими методами — зонной плавкой или вытягиванием из расплава. Для этой цели применяются обычные установки. Вытягивают слитки таллия в вакууме. Металл плавят в графитовом тигле. Скорость вытягивания  $\sim 1$  мм/мин, температура расплава 300—305°. Зонную плавку ведут в графитовой лодочке в атмосфере очищенного  $N_2$  или  $CO_2$ . Скорость движения зоны  $\sim 2$  см/ч, число проходов 15—20. После зонной плавки слиток промывают разбавленной азотной кислотой и водой; загрязненный конец отрезают. Ниже приведены найденные экспериментально или вычисленные по диаграммам состояния коэффициенты распределения примесей в металлическом таллии [139]:

Li . . . . .	0,2	Mg . . . . .	0,25	Sn . . . . .	0,4
Na . . . . .	0,2	Zn . . . . .	0,29	Pb . . . . .	2
K . . . . .	≪ 1	Cd . . . . .	0,2	As . . . . .	< 0,1
Cu . . . . .	0,07	Hg . . . . .	0,2	Sb . . . . .	0,7
Ag . . . . .	0,13	Ga . . . . .	< 1	Bi . . . . .	~ 1
Au . . . . .	0,2	In . . . . .	0,6	Pd . . . . .	0,2

Как при зонной плавке, так и при вытягивании примесь Cu, Ag, Zn, S, Mn и в меньшей степени Sn концентрируются в конце слитка. Кадмий, особенно при вытягивании в вакууме, частью возгоняется, частью тоже отгоняется в конец слитка. Ртуть практически полностью возгоняется. Олово при зонной плавке частью переходит в окисленную пленку, частью возгоняется в виде закиси SnO. Сера в значительной мере возгоняется благодаря летучести Tl<sub>2</sub>S. Для очистки от свинца кристаллофизические методы не эффективны [139]. По [221] коэффициенты распределения Mn, Co, Ni, Pt, Ge, Se меньше единицы. Но очистки от Pt, Ge, а также от Te авторам этой работы достичь не удалось. Железо и никель, которые присутствуют в таллии в виде механической примеси, распределяются по длине слитка без какой-либо закономерности и не удаляются кристаллофизическими методами [138].

Вакуумная дистилляция малоэффективна [221]. Для очистки от железа предложен метод фильтрации через пористый графит. Содержание железа в таллии за одну фильтрацию уменьшается примерно в 10 раз ( $c > 1 \cdot 10^{-3}\%$  до  $1 \cdot 10^{-4}$ ); содержание других примесей не меняется.

Современные схемы получения таллия высокой чистоты являются комбинированными и включают химические, электрохимические и кристаллофизические методы очистки. Таким путем получают металл, в котором примесей менее  $10^{-4}$ — $10^{-5}\%$ .

**Получение важнейших соединений таллия.** Сульфат таллия [I]. Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> обычно получают, растворяя таллий в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

На заводе в Дуисбурге сульфат таллия кристаллизуют из растворов, полученных разложением таллиевой амальгамы серной кислотой [126]. Для получения химически чистого сульфата таллия, так же как нитрата и других солей, растворяют таллий высокой чистоты (после электролитического рафинирования или зонной плавки) в соответствующей кислоте.

Хлорид, бромид и иодид таллия (I). Получают их, осаждая из сульфатных или нитратных растворов. Чтобы получить TlCl, рекомендуется растворять таллий в HNO<sub>3</sub>, а полученный раствор нейтрализовать аммиаком до pH 7—8. После удаления осадка, который может образоваться при наличии примесей в растворе, последний упаривают до появления пленки. Добавляют к нему кристаллический NH<sub>4</sub>Cl. После охлаждения осадок отфильтровывают, промывают и сушат. Осадок TlCl можно перекристаллизовать из горячей воды.

Для осаждения бромида и иодида таллия рекомендуется использовать растворы сульфата таллия. Таллий в виде бромида осаждают обычно бромистоводородной кислотой, в виде иодида — иодидом калия. Осадки перекристаллизовать из горячей воды не удастся вследствие их гораздо меньшей растворимости в сравнении с TlCl. Галогениды таллия при осаждении захватывают из раствора примеси Ag, Pb,



Cu, Cd. Поэтому для получения галогенидов используется максимально чистый таллий [217]. Галогениды таллия сплавляют и подвергают кристаллофизической очистке зонной плавкой или направленной кристаллизацией. Ниже приведены средние коэффициенты распределения примесей в TlHal [218]:

	Cu	Ag	Pb
TlCl . . . . .	0,009	0,004	0,04
TlBr . . . . .	0,006	0,006	0,05

Примесь серы (в виде сульфата) тоже имеет коэффициент распределения меньше единицы и оттесняется в конец слитка. Примесь кислорода (в виде закиси) оттесняется в конец слитка в меньшей степени. При кристаллизации хлорида таллия примеси железа и кадмия имеют коэффициенты распределения меньше единицы. Оптимальная скорость кристаллизации при очистке TlHal 3 мм/ч [218]. Лучшие результаты очистки получаются при направлении кристаллизации на вертикальных установках сверху вниз: облегчается оттеснение примесей, присутствующих в расплаве в виде взвеси и обладающих большей плотностью. В основном это продукты разложения TlHal [219].

Из очищенных галогенидов выращивают монокристаллы, пользуясь чаще всего способом Стокбаргера, в эвакуированных и запаянных стеклянных ампулах.

**Охрана труда.** Как сам таллий, так и его соединения — сильно токсичные вещества. Их предельная допустимая концентрация в воздухе 0,01 мг/м<sup>3</sup> [149]. По отравляющему действию таллий сходен со свинцом и мышьяком. Он поражает нервную систему, почки, желудочно-кишечный тракт. Проникает в организм не только через легкие и желудочно-кишечный тракт, но и через кожные покровы.

Плавка таллия и его солей, а также все работы с порошкообразными соединениями и таллийсодержащими материалами должны проводиться в закрытой аппаратуре с эффективным отсосом. Отсасываемый воздух необходимо освобождать от соединений таллия до выброса в атмосферу. Равным образом надо очищать от таллия сбросные воды (например, сорбционным способом). Все работающие с таллием должны соблюдать соответствующие правила личной гигиены [220].

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Блешинский, В. Ф. Абрамова. Химия индия. Изд. АН Кирг. ССР, Фрунзе, 1958.
2. Ю. В. Румянцев, Н. А. Хворостухина. Физико-химические основы пирометаллургии индия. «Наука», 1965.
3. А. И. Бусев. Аналитическая химия индия. Изд. АН СССР, 1958.
4. И. Д. Вдовенко, Н. Н. Грацианский. Укр. ЖХ, **34**, 106 (1968).
5. R. S. Taylor, A. G. Sykes. J. Chem. Soc., A, 2419 (1969).
6. А. Г. Егорова, Л. Ф. Козин. ЖПХ, **43**, 1659 (1970).
7. J. H. W. With. J. Cristal Growth, **12**, 183 (1972).
8. Б. Н. Литвин, Л. И. Иванова. Кристаллография, **14**, 1122 (1969).
9. Р. А. Половинкина, Т. В. Заболоцкий. Изв. СО АН СССР, № 7, сер. хим., вып. 2, 34 (1963).

10. В. Г. Бабенко, С. В. Блешинский. Сб. «Исследования по химии редких и сопутствующих элементов». «Илим», Фрунзе, 1966, с. 131.
11. N. S. Broch, A. N. Christensen. Acta chem. scand., 20, 1996 (1966)
12. С. А. Щукарев, Г. А. Семенов, И. А. Ратьковский. ЖПХ, 35, 1454 (1962).
13. Г. Е. Ревзина, В. Г. Лаврентьева, Т. В. Ревзина, Н. И. Кашина. Авт. свид. № 196 735, 1967. РЖХ, 5Л, 112 (1968).
14. В. П. Чалый, С. П. Роженко, З. Я. Макарова. Укр. ХЖ, 28, 921 (1962).
15. A. N. Christensen, N. S. Broch, O. Heidenstam, A. Nilsson. Acta chem. scand., 21, 1046 (1967).
16. Н. В. Аксельруд. ЖНХ, 3, 1738 (1958).
17. Б. Н. Иванов-Эмин, Л. А. Ниссельсон, Ю. Грекса. ЖНХ, 5, 1996 (1960).
18. H. Kasberg. Z. anorg. Chem., 349, 113 (1967).
19. F. Stevner, R. Норре. Z. anorg. Chem., 374, 239 (1970).
20. R. D. Шаппо. Inorg. Chem., 6, 1474 (1967).
21. Э. Н. Дейчман, Г. В. Родичева, Ж. А. Брицына. ЖНХ, 7, 877 (1962).
22. Э. Н. Дейчман, Л. С. Тарарушкина. ЖНХ, 7, 2331 (1962).
23. G. Johanson. Acta chem. scand., 15, 1437 (1961).
24. Э. Н. Дейчман, Г. В. Родичева, Л. С. Крысина. ЖНХ, 11, 2237 (1966).
25. Б. Н. Иванов-Эмин, Н. И. Ушакова, В. И. Кузнецов, Б. Е. Зайцев. ЖНХ, 17, 2294 (1972).
26. Н. И. Башилова, П. И. Федоров, Т. В. Гостица. ЖНХ, 10, 2544 (1965).
27. В. К. Трунов, Л. М. Конба. Вест. МГУ, «Химия», 1, 114 (1967).
28. М. В. Мохосоев. Химия редких элементов. I. Молибдаты и вольфраматы. Изд. Донецкого ун-та, Донецк, 1971.
29. Ю. А. Великодный, В. К. Трунов, Н. И. Маркелова. ЖНХ, 15, 3046 (1970).
30. В. К. Трунов, Ю. А. Великодный. Изв. АН СССР, НМ, 8, 881 (1972).
31. И. Г. Аваева, В. Б. Кравченко, Т. Н. Кобызева. Изв. АН СССР, НМ, 8, 586 (1972).
32. Б. Н. Иванов-Эмин, В. Мельядо Кампас, Б. Е. Зайцев, А. И. Ежов. ЖНХ, 15, 2651 (1970).
33. Э. Н. Дейчман, И. В. Тананаев, Ж. А. Ежова. Изв. АН СССР, НМ, 5, 1397 (1969).
34. С. Е. А. Gownlow, J. E. Salton, J. G. L. Wall. J. Chem. Soc., 2452 (1960).
35. Г. В. Родичева, Э. Н. Дейчман. Изв. АН СССР, НМ, 4, 1550 (1968).
36. Р. С. Гузаиров, В. А. Лейцин, С. Д. Греков. ЖНХ, 9, 20 (1964).
37. Э. Н. Дейчман, И. В. Тананаев, Ж. А. Ежова. ЖНХ, 12, 3134 (1967).
38. И. А. Шека, Л. П. Андрусенко. ЖНХ, 14, 362 (1969).
39. Г. В. Родичева, Э. Н. Дейчман, В. В. Климов. ЖНХ, 16, 2108 (1971).
40. А. А. Шокол, А. Д. Пахомова. ЖПХ, 31, 135 (1958).
41. А. Т. Нижник. Укр. ХЖ, 22, 441 (1956).
42. И. П. Алимарин, Е. П. Цинцевич, В. П. Бурлака. Зав. лаб., 22, 1287 (1959).
43. Г. Г. Бабаян, С. С. Восканян. Арм. ХЖ, 23, 679 (1970).
44. A. Christensen, R. C. Hazell. Acta chem. scand., 21, 1425 (1967).
45. И. П. Алимарин, Е. П. Цинцевич, Т. Ч. Леонова. Вест. МГУ, «Химия», № 6, 33 (1960).
46. Э. Н. Дейчман. ЖНХ, 4, 2617 (1959).

47. Е. П. Цинцевич, И. П. Алимарин, Л. И. Мосева, М. П. Базанова. Вест. МГУ, «Химия», № 4, 70 (1963).
48. В. И. Сокол, Э. Н. Дейчман, Р. Д. Ярцева. ЖНХ, 16, 951 (1971).
49. J. H. R. Clarke, R. E. Hester. J. Chem. Phys., 50, 3106 (1969).
50. В. Л. Чатова, И. С. Морозов. ЖНХ, 13, 1645 (1968).
51. A. W. Atkinson, B. O. Field. J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2601 (1970).
52. Э. Н. Дейчман, И. В. Тананаев. Химия редких элементов 1, 95 (1954).
53. Н. В. Аксельруд, Б. В. Спиваковский. ЖНХ, 4, 989 (1959).
54. А. П. Пчельников, В. В. Лосев. Электрохимия, 5, 284 (1969).
55. P. L. Goggin, I. J. Mc Colm. J. Less-Common Metals, 11, 292 (1966).
56. И. В. Тананаев, Г. Б. Сейфер, Ю. Я. Харитонов, В. Г. Кузнецов, А. П. Корольков. Химия ферроцианидов. «Наука», 1971.
57. S. J. Patel, D. B. Sowerby, D. G. Tuck. J. Chem. Soc., A, 1187 (1967).
58. З. С. Медведева. Халькогениды элементов III В подгруппы периодической системы. «Наука», 1968.
59. Е. М. Нанобашвили, Е. С. Вачнадзе, Н. В. Путкарадзе. Сернистые соединения индия и германия. «Мецниереба», Тбилиси, 1968.
60. С. И. Радауцан, В. Ф. Житарь, В. Э. Тэзлэван, Ф. Г. Доница. Сб. «Химическая связь в кристаллах». «Наука и техника», Минск, 1969, 423.
61. О. В. Богородский, С. В. Яковлева, И. И. Василевская. Тр. Гиредмета, 13, 337 (1964).
62. Р. А. Исакова. Давление пара и диссоциация сульфидов металлов. «Наука», Алма-Ата, 1968.
63. М. И. Заргарова, Р. С. Гамидов. Изв. АН СССР, НМ, 3, 1085 (1967).
64. A. Likforman, D. Messin, M. Guittard, J. Flahaut. Compt rend, Acad, Sci., C, 274, 378 (1972).
65. Я. Х. Гриибберг, В. А. Борякова, В. Ф. Шепельков. Изв. АН СССР, НМ, 8, 1206 (1972).
66. E. Zaleska. Roczn. chem., 44, 279 (1970).
67. Г. В. Самсонов. Нитриды. «Наукова думка», Киев, 1969.
68. Т. Реннер. Сб. «Новые полупроводниковые материалы». Металлургия, 1964, с. 261.
69. Ю. В. Шмарцев, Ю. А. Валов, А. С. Борщевский. Тугоплавкие алмазоподобные полупроводники. «Металлургия», 1964.
70. Г. В. Самсонов, Л. Л. Берейкина. Укр. ХЖ, 30, 18 (1964).
71. Я. А. Угай. Введение в химию полупроводников. «Высшая школа», 1975.
72. E. Wiberg. Z. Naturforsch., 12w, 54 (1957).
73. W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Venesovsky. Monats. Chem., 94, 1201 (1963).
74. А. П. Кочеткова, В. Г. Тронеv. ЖНХ, 2, 2043 (1957).
75. A. J. Carty, D. D. Tuck. J. Chem. Soc., A, 1081 (1968).
76. А. Ф. Моргунов, В. В. Фомин, ЖНХ, 7, 948 (1962).
77. Л. А. Рябова, Я. С. Савицкая, Р. Н. Шефталъ. ЖПХ, 38, 1863 (1965).
78. А. Н. Несмеянов, Р. А. Соколик. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. «Наука», 1964.
79. E. Frason, F. Menegues, C. Rapattoni, Nature, 199, 1087 (1963).
80. В. И. Бибилова, З. А. Горнова, Т. И. Дарвойд, Н. А. Касаткина, З. М. Никитина, С. В. Постникова, П. А. Резник. Рассеянные металлы (индий, галлий, таллий, рений). Область освоенного и возможного применения. Изд. ВИНТИИ, 1959.
81. G. Greenroop. Mineral Facts and Problems. Wasch., 1971, с. 595.
82. J. C. Muhler. Англ. пат. 1 256 276 (1971).

83. N. R. Pendry, D. J. Cook. Англ. пат. 1 270 795 (1972).
84. Mining Ann. Rev., 98 (1972).
85. Metals Week, 44, 32, 4 (1973).
86. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. «Наука», Т. I, 1964; т. II, 1964; т. III, 1966.
87. Л. С. Гецкин, В. Н. Лексин. Цвет. металлы, 6, 51 (1964).
88. М. А. Чернышская. Цвет. металлургия, 3, 37 (1963).
89. Н. А. Касаткина, В. И. Бибикова. Цвет. металлы, 8, 76 (1938).
90. Г. А. Комлев, В. Н. Гареев. Цвет. металлы, 3, 22 (1964).
91. Л. С. Гецкин, В. Н. Лексин. Извлечение редких металлов на предприятиях свинцово-цинковой промышленности зарубежных стран. Изд. ЦИИИЦветмета, 1962.
92. А. М. Оконишников. Поведение рассеянных элементов в производстве цинка и свинца. Изд. ЦИИТИ. АН Каз. ССР, 1958.
93. А. И. Окунев. Поведение некоторых редких и рассеянных элементов в процессах металлургической переработки медных руд и концентратов. Изд. ЦИИИЦветмета, 1960.
94. В. В. Покровский. Цвет. металлы, 8, 89 (1965).
95. М. Е. Сыроешкин. Переработка вельд-окислов и шлаковозгонов на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате им. Ленина. Изд. ЦИИИЦветмета, 1964.
96. И. А. Вишняков, А. С. Малюгин, А. Д. Погорелый. Сб. «Автоматизация произв. процессов цвет. металлургии», «Ир», Орджоникидзе, 1971, с. 35.
97. А. С. Ярославцев, В. М. Пискунов, В. И. Смирнов, В. Г. Зудов. Цвет. металлы, 2, 17 (1970).
98. А. П. Снурников, П. П. Цыб, А. Г. Пусько, М. А. Фишман, В. Т. Федулова. Цвет. металлы, 9, 36 (1965).
99. Л. Ф. Береславцева, Т. Г. Торопова. Изв. вузов. Цвет. металлургия, 2, 97 (1959).
100. А. Н. Зеликман, О. Е. Крейн, Г. В. Самсонов. Металлургия редких металлов. «Металлургия», 1964.
101. В. П. Чалый, С. П. Роженко. Укр. ХЖ, 30, 1032 (1964).
102. E. Theuigisch. Freiburger Forschungsh., В, 90, 93 (1963).
103. W. Schreiter. Seltene Metalle. Bd. II, Leipzig, 1961.
104. Р. С. Гузаиров, С. Д. Греков, Б. В. Тепляков, Р. С. Маркова, О. И. Александров. Цвет. металлургия, № 18, 47 (1966).
105. В. М. Пискунов, А. С. Ярославцев, В. Г. Ковыршин, В. И. Смирнов. Цвет. металлургия, № 1, 35 (1972).
106. В. А. Циммергакл, Г. В. Лаврова, Е. И. Кондрук, И. М. Хейфец. Сб. тр. Всес. конф. по теории процессов цвет. металлургии. Алма-Ата, 1971, с. 459.
107. Л. Ф. Козин. Амальгамная металлургия. «Техника», Киев. (1970).
108. А. Т. Нижник, Т. Т. Митюрева. ЖПХ, 37, 1042 (1964).
109. И. С. Левин, Т. Г. Азаренко. Цвет. металлургия, № 2, 27 (1965).
110. Г. П. Гиганов, А. М. Церекова. Сб. тр. ВНИИЦветмета, 10, 337 (1967).
111. В. И. Мальцев, Г. П. Гиганов, А. В. Успенская, Т. Д. Шульгина. Сб. тр. ВНИИЦветмета 12, 38 (1968).
112. И. С. Левин, Т. Г. Азаренко. Сб. «Комплексная переработка полиметал. сырья». «Металлургия», 1965, с. 411.
113. Б. Н. Ласкорин, Ю. И. Павлов, И. В. Александянц, Г. В. Малахов. Цвет. металлургия, № 7, 29 (1972).
114. Б. Н. Ласкорин, Г. М. Штейнгарт, Ю. И. Павлов. Цвет. металлургия, № 9, 30 (1972).
115. J. Mazasek. Freiburger Forschungsh., В, 83, 95 (1963).
116. E. Scheffler, S. Ziegenbalg. Freiburger Forschungsh., В, 83, 111 (1963).
117. B. G. Hunt, C. E. White, R. A. King. Canad. Mining a. Metall. Bul., 52, 359 (1959).

118. Р. Кляйнерт. Сб. «Рассеянные металлы». ИЛ, 1953, с. 12.
119. J. Adamiczka, J. Rajakova. Metallurgie selt. Metalle und Spuremetalle. Freiberg, 1964, с. 5.
120. Н. Нааке. Neue Hütte, 13, 595 (1968).
121. Р. И. Гороховодатская, В. И. Плотников, Г. А. Горбатовых, П. П. Цыб. Цвет. металлы, 1, 35 (1964).
122. В. И. Плотников, Р. И. Гороховодатская, В. Ф. Ларин, П. П. Цыб. Metallurg. и хим. промышл. Казахстана, 5, 15 (1960).
123. И. С. Левин. ЖПХ, 35, 2377 (1962).
124. А. Т. Пилюкова, В. В. Покровский, А. П. Самоделов. ЖНХ, 10, 1748 (1965).
125. С. И. Скляренко, Н. И. Ардашев, Д. Н. Иванова, Л. М. Педяш, Л. Поздняк. Тр. Гиредмета, 1, 295 (1959).
126. R. Kleiner. Z. Erzbergbau, 16, 67 (1963).
127. В. И. Лексин, А. Г. Токарева. Экономика комплексного использования полиметаллического сырья. «Металлургия», 1968.
128. Т. А. А. Quarm. Bull. Inst. Mining a. Metall. № 528, 77 (1950).
129. П. П. Цыб, Л. С. Гецкин, А. М. Вартанян, В. Г. Фельдман, Т. В. Аносова, А. А. Акылбекова, А. А. Левина, М. Н. Чепик. Сб. труд. ВНИИЦветмета, 6, 377 (1960).
130. А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина, Л. А. Фирсанова. Металлургия чистых металлов и элементарных полупроводников. «Металлургия», 1969.
131. А. Д. Погорелый, Л. Ф. Береславцева. Цвет. металлургия, 5, 28, (1958).
132. F. A. Rohl. Пат. ФРГ № 1111402, 1962.
133. А. А. Шокол, Л. Ф. Козин. Укр. ХЖ, 28, 699 (1962).
134. L. Müller, Freiberg Forschungsh, B, 90, 105 (1963).
135. О. С. Дружинина, Г. Д. Мякиньюкова, К. И. Марунина, Н. С. Решетникова. Тр. Гиредмета, 13, 56 (1964).
136. П. П. Цыб, В. И. Мальцев. ЖПХ, 35, 1565 (1962).
137. А. Т. Нижник, Л. Г. Агеева, Т. М. Ждановских. Сб. тр. Всес. конференции по теории процессов цвет. металлургии, Алма-Ата, 1971, с. 187.
138. Н. П. Сажин, Н. А. Касаткина, П. А. Резник, Т. И. Дарвойд, З. М. Никитина, В. И. Бибилова, С. В. Постникова. Труды Гиредмета, 1, 267 [1959].
139. В. Н. Вигдорович. Очистка металлов и полупроводников кристаллизацией. «Металлургия», 1969.
140. А. Н. Киргинцев, И. М. Селиванов. Изв. СО АН СССР, № 4, Сер. хим., вып. 2, 57 (1970).
141. П. И. Федоров, А. Г. Дударева, Г. К. Горячева. ЖПХ, 42, 691 (1969).
142. П. И. Федоров, В. М. Хазан. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 14, 671 (1971).
143. П. И. Федоров, Н. С. Ситдыкова, Н. В. Исаченкова. Матер. Всес. совещания по методам получения особо чистых веществ. Изд. НИИТЭХИМ, 1967, с. 173.
144. П. И. Федоров, Н. С. Малова. ЖПХ, 41, 1717 (1968).
145. П. И. Федоров, Н. С. Малова. Сб. «Физ.-хим. основы кристаллиз. процессов глубокой очистки металлов». «Наука», 1970, с. 73.
146. Металлургия и технология полупроводниковых материалов. Под ред. Б. А. Сахарова. «Металлургия», 1972.
147. С. Лианг. Сб. «Полупроводниковые соединения АIIIВV». «Металлургия», 1967, с. 327.
148. Дж. Шредер. Сб. «Полупроводниковые соединения АIIIВV». «Металлургия», 1967, с. 320.
149. Б. М. Злобинский, В. Г. Иоффе, В. Б. Злобинский. Воспламеняемость и токсичность металлов и сплавов. «Металлургия», 1972.

150. Ф. Я. Кульба, В. Е. Миронов. Химия таллия (комплексные соединения). Госхимиздат, Л., 1963.
151. И. М. Коренман. Аналитическая химия таллия. АН СССР, 1960.
152. А. Н. Григорович. Таллий и его промышленное получение. АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1960.
153. G. Lee. The chemistry of thallium Elsevier. Amsterdam, 1971.
154. Е. Г. Понятовский, А. И. Захаров. Кристаллография, 7, 461 (1962).
155. Б. Н. Рыбаков, Г. В. Маслова, Д. И. Залкинд. Защита металлов, 6, 444 (1970).
156. H. Sabrowsky. Z. anorg. Chem., 381, 266 (1971).
157. M. Touboul, R. Marchand, M. Tournoix. Bull. Soc. chim. France, 570 (1972).
158. M. Gaultier, G. Pannetier. Rev. chim. miner., 9, 271 (1972).
159. H. Sabrowsky. Naturwissenschaften, 56, 414 (1969).
160. Б. Н. Иванов-Эмин, В. И. Рыбина, В. И. Корнев. ЖНХ, 10, 1005 (1965).
161. Г. Г. Уразов, Н. И. Башилова. ЖНХ, 2, 1922 (1957).
162. D. Cubicciotti. High Temp. Sci, 2, 389 (1970).
163. В. И. Деев. Тр. Уральского политех. ин-та, 155, 106 (1967).
164. J. Meyer, H. Wilk. Z. anorg. Chem., 132, 242 (1924).
165. J. TUDO, M. TUDO, B. Jolibois. Compt rend. Acad. Sci., C, 274, 2070 (1972).
166. В. Г. Сильниченко. Уч. зап. Моск. пед. ин-та, 84, 119 (1959).
167. Н. И. Башилова. ЖНХ, 9, 106 (1964).
168. Н. И. Башилова. ЖНХ, 9, 1863 (1964).
169. Н. И. Башилова, Я. М. Нестерова, Ю. Я. Харитонова. ЖНХ, 13, 1510 (1968).
170. A. Traupgard, M. J. Ruchon. Compt rend. Acad. Sci., C, 263, 879 (1966).
171. B. Cleaver, B. C. Neil. Trans. Farad. Soc., 65, 703 (1969).
172. Н. Ф. Ермоленко, Л. И. Продан, Н. В. Бакунович, В. А. Лютцко. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 7, 1363 (1971).
173. K. Dostal, V. Kostan. Z. anorg. chem., 367, 92 (1969).
174. J. Grannes, L. Losano, J. Portier, P. Hagenmuller. Z. anorg. chem., 385, 26 (1971).
175. В. Н. Фадеев, П. И. Федоров. ЖНХ, 9, 2028 (1964).
176. D. Cubicciotti. J. Less-Common Metals, 24, 201 (1971).
177. Л. И. Ман. Кристаллография, 15, 471 (1970).
178. Ф. Я. Кульба, В. И. Андреев, Ю. Б. Яковлев. ЖНХ, 15, 2883 (1970).
179. V. Seatturin, E. Frasson. Ann. Chimica, 43, 561 (1953).
180. Г. Д. Гусейнов, М. З. Исмаилов, А. Г. Талыбов. Изв. АН СССР, НМ, 4, 514 (1968).
181. K. J. Kamshi. Compt rend. Acad. Sci., C, 265, 994 (1967).
182. F. Poltmann, H. Nahn. Naturwissenschaften, 58, 54 (1971).
183. H. Puff, H. Spender, H. Gott. Naturwissenschaften, 53, 405 (1966).
184. Р. Окавара. Усп. хим., 41, 1220 (1972).
185. Т. И. Дарвойд, А. К. Дорофеева, М. А. Попова, Б. Т. Коломиец, Г. Т. Петровский, С. Н. Полухин. Таллий и его применение в современной технике. Изд. ин-та «Цветметинформация», 1968.
186. Б. И. Коган. Сб. «Редкие элементы. Сырье и экономика», № 5, 27 (1970).
187. В. В. Иванов, В. Ю. Волгин, А. А. Краснов, П. В. Лизунов. Таллий. АН СССР, 1960.
188. В. Рёвер. Проблемы современной металлургии, № 3, 84 (1959).
189. Е. Карльсон. Кн. «Материалы научно-технической конференции в Варшаве по вопросам улучшения техники производства цинка, свинца и сопутствующих металлов». Изд. НТО Цвет. металлургии, 1957, с. 635.
190. В. П. Гладышев, В. М. Илющенко. Металлург. и химич. промышленность Казахстана, № 1, 54 (1960).

191. В. И. Бибилова, Т. И. Дарвойд. Тр. Гиредмета, 1, 220 (1959).
192. В. Г. Фельдман. Цвет. металлургия, № 2, 40 (1960).
193. Ф. Энслин. Сб. «Рассеянные металлы», ИЛ, 1953, с. 89.
194. П. И. Федоров, Чен Гуон, Г. С. Седелъников. Инф. Гиредмета, № 2 (13), 101 (1960).
195. Н. И. Башилова. Химия редких элементов, 3, 105 (1957).
196. С. Д. Греков, Б. Ц. Агузаров, З. Д. Донец, А. М. Горбунов. Цвет. металлургия, № 7, 34 (1961).
197. Н. И. Башилова. ЖНХ, 9, 119 (1964).
198. У. Е. Кеппел, А. К. Шиллингер. Сб. «Извлечение и очистка редких металлов». Атомиздат, 1960, с. 123.
199. Е. С. Пронина, В. Г. Нейман. Тр. ВНИИЦветмета, 3, 88 (1958).
200. М. А. Виноградова, М. И. Шашкова. Цвет. металлы, № 8, 58 (1960).
201. Л. С. Гецкин, А. Г. Батюк, П. П. Цыб. Тр. ВЧИИЦветмета, 3, 44 (1958).
202. И. А. Ульянова, А. К. Шарова. Изв. СО АН СССР, № 7, сер. хим., вып. 2, 121 (1964).
203. И. В. Тананаев, М. А. Глушкова. ЖПХ, 32, 1899 (1959).
204. И. Каковский, О. Ф. Рязанцев, Т. Н. Трисекина. Цвет. металлы, № 8, 57 (1959).
205. А. М. Окопишиников, П. П. Цыб, В. Д. Пономарев, Л. А. Дубина. Тр. ВНИИЦветмета, 7, 163 (1962).
206. В. П. Гладышев, М. Т. Козловский. Сб. «Химия и химич. технология», АН Каз. ССР, 1, 122 (1963).
207. В. Г. Ковыршин, В. Д. Пономарев. Тр. ВНИИЦветмета, 12, 76 (1968).
208. А. Ю. Дадабаев, М. А. Милушева, С. Н. Сущенко. Тр. ин-та металлургии и обог. АН Каз. ССР, 11, 129 (1964).
209. У. Р. Кучкаров, Н. У. Ризаев, У. А. Саидахметов, А. И. Вулих. Сб. «Ионный обмен и иониты». «Наука», Л., 1970, с. 240.
210. Л. К. Чучалин, И. А. Кузин, С. М. Милаев, А. Акылбеков. Авт. свид. № 158 072, 1963; РЖХ, 14Л88 (1964).
211. Л. К. Чучалин, З. А. Гранкина, Б. И. Пешевецкий, С. П. Храненко, И. А. Кузин. ЖФХ, 44, 1455 (1970).
212. С. Т. Такежанов, Л. С. Гецкин, Г. П. Гиганов, А. С. Кулеинов, Г. Л. Пашков. Тр. ВНИИЦветмета, 12, 5 (1968).
213. И. С. Левин, Т. Ф. Родина, И. А. Зорсина. ЖНХ, 13, 1611 (1968).
214. И. С. Левин, Т. Ф. Родина, Ю. М. Юхи и др. Сб. «Химия процессов экстракции». «Наука», 1972, с. 262.
215. Л. Г. Плеханов. Изв. АН Каз. ССР. Сектор горного дела и металл., № 5, 61 (1957).
216. Т. И. Дарвойд, Н. А. Иорданская, Э. С. Уварова. Инф. Гиредмета, № 2, (13), 85 (1960).
217. О. Н. Постникова, Т. И. Дарвойд, Е. Г. Морозов. Тр. Гиредмета, 29, 25 (1970).
218. Е. Г. Морозов, Т. И. Дарвойд, Ф. Н. Козлов, В. С. Никколаев. Тр. Гиредмета, 29, 58 (1970).
219. Е. Г. Морозов, Т. И. Дарвойд, И. С. Лисицкий. Тр. Гиредмета, 29, 75 (1970).
220. Т. С. Тихова, Т. И. Дарвойд. Сб. «Редкие металлы», вып. 2. Изд. ин-та «Цветметинформация», 1964, с. 54.
221. Б. Н. Александров, Т. А. Зинченко. Тр. физ.-техн. ин-та низких температур АН УССР, 16, 107 (1971).

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Глава I. Литий . . . . .	6
Химия лития . . . . .	7
Физические и химические свойства (7). Соединения с кислородом (9). Соли кислородсодержащих кислот (11). Соединения с галогенами (18). Соединения с серой (22). Соединения с азотом (22). Соединения с фосфором (24). Соединение с углеродом (24). Соединения с кремнием (25). Соединение с водородом (25).	
Технология лития . . . . .	26
Важнейшие области применения (26). Сведения из геохимии и минералогии (27). Об обогащении литиевых руд (32). Общие вопросы гидрометаллургии лития (34). Кислотные методы переработки (36). Щелочные методы переработки (42). Методы переработки, основанные на взаимодействии со средними солями (50). Щелочно-солевые методы переработки (59). Переработка карбоната лития на другие технически важные соединения (63). Получение металлического лития (68). Правила обращения с литием. Упаковка. Хранение (75). Литература (76).	
Глава II. Рубидий и цезий . . . . .	82
Химия рубидия и цезия . . . . .	83
Физические и химические свойства (83). Соединения с кислородом (85). Соли кислородсодержащих кислот (88). Соединения с галогенами (99). Соединения с серой (104). Соединения с азотом (104). Соединения с углеродом (105). Соединения с кремнием (105). Соединения с водородом (105). Рубидий и цезий в комплексных соединениях (106).	
Технология рубидия и цезия . . . . .	114
Важнейшие области применения (114). Сведения из геохимии и минералогии (115). Переработка поллуцита (119). Переработка лепидолита (126). Переработка карналита (127). Извлечение рубидия и цезия из радиоактивных отходов (131). О переработке рапы соляных озер и рассолов морского типа (137). Получение солей рубидия и цезия различной степени чистоты (138). Получение металлических рубидия и цезия (152). Правила обращения с рубидием и цезием. Упаковка и хранение (158). Литература (158).	
Глава III. Бериллий . . . . .	165
Химия бериллия . . . . .	165
Металлический бериллий (167). Окись бериллия (169). Гидроокись бериллия (172). Бериллаты (173). Соли кислородсодержащих кислот (174). Соли органических кислот (176). Соединения с галогенами (178). Металлорганические соединения (185). Соединения с другими неметаллами (185). Важнейшие области применения бериллия (186). Минералы, руды и месторождения бериллия (188). Обогащение бериллиевых руд (191).	
Технология получения соединений бериллия . . . . .	192
Переработка берилловых концентратов с помощью фторирующих агентов (192). Сульфатный метод переработки берилловых концентратов (197). Прочие методы, применяемые в технологии бериллия (201). Технология получения важнейших соединений бериллия (204). Получение металлического бериллия (208). Методы очистки бериллия (215). Производство компактного металла (217). Производство медно-бериллиевых лигатур (218). Техника безопасности в бериллиевом производстве (219). Литература (220).	
Глава IV. Галлий . . . . .	223
Химия галлия . . . . .	223
Физические и химические свойства (225). Соединения с кислородом (227). Галлаты (229). Соли кислородсодержащих кислот (230). Соли органических кислот (233). Халькогениды (233). Галогениды (236). Роданиды и ферроцианиды (238). Соединения с элементами V группы (239). Соединения с другими неметаллами (241). Взаимодействие с металлами (242). Комплексные соединения (243). Галлийорганические соединения (244).	
Технология галлия . . . . .	245
Важнейшие области применения (245). Распространение в природе и типы месторождений (246). Распределение галлия при переработке полезных ископаемых (248). Технология извлечения галлия (252). Получение галлия высокой чистоты (264). Получение важнейших соединений галлия (269). Литература (277).	



<b>Глава V. Индий и таллий</b> . . . . .	<b>281</b>
<b>Химия индия</b> . . . . .	<b>281</b>
Физические и химические свойства (281). Соединения с кислородом (282). Индаты (283). Соли кислородсодержащих кислот (284). Соли органических кислот (287). Галогениды (287). Цианиды и роданиды (291). Халькогениды (292). Соединения с элементами V группы (295). Соединения с прочими неметаллами (297). Взаимодействие с металлами (297). Комплексные соединения (297). Индийорганические соединения (299).	
<b>Технология индия</b> . . . . .	<b>299</b>
Важнейшие области применения (299). Распространение в природе и типы месторождений (300). Распределение индия при переработке минерального сырья (301). Отделение индия от сопутствующих элементов (303). Извлечение индия из отходов свинцово-цинкового производства (303). Извлечение индия из отходов рафинирования свинца и цинка (313). Извлечение индия из отходов оловянного производства (315). Получение металлического индия (317). Экономическое сравнение различных способов получения индия (317). Получение индия высокой чистоты (318). Получение важнейших соединений индия (323).	
<b>Химия таллия</b> . . . . .	<b>325</b>
Физические и химические свойства (325). Соединения с кислородом (326). Окись и гидрат окиси таллия (111) (327). Таллаты (328). Соли кислородсодержащих кислот (328). Соли органических кислот (331). Галогениды (331). Цианиды и роданиды (334). Халькогениды (334). Соединения с прочими неметаллами (335). Взаимодействие с металлами (336). Комплексные соединения (336). Органические соединения (337).	
<b>Технология таллия</b> . . . . .	<b>337</b>
Важнейшие области применения (337). Распространение в природе и типы месторождений (339). Распределение таллия при переработке минерального сырья (340). Технология извлечения таллия (343). Цементация и электролиз (351). Получение металлического таллия (356). Экономическое сравнение разных способов (356). Рафинирование таллия и получение металла высокой степени чистоты (357). Получение важнейших соединений таллия (359). Охрана труда (360). Литература (360).	