

ХИМИЯ

И ТЕХНОЛОГИЯ

РЕДКИХ

И РАССЕЯННЫХ

ЭЛЕМЕНТОВ

**ХИМИЯ
И ТЕХНОЛОГИЯ
РЕДКИХ
И РАССЕЯННЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ**

Ч А С Т Ь II

**Под редакцией 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**



923679

Н - наукова

Ц: 0



**МОСКВА
«ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1976**

541

Хими 540
IX46
УДК 546(075)

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

Ирина Владимировна Шахно, Зоя Николаевна Шевцова,
Павел Ильич Федоров, Сергей Сергеевич Коровин

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ
И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Часть II

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

Т-18452 Сдано в набор 12/II-76 г. Подп. к печати 11/X-76 г. Формат 60x90^{1/16}.
Объем 22,5 печ. л. (Усл. печ. л. 22,5). Уч.-изд. 26,18 л. Бум. тип. № 1
Изд. № ХИМ-541. Тираж 7 000 экз. Цена 1 р. 08 к. Зак. 200

План выпуска литературы издательства
«Высшая школа» (вузы и техникумы) на 1976 г. Позиция № 78.
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.

923679

Химия и технология редких и рассеянных элементов,
X 46 ч. II. Под ред. К. А. Большакова. Учеб. пособие для ву-
зов. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., «Высш. школа». 1976.

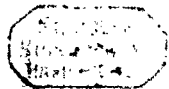
360 с. с ил.

На обороте титула авт.: И. В. Шахно, З. Н. Шевцова, П. И. Федоров,
С. С. Коровин.

Книга представляет собой учебное пособие по специальным курсам для сту-
дентов химико-технологических вузов. Во второй части книги изложены основы
химии и технологии скандия, втррия, лантана, лантаноидов, германия, титана,
циркония, гафния. Наибольшее внимание уделено свойствам соединений элементов,
имеющих значение в технологии. В описании технологии приведены важнейшие об-
ласти применения элементов, исходное сырье и его обогащение, получение соедине-
ний элементов из концентратов и отходов производства, современные методы раз-
деления и очистки элементов.

Пособие составлено по материалам, опубликованным в советской и зарубеж-
ной печати по 1972 г. включительно.

X 20502—380
001(01)—76 78—76



540

© Издательство «Высшая школа», 1976 г.

Скандий был предсказан Д. И. Менделеевым (экабор), открыт в 1879 г. Нильсоном в процессе разделения РЗЭ эрбиевой подгруппы, полученных из скандинавского гадолинита. В природе известен один стабильный изотоп ^{45}Sc . Искусственные радиоактивные его изотопы [1, 2] имеют небольшой период полураспада и являются β^+ - и β^- -излучателями. Скандий первый элемент, у которого достраивается не внешний уровень, а предшествующий внутренний подуровень. Его электронная конфигурация $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$. Это аналог алюминия, но проявляет более основные свойства.

Скандий не столько редкий по распространению (кларк $6 \cdot 10^{-4}\%$), сколько чрезвычайно рассеянный элемент.

ХИМИЯ СКАНДИЯ

Физические и химические свойства. Металлический скандий получают электролизом расплава хлоридов, металлотермическим восстановлением ScF_3 или ScCl_3 . У чистого скандия серебристый блеск, на воздухе он тускнеет, сравнительно мягок (твердость по Бринеллю 143 кг/мм^2), хорошо обрабатывается. Содержание 1—2% примесей делает металл твердым и хрупким. Имеет гексагональную плотноупакованную решетку с параметрами: $a = 3,3090$, $c = 5,2733 \text{ \AA}$; плотность $2,90 \text{ г/см}^3$. При 1450° претерпевает полиморфное превращение. В вакууме (10^{-3} мм рт. ст.) при 1400 — 1450° возгоняется [4]. Это свойство используется при получении металла высокой чистоты. Т. пл. 1539° , т. кип. 2630° . Сечение захвата тепловых нейтронов 13 барн. Атомная магнитная восприимчивость $\chi = 236 \cdot 10^{-6}$ (20°), что свидетельствует о слабых парамагнитных свойствах металла.

Физические и химические свойства сильно зависят от чистоты скандия. Этим объясняется большое расхождение основных физических констант (температура кипения, плавления, плотность и др.) в опубликованных работах. Многие физические свойства его до сих пор недостаточно изучены в связи с большой трудностью получения чистого металла.

У скандия довольно высокая химическая активность. Подобно редкоземельным элементам, он непосредственно взаимодействует с кислородом, серой, углеродом, азотом, галогенами и т. д. На воздухе поверхность металла покрывается защитной пленкой окиси, которая препятствует дальнейшему окислению. С азотом реагирует выше 500° , образуя нитрид скандия ScN . При нагревании реагирует с галогенами, образуя тригалогениды. При сплавлении с серой, селеном, теллуrom, образует соответственно сульфид Sc_2S_3 , селенид Sc_2Se_3 , теллуриды Sc_2Te_3 и ScTe . При нагревании в атмосфере водорода получается дигидрид скандия ScH_2 . Образует также карбиды, бориды, силициды, арсениды. Взаимодействие с различными металлами мало изучено. Сплавы с магнием, алюминием, титаном обладают ценными свойствами, которые используются в промышленности.

При нагревании скандий вытесняет водород из воды, легко растворяется в минеральных кислотах, медленно взаимодействует с концентрированным раствором едкого натра. Основные свойства выражены слабее, чем у редкоземельных элементов. Поскольку радиус иона Sc^{3+} ($\sim 0,7 \text{ \AA}$) меньше, чем радиус иона Y^{3+} ($0,97 \text{ \AA}$) и трехзарядных ионов РЗЭ ($0,85 - 1,68 \text{ \AA}$), постольку в соединениях скандия более ярко выражена тенденция к гидролизу, чем в аналогичных соединениях РЗЭ. Показано [3], что гидроокиси существуют в виде полимерных цепей, длина которых увеличивается с ростом рН: $\left[\text{Sc} \left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{Sc} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \right)_n \right]^{(n+3)+}$. Скандий склонен образовывать двойные и комплексные соединения в большей мере, чем лантаноиды.

Соединения с кислородом. Окись Sc_2O_3 получают, прокаливая гидроокись, карбонат, сульфат, нитрат, оксалат скандия. Это белый, тонкий, тугоплавкий порошок (т. пл. 2470°), плотность $3,864 \text{ г/см}^3$. В воде практически не растворяется, плохо растворяется в холодных разбавленных кислотах и очень хорошо — в концентрированных. Химическая активность повышается от Sc к La ($\text{Sc} - \text{Y} - \text{La}$). Теплота образования соединений с кислородом также повышается от Sc к La (в ккал/г-экв): $68 - \text{Sc}_2\text{O}_3$, $73 - \text{Y}_2\text{O}_3$, $76 - \text{La}_2\text{O}_3$. Окись скандия взаимодействует с окислами щелочных металлов, образуя, например, LiScO_2 (тетрагональная структура, $a = 4,43 \text{ \AA}$, $c = 10,69 \text{ \AA}$), NaScO_2 (гексагонально-ромбоэдрическая структура, $a = 3,167 \text{ \AA}$, $c = 16,09 \text{ \AA}$). С окисью железа, алюминия, циркония, гафния и др. образует соединения, например, ScFeO_3 , ScAlO_3 [6, 25, 26].

Гидроокись скандия — амфотерное соединение. Осаждается в виде белого студенистого осадка действием растворов аммиака или не очень концентрированных растворов NaOH на растворы солей скандия в широком интервале рН. На полноту осаждения не влияет присутствие значительных количеств аммонийных солей в растворе и избыток осадителя [7]; рН начала осаждения $\sim 4,8 - 4,9$ [9]. При осаждении вначале образуются малорастворимые основные соединения, которые при увеличении концентрации ионов OH^- превращаются в $\text{Sc}(\text{OH})_3$. Величина рН образования и состав этих соединений зависят от природы аниона (прочности связи Sc — неорганический лиганд).

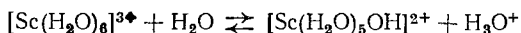
Гидроокись скандия мало растворяется в воде ($5 \cdot 10^{-7}$ моль/л) [9], хорошо — в разбавленных кислотах (образуя соли) и значительно хуже в концентрированных растворах щелочей, образуя скандиат-ионы. В табл. 1 представлена растворимость гидроокиси скандия

Таблица 1

Растворимость гидроокиси скандия в водных растворах MeOH , Me_2CO_3 , MeHCO_3 при 25°

Реагент	Концентрация, моль/л	Содержание $\text{Sc}(\text{OH})_3$ в растворе, г/л	Состав твердой фазы
NaOH	$8,1 \cdot 10^{-2}$ 0,22—0,29	$1,6 \cdot 10^{-2}$ 0,5—3,2	$\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
NH_4OH	$1,4 \cdot 10^{-2}$, $4,2 \cdot 10^{-2}$ $13,7 \cdot 10^{-2}$ —0,36	$5 \cdot 10^{-5}$ $(0,1—0,2) \cdot 10^{-3}$	$\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$4,16 \cdot 10^{-4}$ — $15,5 \cdot 10^{-2}$	0,15—11,23	$\text{NH}_4\text{Sc}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
NH_4HCO_3	$2,02 \cdot 10^{-3}$ — $15,7 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$ —1,15	То же
Na_2CO_3	$6,6 \cdot 10^{-3}$ —1,81	$3 \cdot 10^{-3}$ —1,50	} Основные карбонаты скандия переменного состава
NaHCO_3	$8,8 \cdot 10^{-2}$ —0,92	0,14—16,7	
K_2CO_3	$5,72 \cdot 10^{-2}$ —2,52	0,13—2,9	
Na_2CO_3	$\text{Na}^+:\text{CO}_3^{2-}=1,5\div$	5,32—2,76	
+ $x\text{NaOH}$	$\div 2,5:1$ $\text{Na}^+:\text{CO}_3^{2-}=$ $=3\div 3,5:1$	$(2,2—5,8) \cdot 10^{-3}$	

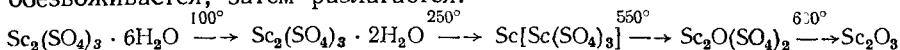
в водных растворах щелочей и карбонатов натрия, калия и аммония [27]. Кислотная диссоциация гидратированного иона скандия:



Гидроокись скандия отличается от других гидроокисей как по кристаллической структуре, так и по некоторым другим свойствам, что может быть использовано для отделения скандия от сопутствующих элементов. Она может осаждаться при более низком pH, нежели гидроокиси РЗЭ (pH 6,3 и более), Zr, Th, Ti и др., гидроокиси которых осаждаются при более низком pH (1,0—3,0). Это существенно облегчает разделение. $\text{Sc}(\text{OH})_3$ имеет структуру гранецентрированной призмы (ГЦП), $a = 7,882$. При нагревании до $200—260^\circ$ разлагается на моногидроокись $\text{ScO}(\text{OH})$, аналогичную $\text{AlO}(\text{OH})$. $\text{ScO}(\text{OH})$ устойчивее, чем $\text{AlO}(\text{OH})$ [40], имеет орторомбическую структуру, $a = 4,01$, $b = 13,01$, $c = 3,24$ [6]; при $310—380^\circ$ превращается в окись скандия Sc_2O_3 . Соединение $\text{ScO}(\text{OH})$ легко растворяется в концентрированном растворе NaOH ; из раствора кристаллизуется $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3].

Соли кислородсодержащих кислот. Сульфат скандия $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ может быть получен упариванием растворов окиси, гидроокиси или карбоната скандия в разбавленной H_2SO_4 (табл. 2).

Образует гидраты с 2, 4, 5 и 6 молекулами воды. При нагревании обезвоживается, затем разлагается:



Т а б л и ц а 2

Растворимость $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ в растворах H_2SO_4 различной концентрации при 25°

Концентрация H_2SO_4 , г/л	Содержание $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ в растворе, вес. %	Формула твердой фазы
0	28,53	$\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
24,5	29,50	То же
49,0	19,87	» »
121,5	8,36	« »
243,3	1,32	$\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

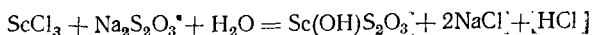
Безводный сульфат скандия — белое гигроскопическое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Может быть получен действием концентрированной H_2SO_4 на окись или гидроокись скандия или обезвоживанием гидрата при 250° (см. реакцию выше). В литературе есть сведения об исследовании систем при 25° [11]:

- 1) $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{Me}_2\text{SO}_4 - \text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me} - \text{Li, Na, K, Rb, Cs, NH}_4$)

Из водных серноокислых растворов выделяются сульфаты скандия: основной $\text{ScOHSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и средний $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В концентрированных растворах H_2SO_4 ($\geq 42\%$ H_2SO_4) средний сульфат обезвоживается, затем образуется сольват $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$. В системах с сульфатами щелочных металлов и аммония выделяются комплексные соединения $\text{Me}[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]$ и $\text{Me}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$. С сульфатами Li и Na образуется по одному соединению $\text{Me}[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. С сульфатами K, Rb, Cs, NH_4 существуют оба типа комплексных соединений. $\text{Me}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$ в воде превращается в $\text{Me}[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]$. Термическая устойчивость комплексных сульфатов скандия понижается с увеличением радиуса Me^+ .

Двойные сульфаты скандия и аммония или натрия хорошо растворяются в воде и концентрированных растворах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{K}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$ практически нерастворим в растворе K_2SO_4 , и его предложено использовать для отделения скандия от элементов иттриевой подгруппы. $\text{K}_3[\text{Y}(\text{SO}_4)_3]$ растворяется значительно лучше (в 30 раз больше), чем $\text{K}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$.

Основной тиосульфат скандия $\text{Sc}(\text{OH})\text{S}_2\text{O}_3$ образуется при действии гипосульфита натрия на растворы хлорида или нитрата скандия:

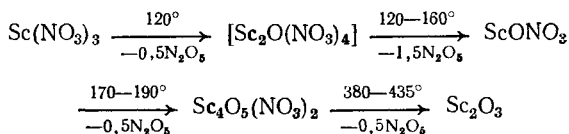


Это желтоватый осадок в виде хорошо фильтруемых кристаллов. Используется для отделения скандия от лантаноидов. При осаждении тиосульфата скандия в кислой среде (рН 2) лантаноиды остаются в растворе.

Нитрат скандия $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получается в виде кристаллогидрата растворением окиси, гидроокиси, карбоната скандия в разбавленной HNO_3 и последующим упариванием растворов. Это гигроскопическая кристаллическая соль, хорошо растворимая в воде, спирте, эфире и других органических растворителях. Синтезировано соединение $\text{ScOH}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В процессе термического разложения получены $\text{Sc}_2\text{O}(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sc}_4\text{O}_5(\text{NO}_3)_2$. При исследовании системы $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 25° обнаружено образование ряда соединений. В зависимости от концентрации HNO_3 из водных растворов выделяются $\text{ScOH}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ [12]. По составу, строению и свойствам нитраты скандия сходны с нитратами индия и тяжелых редкоземельных элементов, но имеют и существенное различие. Растворимость нитрата скандия в воде увеличивается с повышением температуры. Основной и средний нитраты скандия обладают высокой растворимостью. Их растворимость в зависимости от температуры (в вес. % при $t^\circ\text{C}$):

$t, ^\circ\text{C}$	0	25	50	70	90
$\text{ScOH}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	14,96	16,40	10,05	19,10	20,80
$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16,83	18,62	20,19	∞	∞

Нитраты скандия отличаются невысокой термической устойчивостью:

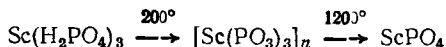


$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуются в моноклинной сингонии, $\text{ScOH}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — в триклинной [12]. Нитраты скандия можно использовать для его экстрагирования органическими растворителями.

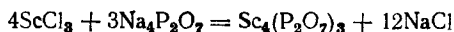
Карбонат скандия. Для скандия характерно образование основных карбонатов переменного состава: $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Sc}(\text{OH})_m]_2(\text{CO}_3)_{3-m} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Они нестойки, легко разлагаются при нагревании. Образуются в виде объемистого белого осадка при действии карбонатов аммония или щелочных металлов на растворы солей скандия. Растворяются в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и Na_2CO_3 , образуя комплексные соединения $\text{Me}[\text{Sc}(\text{CO}_3)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, мало растворимы в воде и слабокислых растворах; могут быть использованы для отделения скандия от других элементов.

Устойчивость однотипных комплексных карбонатов скандия увеличивается в ряду $\text{NH}_4 < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$. В воде карбонатные комплексы гидролизуются, степень гидролиза понижается в той же последовательности. Растворяются в кислотах и в концентрированных растворах карбонатов аммония и натрия. Осаждение двойного карбоната натрия используется для отделения скандия от тория, который остается в виде растворимого комплекса в растворе.

Фосфаты скандия. Ортофосфат скандия $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образуется действием на водный раствор солей скандия фосфорной кислотой. Аналогичен фосфатам иттрия, РЗЭ, Ga, In и других металлов. В отличие от РЗЭ фосфат скандия выделяется из раствора только в виде дигидрата — устойчивого кристаллического соединения, существующего в природных условиях. Обладает низкой растворимостью. Для скандия характерно образование кислого фосфата $\text{Sc}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, неустойчивого при нагревании:



Пирофосфат скандия $\text{Sc}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ образуется действием пирофосфата натрия на растворы солей скандия:



Отличается от аналогичных соединений других элементов своей малой растворимостью даже в минеральных кислотах, что может быть использовано для отделения его от сопутствующих элементов (табл. 3).

Таблица 3

Растворимость пирофосфатов

Элемент	HCl	CH_3COOH	Нейтральная среда	NH_4HCO_3	$\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_3$	Тартрат	Оксалат	$\text{N}(\text{CH}_3\text{COONH}_4)_3$	NaF	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
Sc	—	—	—	—	(+)	—	—	—	+	(+)
Al	+	—	—	+	+	+	+	+	+	+
Y	+	—	—	—	+	+	+	+	+	+
Th	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+
Zr	—	—	—	—	+	+	—	—	+	+
Ti	(+)	—	—	+	$+(\text{H}_2\text{O}_2)$	—	+	+	+	+

Обозначения: + растворим; — нерастворим; (+) малорастворим.

Пирофосфат натрия осаждает из раствора солей скандия также трудно растворимый осадок $\text{NaScP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который можно рассматривать как скандиевую соль скандий-пирофосфорной кислоты. Аналогичные соединения известны для редкоземельных элементов.

Фитат скандия $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6[\text{P}_2\text{O}_7]_3 [\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]_6$ можно рассматривать как основную соль $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_6[\text{P}_2\text{O}_7]_3 [\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]_6$. Устойчив по отношению к едкому натру, в то время как фитаты тяжелых металлов растворяются в его растворах. Фосфорсодержащие кислородные соединения скандия представляют интерес, так как разнообразные фосфорсодержащие экстрагенты находят практическое применение в технологии разделения скандия и РЗЭ (см. гл. II).

Хроматы скандия. $\text{Sc}_2(\text{CrO}_4)_3$ получен действием хромовой кислоты на растворы солей скандия. Кристаллизуется с различным числом молекул воды — $\text{Sc}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1, 3, 6$. Получен основной хромат $\text{ScOHCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Хроматы скандия способны, подобно

хроматам РЗЭ, образовывать двойные соединения типа $\text{MeSc}(\text{CrO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me} = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ [29].

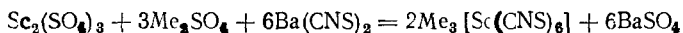
Молибдаты скандия $\text{Sc}_3(\text{MoO}_4)_3$ получают, сливая вместе растворы ScCl_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в диапазоне pH 2,5—6 или спекая окислы Sc_2O_3 и MoO_3 . Это — белое безводное, термически устойчивое, кристаллическое вещество. До 1300° не претерпевает никаких превращений. Плавится при $1900 \pm 50^\circ$ без разложения. Плотность воздушно-сухой соли $2,93 \text{ г/см}^3$, прокаленной соли $3,09 \text{ г/см}^3$ [13, 14]. Образуется двойные молибдаты $\text{MeSc}(\text{MoO}_4)_2$, где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$, температура плавления которых $820, 940$ и 1100° соответственно.

Вольфраматы скандия $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ получается, подобно молибдатускандия, взаимодействием соли скандия с раствором паравольфрамата аммония; выпадает в интервале pH 3,5—5,0. Рентгеноаморфное белое вещество. В интервале температур $60 - 300^\circ$ обезвоживается. Вода отщепляется в две стадии. При $50-150^\circ$ удаляются $7\text{H}_2\text{O}$, при 300° — остальные $3\text{H}_2\text{O}$. Плавится при $1620 \pm 50^\circ$ без разложения. Пл. $3,48 \text{ г/см}^3$. Безводная соль получается спеканием соответствующих окислов при 1000° . Плотность $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ $4,49$ [13, 14]. Образуется двойные вольфраматы $\text{MeSc}(\text{WO}_4)_2$, где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ (т. пл. $990, 860, 1170^\circ$ соответственно).

Свойства $\text{Sc}_2[\text{SO}_4]_3, (\text{CrO}_4)_3, (\text{MoO}_4)_3, (\text{WO}_4)_3$ и основных соединений скандия изменяются в зависимости от природы анионов. Так, растворимость в воде и склонность к гидролизу соединений скандия уменьшается по ряду $\text{CrO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{MoO}_4^{2-} > \text{WO}_4^{2-}$. Термическая устойчивость этих соединений увеличивается в обратной последовательности. В этой же последовательности увеличивается и прочность связи Sc^{3+} — лиганд.

Свойства $\text{MeSc}(\text{SO}_4)_2, (\text{CrO}_4)_2, (\text{MoO}_4)_2, (\text{WO}_4)_2$ изменяются в зависимости от природы не только аниона, но и однозарядного катиона. Устойчивость этих соединений увеличивается в рядах от Li к Cs и $\text{CrO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{MoO}_4^{2-} \approx \text{WO}_4^{2-}$.

Роданиды скандия. Роданид $\text{Sc}(\text{CNS})_3$ получается взаимодействием сульфата скандия с роданидом бария. Известно также соединение $\text{HSc}(\text{CNS})_4$. То и другое вещество используется для отделения скандия при экстракционном способе. $\text{Sc}(\text{CNS})_3$ с роданидами щелочных металлов образует ряд комплексных соединений [28]. Их получают взаимодействием раствора $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ и Me_2SO_4 (где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) с раствором $\text{Ba}(\text{CNS})_2$ в соотношении $\text{Sc}^{3+} : \text{Me}^+ : \text{CNS}^- = 1 : 3 : 6$

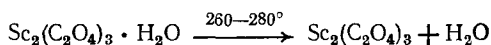


$\text{Me}_3[\text{Sc}(\text{CNS})_6]$ — гигроскопичные соединения; связь скандия с группой CNS^- осуществляется через атом N. Растворимость их уменьшается с увеличением радиуса катиона внешней сферы, что видно из следующего: при 20° растворимость составляет $78,05\% \text{ Li}_3[\text{Sc}(\text{NCS})_6] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $75,71\% \text{ Na}_3[\text{Sc}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $73,00\% \text{ K}_3[\text{Sc}(\text{NCS})_6]$, $71,82\% \text{ Rb}_3[\text{Sc}(\text{NCS})_6]$, $70,48\% \text{ Cs}_3[\text{Sc}(\text{NCS})_6]$. Термическая устойчивость возрастает по ряду катионов $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$. Полное обезвоживание соединения лития протекает одновременно с разложением. Для

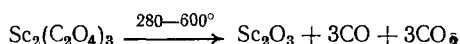
соединений Na, K, NH₄ характерно образование безводных гексароданоскандиатов [16].

Соли органических кислот. Скандий, как и РЗЭ, образует соединения с органическими кислотами (щавелевой, уксусной, винной, лимонной и др.). Эти соединения приобрели большое значение в технологии Sc, Y и РЗЭ. Карбоновые и оксикарбоновые кислоты были первыми комплексообразователями, применяемыми для разделения Sc, Y, РЗЭ. В последнее время применяются полиуксусные кислоты: нитрилтриуксусная, этилендиаминтетрауксусная и др. Более подробно см. гл. II.

Оксалат скандия Sc₂(C₂O₄)₃ образует кристаллогидраты с 3, 4, 5, 6 и 18 молекулами воды. Наиболее устойчив в обычных условиях гексагидрат Sc₂(C₂O₄)₃·6H₂O, который получают в виде тонкого порошка действием избытка разбавленного раствора щавелевой кислоты на раствор соли скандия. Безводный оксалат скандия — кристаллическое гигроскопическое соединение, получаемое дегидратацией кристаллогидратов:



При дальнейшем нагревании идет разложение:



Безводный оксалат скандия и кристаллогидраты растворяются в воде: 60 мг/л в пересчете на Sc₂O₃ при 25°. Растворимость значительно возрастает в присутствии минеральных кислот, оксалата аммония и аммиака, что резко отличает оксалат скандия от оксалатов РЗЭ (табл. 4). Оксалат скандия образует двойные соединения с оксалатами

Таблица 4

Растворимость оксалата скандия

Растворитель	Концентрация кислоты, %	Температура, °С	В расчете на Sc ₂ O ₃ , г/л
Вода	—	25	0,060
HCl	1	25	0,413
	10	25	7,54
	20	25	13,87
	15	60	21,60
HNO ₃	10	25	8,17
	20	25	17,36
	10	50	32,8
H ₂ SO ₄	5	25	0,861
	15	25	9,73
	5	50	7,05

аммония, натрия и калия Me₃[Sc(C₂O₄)₃]·5H₂O. Эти соединения растворяются в воде, неустойчивы и легко гидролизуются. Некоторые из

них могут быть использованы в аналитических целях и для препаративного получения чистых соединений скандия.

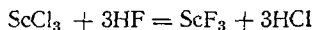
Фталат скандия $\text{Sc}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получается взаимодействием фталата аммония с нитратом скандия в растворе. Не растворяется в воде, в избытке фталата аммония, но растворяется в избытке нитрата аммония.

Тартраты скандия. Известны средний и кислый тартраты скандия. Средний тартрат $\text{Sc}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получается взаимодействием соли скандия с тартратом аммония или винной кислотой. Это аморфный осадок, переходящий при нагревании в кристаллический. Кислый тартрат $\text{ScH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получается взаимодействием нитрата скандия с избытком винной кислоты при упаривании. Тартраты скандия трудно растворимы в воде, легко растворимы в минеральных кислотах, щелочах и растворах тартратов щелочных металлов и аммония. Скандий образует плохо растворимые двойные аммонийные тартраты $\text{NH}_4\text{CO}_2(\text{C}(\text{OH})_2\text{CO}_2\text{Sc}(\text{OH})_2) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые используются при отделении скандия от соединений Al, Fe^{3+} , Ti, Zr, Hf и PЗ элементов цериевой подгруппы [9, 13].

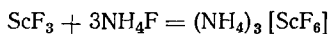
Ацетилацетонат скандия $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$. Это вещество получается добавлением ацетилацетона в спиртовом растворе к водному раствору соли скандия с дальнейшей нейтрализацией гидроокисью аммония. Ацетилацетонат скандия имеет решетку с орторомбической структурой. Это весьма устойчивое кристаллическое соединение, плавится при $187-187,5^\circ$ без разложения. Чрезвычайно мало растворим в воде, хорошо растворим в спиртах, эфире, ацетоне, хлороформе, бензоле. По термическим свойствам заметно отличается от аналогичных соединений Zr, Hf, Th, U; используется для их отделения. Возгоняется при $\sim 200^\circ$ (ацетилацетонаты лантаноидов в аналогичных условиях разлагаются).

Соединения с галогенами. Скандий непосредственно взаимодействует со всеми галогенами. Однако его галогениды обычно получают косвенным путем, за исключением фторида. Галогениды выделяются из раствора в виде кристаллогидратов.

Фторид скандия ScF_3 можно получить, нагревая Sc_2O_3 с плавиковой кислотой или действуя фтористым водородом на растворы солей скандия:



ScF_3 — белое кристаллическое вещество, тугоплавкое и высококипящее. Растворяется в плавиковой кислоте, растворах фторидов калия, натрия и аммония, образуя комплексную кислоту $\text{H}_3[\text{ScF}_6]$ или соли $\text{Me}[\text{ScF}_4]$, $\text{Me}_2[\text{ScF}_5]$, $\text{Me}_3[\text{ScF}_6]$. Реакция



используется для отделения Sc от PЗЭ, так как имеется различие в растворимости фторидов PЗЭ и скандия в растворе NH_4F . Растворимость ScF_3 в воде и минеральных кислотах меньше, нежели фторидов

РЗЭ. Это свойство используется также для отделения скандия от РЗЭ и Y.

Хлорид скандия ScCl_3 — белое кристаллическое вещество. Гигроскопичен, на воздухе расплывается. Может быть получен нагреванием Sc_2O_3 с углем в токе хлора. При нагревании на воздухе превращается в оксихлорид ScOCl , плохо растворимый в воде, кислотах и щелочах.

При $800\text{--}850^\circ$ ScCl_3 возгоняется. Растворяется в воде, спирте и растворах HCl (табл. 5), что используется для отделения Sc от Al, Y, Ln.

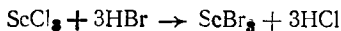
Таблица 5

Растворимость хлоридов в 100 мл насыщенного хлористым водородом раствора при 0° и 1 атм [9]

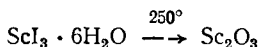
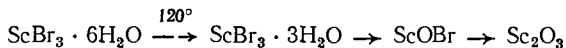
Элемент	Растворимость, г/100 мл	
	в водном растворе HCl	в эфирно-водном растворе HCl
Al	0,0015 (Al_2O_3)	0,0003 (Al_2O_3)
Sc	$>1,5$ (Sc_2O_3)	>4 (Sc_2O_3)
Y	0,024 (Y_2O_3)	0,0015 (Y_2O_3)

Солянокислые растворы ScCl_3 используются при экстрагировании различными органическими растворителями. Безводный ScCl_3 склонен к образованию двойных солей с хлоридами щелочных металлов. Известны соли Me_3ScCl_6 (где Me — K, Na, Rb, Cs). Высокая летучесть ScCl_3 может быть использована в процессе фракционированной сублимации для отделения скандия от большинства сопутствующих ему элементов (лантаноидов, Be, Ti, Fe, Zr, Hf и др.). Хлорид скандия образует несколько кристаллогидратов, из которых наиболее устойчивы $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ScCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Гексагидрат хлорида скандия обычно кристаллизуется из солянокислых растворов. Выше 100° разлагается до окиси.

Бромид и иодид скандия ScBr_3 , ScI_3 — твердые кристаллические вещества, очень гигроскопичные. Возгоняются соответственно при 929 и 909° . Безводные соли получают действием брома (иода) на скандий или галогеноводородов на ScCl_3 при нагревании:



Безводные ScBr_3 и ScI_3 растворяются в воде и спирте. Из водных растворов кристаллизуются в виде гексагидратов $\text{ScBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ScI}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При нагревании гексагидраты разлагаются до окиси [5, 18]:

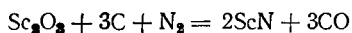


Галогениды скандия плавятся под давлением и сублимируются соответственно при: ScF_3 — 1515° (т. сублим. не определена); ScCl_3 — 960 и 927° ; ScBr_3 — 960 и 929° ; ScI_3 — 945 и 909° [7, 17].

Соединения с другими неметаллами. Сульфид скандия Sc_2S_3 может быть получен сплавлением элементов, прокаливанием Sc_2O_3 в токе H_2S , обработкой безводных сульфатов или ScCl_3 сероводородом при повышенной температуре. Sc_2S_3 — желтое кристаллическое вещество; пл. $2, 80$, т. пл. 1700° . До 100° устойчив на воздухе. При высокой температуре образуются Sc_2O_3 , $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ и SO_2 [19, 6]. Горячей водой и кислотами разлагается, выделяя H_2S .

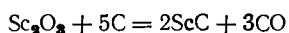
Селенид скандия Sc_2Se_3 , теллуриды Sc_2Te_3 и ScTe образуются при сплавлении скандия с селеном, теллуrom. Это тугоплавкие кристаллические вещества: Sc_2Se_3 — красновато-фиолетовый, пл. $5,26$; Sc_2Te_3 — черный, пл. 4.55 . Нерастворимы в воде, при действии минеральных кислот разлагаются, выделяя селеноводород [20].

Нитрид скандия ScN . Взаимодействие скандия с азотом начинается при 500° , проходит быстро при 900° . Нитрид скандия, содержащий до $1,2\%$ примеси ScC в виде твердого раствора, получается при восстановлении Sc_2O_3 углем в токе азота при 1900 — 2000° :



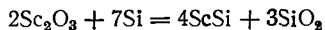
Нитрид скандия — твердое темно-синее вещество, имеет кубическую гранецентрированную решетку, пл. $4,2$; т. пл. 2550° . Устойчив на воздухе до 600° ; при дальнейшем нагревании быстро окисляется. Устойчив в холодной и горячей воде. Разлагается раствором NaOH и кислотами: медленно — серной, быстро и полностью — соляной и азотной [21, 22].

Карбид скандия. Данные о нем противоречивы [5, 22]. Установлено существование карбида скандия кубической системы, близкого по составу к ScC ; пл. $3,60$. Получается восстановлением Sc_2O_3 углем при 2000° или синтезом из элементов:



Темно-серое с металлическим блеском вещество. Склонен присоединять кислород, образуя оксикарбиды примерного состава $\text{Sc}_2\text{C}_2\text{O}$. Растворяет углерод; образует твердые растворы с карбидами других металлов. Так, в [22] описано получение сплавов на основе TiC-ScC . Сплавы на основе TiC отличаются высокой микротвердостью (5400 кг/мм²), значительно превышающей микротвердость карбида титана (3000 кг/мм²). Такое резкое возрастание твердости фазы на основе TiC — следствие высокой незаполненности d -электронной оболочки скандия, являющегося наиболее акцепторноспособным среди переходных металлов. Эти сплавы характеризуются также высокими температурами плавления.

Силицид скандия ScSi получен при взаимодействии окиси скандия с кремнием в вакууме в интервале температур от 1000° до 1900° :



Получить ScSi_2 не удалось.

Гидрид скандия ScH_3 получается при нагревании металла в атмосфере водорода. Это твердое кристаллическое вещество, обладающее при повышенной температуре заметным давлением пара. При 300, 500, 600, 900° давление его паров равно соответственно 6,80; 20,80; 55,10; 262,20 мм рт. ст. [24].

Комплексные соединения скандия см. гл. II.

ЛИТЕРАТУРА

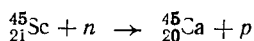
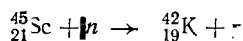
1. Г. Сиборг, И. Перлман. Таблицы изотопов. ИЛ, 1956.
2. А. Н. Несмеянов, А. В. Лапицкий, Н. П. Руденко. Получение радиоактивных изотопов. Госхимиздат, 1954.
3. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. «Мир», 1968.
4. R. C. Viskery. Chemistry of Lantanous. London, 1953.
5. Б. И. Коган, В. А. Названова. Скандий. АН СССР, 1963.
6. Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов. Под ред. Лероя Айринга. «Металлургия», 1970, с. 197.
7. В. М. Шацкий, Л. Н. Комиссарова, В. И. Спицын. ЖНХ, 7, 2294 (1962).
8. R. C. Viskery. J. Chem. Soc., 251 (1955).
9. Скандий. Сборник переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, ИЛ. 1958, с. 5—17.
10. И. В. Архангельский, Л. Н. Комиссарова и др. ЖНХ 12, 1756 (1967).
11. Л. Н. Комиссарова и др. ЖНХ, 15, 978, 1507 (1970).
12. Л. Н. Комиссарова, Г. Я. Пушкина, ЖНХ, 12, 1365 (1967); 12, 2852 (1967).
13. Н. П. Аношина и др. ЖНХ, 14, 3199 (1969).
14. В. К. Трунов и др. ЖНХ, 12, 2856 (1967).
15. Т. М. Сас и др. ЖНХ, 12, 2072 (1967).
16. В. Т. Гулия и др. ЖНХ, 15, 966 (1970).
17. Краткая химическая энциклопедия т. 4, 1963, с. 894.
18. F. Petru, F. Kutek. Collect. Czechoslov. Chem. Commun., 25, 1143 (1960).
19. В. В. Серебренников. Химия редкоземельных элементов, т. 1. Томск, 1959.
20. В. В. Серебренников и Л. А. Алексеенко. Курс химии редкоземельных элементов. Томск, 1963.
21. Г. В. Самсонов и др. ЖПХ, 36, 2108 (1963).
22. Г. В. Самсонов и др. Редкоземельные элементы. АН СССР, 1963, с. 8, 22.
23. Г. В. Самсонов и др. ДАН, СССР, 144, 1062 (1962).
24. J. C. Mc. Guire, Ch. P. Kempton. J. Chem. Phys. 33, 1584 (1960).
25. Л. Н. Комиссарова и др. ДАН СССР, 181, 881 (1968).
26. Б. И. Покровский и др. ДАН СССР, 190, 1117 (1970).
27. Л. Н. Комиссарова и др. ЖНХ, 16, 7, 1985 (1971).
28. Л. Н. Комиссарова и др. ЖНХ, 16, 8, 2091 (1971).
29. В. Н. Иванов-Эмин и др. ЖНХ, 5, 1168 (1969).

ТЕХНОЛОГИЯ СКАНДИЯ

Важнейшие области применения. До настоящего времени известны очень немногие области применения скандия и его соединений. Большинство областей применения, известных из литературы, относятся к возможным и пока не реализованным. Объясняется это рядом при-

чин. Вот некоторые из них: недостаточная изученность свойств соединений скандия и самого металла из-за того, что выделить их в чистом виде весьма сложно; высокая стоимость в силу малых масштабов производства.

В настоящее время скандий используется в двух различных областях техники — в производстве ферритов и как «меченый атом» в различных исследованиях. Применение скандия в качестве добавок к ферритам на основе окислов марганца, магния и железа, широко используемых в вычислительной технике, чрезвычайно перспективно [1]. Заслуживает внимания применение радиоактивного изотопа ^{46}Sc в качестве «метки», позволяющей с большой точностью производить контроль в ряде химических, металлургических, океанографических и других процессах и исследованиях [2]. За рубежом с помощью ^{46}Sc лечат раковые опухоли [3]. Скандий и его соединения применяют также для получения некоторых практически важных искусственных радиоактивных изотопов калия, кальция и титана [3]:



В последние годы резко увеличилось исследование по изысканию областей применения скандия и его соединений, возможностей их использования в различных, в том числе и новейших, областях техники. Обращено внимание на скандий как на возможный конструкционный материал для ракетно- и самолетостроения, авиационной, производств снарядов и т. д., поскольку скандий, обладая в 2,5 раза более высокой температурой плавления, чем алюминий, имеет почти ту же плотность ($2,7 \text{ г/см}^3$ у Al, $3,0 \text{ г/см}^3$ у Sc). Особый интерес в этом отношении представляют сплавы Sc-Mg и Sc-Ti [3].

Исследовательские работы с введением скандия в сплавы, чугуны и стали показали существенное улучшение их свойств, в частности, жаропрочности и твердости. Установлено, что скандий — хороший модификатор железа и алюминия [4]. Практическое применение в металлургии может получить и карбид скандия, резко повышающий твердость карбидов титана [5]. Скандий рассматривается также как материал, который можно использовать в качестве добавок в квантовомеханических усилителях — лазерах. Проводятся работы по изысканию возможностей применения соединений скандия в полупроводниковой технике, радиотехнике, электронике и светотехнике (в качестве активаторов фосфоров), а также в стекольной промышленности для создания новых видов оптических стекол [6]. Известны исследования о возможности применения скандия в ядерной технике для термоионных преобразователей, высокотемпературных нейтронных замедлителей, конструкционных материалов, специальных огнеупорных материалов и т. д. Возможно использование его в качестве активатора в портативных источниках жесткой радиации [7].

Имеются сообщения о применении скандия в качестве добавки к медному катализатору в производстве хлора из HCl [2], а также о применении его в качестве катализатора при дегидрогенизации и де-

гидратации [8]. Во многих странах проводятся обширные исследования не только по выявлению новых областей применения скандия, но и по привлечению новых сырьевых источников, по разработке способов получения чистых соединений скандия, что, безусловно, оказывает и будет оказывать в дальнейшем влияние на масштабы производства и понижение цен на скандиевые соединения.

Интересно, что до 1959 г. окись скандия продавалась граммами и цены на нее не публиковались. В настоящее время окись скандия продается по цене 1000—1500 долларов за фунт. Опубликованы цены и на металлический скандий. В зависимости от чистоты в 1969 г. фунт скандия стоил 2000—6800 долларов [9]. До последнего времени скандий остается одним из самых дорогих металлов. Вместе с тем следует ожидать, что цены на него должны резко понизиться в связи с попутным извлечением его из шлаков уранового производства [10].

Минералы, руды и месторождения скандия. Скандий — типичный рассеянный литофильный элемент. Содержание его в земной коре $6 \cdot 10^{-4}\%$ (по данным А. П. Виноградова). Несмотря на то что скандий более широко распространен в природе, чем Sb, Bi, Ag и Au, значительных концентраций он не образует. Основная его масса, рассеяна в изверженных горных породах; содержание Sc_2O_3 в них 0,0002—0,0003% [11].

Собственные минералы скандия — тортвейтит, стереттит и их разновидности (бефаномит и кольбекит соответственно) — большая редкость, найдены лишь в нескольких местах земного шара в ограниченном количестве. Намного более распространены минералы, в которых скандий присутствует в виде изоморфной примеси. Известно более 100 минералов такого типа, содержащих 0,005—0,3% Sc_2O_3 [12]. Это галогениды, окислы, вольфраматы и молибдаты, карбонаты, фосфаты, силикаты. Больше всего минералов принадлежит к окислам и силикатам. Для подавляющего количества скандийсодержащих минералов характерно присутствие ионов Ln^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} и Zr^{4+} . Большинство этих ионов имеет близкий радиус при одинаковом координационном числе (шесть), близкие значения ряда констант, в том числе электроотрицательность [12]. В этой связи становится понятным замещение скандием в природных условиях указанных элементов и наличие не только изовалентного, но и гетеровалентного изоморфизма (табл. 6) [12].

Скандий широко распространен в магнезиально-железистых минералах (пироксены, роговые обманки, слюды, гранаты) в крайне рассеянном состоянии. Большая степень рассеяния скандия в них становится понятной, если учесть резкую разницу в распространенности Fe^{2+} и Mg по сравнению со Sc (содержание Fe^{2+} в 7000 раз, Mg в 4000 раз больше). В редких случаях при отсутствии Mg и при незначительных количествах Fe^{2+} образуется собственно скандиевый минерал тортвейтит. В гранитных пегматитах скандий накапливается вместе с редкоземельными элементами иттриевой подгруппы, входя в состав титано-тантало-ниобатов (эвксенит, самарскит, хлопинит и др.) и силикатов (иттриалит, гадолинит) РЗЭ. В пневматолито-гидротермальных процессах, связанных с гранитными магмами, Sc концентрируется

Основные кристаллохимические константы скандия и близких к нему элементов [12]

Элемент	Атомный вес	Заряд иона	Радиус иона, Å	Координационное число	Ионный потенциал, В	Потенциал ионизации, В	Электроотрицательность, ккал/г-атом	Коэффициент ионного замещения	Коэффициент энергии решетки
Mg	24,32	2+	0,74	6	2,70	14,97	174	0,14	590
Al	26,98	3+	0,57	6	5,26	28,31	220	0,23	1280
Ca	40,08	2+	1,04	6	1,92	11,82	137	0,09	477
Sc	44,96	3+	0,83	6	3,61	24,64	200	0,20	1075
Mn	54,94	2+	0,91	6	2,20	15,70	170	0,13	560
Fe	55,85	2+	0,80	6	2,50	16,24	185	0,14	580
Y	88,92	3+	0,97	6	3,10	20,60	160	0,14	967
Zr	91,22	4+	0,82	6	4,87	33,83	200	0,20	1980
La	138,92	3+	1,04	6	2,88	19,2	147	0,12	900
Nb58-71	140,13—174,99	3+	1,02—0,80	6	2,94—3,75	19,7	—	—	922—1002
Hf	178,50	4+	0,82	6	4,87	31,0	(185)	0,27	1945
Th	232,06	4+	0,95	6	4,21	29,2	170	0,16	1750
U	238,07	4+	0,89	6	4,50	—	190	0,19	1800

вместе с Be, W, Mo и Sn, входя в минералы вольфрамит, касситерит, ферримусковит, циннвальдит, берилл, давидит. Обнаружено также присутствие скандия во многих осадочных породах, морской воде, воде минеральных источников, в углях, сланцах, глинах и костных остатках рыб [13].

Собственно скандиевых минералов известно лишь два: тортвейтит $Sc_2[Si_2O_7]$ и стереттит $ScPO_4 \cdot 2H_2O$. Тортвейтит — диортосиликат скандия, содержащий 41—42% Sc_2O_3 . Скандий в нем обычно замещается иттрием и РЗЭ иттриевой подгруппы, а также Zr, Hf и Th. Разновидность с повышенным содержанием циркония носит название бефаномит. Оба минерала весьма редки и найдены в виде отдельных скоплений в Норвегии, на о. Мадагаскар, на Урале и в Восточной Сибири [3]. Стереттит содержит до 39,22% Sc_2O_3 ; его разновидность — кольбекит $(Sc, Be, Ca)(SiO_4, PO_4) \cdot 2H_2O$. Оба минерала еще более редки, чем тортвейтит. Отдельные находки их обнаружены в США, ГДР, Бельгии [3].

Известные месторождения указанных собственных минералов скандия очень небольшие по масштабам и вряд ли могут решать проблему скандиевого сырья [12].

Промышленное значение имеет лишь комплексное сырье, из которого скандий может извлекаться попутно. К таким сырьевым источникам в первую очередь относятся урановые руды, содержащие торий, РЗЭ и скандий (в среднем 0,001%). При современных размерах добычи руды потенциальное извлечение Sc_2O_3 может составить 500 т в год [3]. В качестве второго источника следует назвать касситериты и вольфрамиты. Окиси скандия в них хотя и сотые (редко десятые) доли процен-

та, но при добыче 200 000 т концентратов в год (без СССР) можно получить до 20 т Sc_2O_3 [3]. Огромные масштабы некоторых железорудных магматических месторождений при довольно стабильном содержании Sc (0,01—0,02% Sc_2O_3) позволяет считать их одним из перспективных источников для получения скандия [12]. При ежегодной переработке 2 млн. т ильменита (без СССР) при условном содержании в нем 0,001% Sc_2O_3 потенциальное извлечение окиси скандия составляет ~20 т [2].

Сырьевыми источниками получения скандия можно также считать минералы РЗЭ иттриевой подгруппы (эвксенит, хлопинит и др.), содержащие в некоторых случаях десятые доли процента Sc_2O_3 , а также бериллы и цирконы [10]. По данным ряда авторов, цирконы и другие циркониевые минералы содержат заметное количество скандия (иногда 0,001—0,08%). Учитывая растущие масштабы переработки циркониевых концентратов (только в США в 1966 г. переработано более 50 тыс. т), можно отнести их к существенным сырьевым источникам скандия [2]. Крупным сырьевым источником скандия могут оказаться бокситы, содержащие в некоторых случаях 0,001—0,01% Sc_2O_3 . Переработка ~30 млн. т бокситов может дать 150—600 т скандия [3]. Потенциальным источником скандия считают угли, в золе которых содержится чаще 0,001%, а подчас 0,01% Sc [2]. Представляют интерес также некоторые слюды, часто обогащенные скандием. Встречаются мусковиты, содержащие до 0,2—0,4% Sc_2O_3 [13].

Методы отделения и очистки скандия от примесей. Получение чистых соединений скандия — весьма сложная задача. Это связано с тем, что скандий практически не имеет собственных руд и извлекается из комплексного сырья, содержащего много сопутствующих элементов в количествах, значительно превосходящих его содержание. Особенно большие трудности возникают при отделении от скандия РЗЭ иттриевой подгруппы, алюминия, железа, циркония, гафния и тория. Это связано с близостью ионных радиусов и ряда других свойств (см. табл. 6).

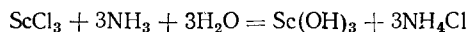
Содержание скандия в продуктах, получаемых при переработке комплексных руд, как правило, не превышает сотых, реже десятых долей процента. Поэтому в большинстве случаев вначале из исходного сырья получают богатые скандиевые концентраты, а из них уже затем выделяют чистые соединения. Для отделения скандия от примесей предложено много методов, использующих некоторую, хотя бы небольшую разницу в свойствах соответствующих соединений.

До настоящего времени большинство предложенных методов было реализовано в лабораторных масштабах, поэтому часто их даже трудно отделить от аналитических. Основные методы отделения скандия от примесей: 1) осаждение, 2) конденсация и сублимация; 3) ионный обмен; 4) экстракция. Отметим, однако, что ни один из перечисленных методов не является строго специфичным для скандия; получить его соединения высокой степени чистоты можно, лишь комбинируя и сочетая ряд методов.

Методы осаждения. Эти методы целесообразно применять для концентрирования скандия, так как они просты и дают воз-

возможность количественно выделить скандий из раствора. Вместе с тем они в большинстве случаев оказываются непригодными для получения особо чистых соединений.

Осаждение гидроокиси. Для концентрирования и отделения скандия от щелочных и щелочноземельных металлов осаждают гидроокись:



Для отделения скандия от кальция и магния можно использовать не только различие в pH осаждения их гидроокисей (табл. 7) [13], но и выщелачивание гидроокисей 20%-ным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, что дает возможность извлекать в раствор и эффективно отделять Sc как от больших, так и от малых количеств примеси Ca и Mg [6].

Таблица 7

pH осаждения некоторых гидроокисей [14]

Гидроокись	pH	Гидроокись	pH	Гидроокись	pH
$\text{Sc}(\text{OH})_3$	4,9—5,5	$\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1,9—2,6	$\text{Al}(\text{OH})_3^*$	3,6—5,1
$\text{Ln}(\text{OH})_3$	6,3 и более	$\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,7	$\text{Fe}(\text{OH})_3^*$	1,6—3,5
$\text{Ce}(\text{OH})_4$	1,2	$\text{Th}(\text{OH})_4$	3,0 и более	$\text{Fe}(\text{OH})_2^*$	6,6—9,3
$\text{Ce}(\text{OH})_3$	7,4	$\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	В сильно-кислой среде	$\text{Mg}(\text{OH})_2^*$	8,3—11,3

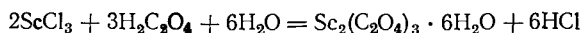
* По данным [15].

Из данных, приведенных в таблице, следует, что принципиально возможно, используя разницу pH осаждения гидроокисей, в некоторой степени очистить Sc от Zr, Ti, Th и Ce^{4+} (они выделяются при более низких значениях pH) и от ряда РЗЭ иттриевой подгруппы, Ce^{3+} , Fe^{2+} , осаждающихся в виде гидроокисей при более высоких значениях pH, чем гидроокись скандия [14]. Практически использовать этот метод для отделения РЗЭ можно лишь при очень строгом регулировании pH и из сильно разбавленных растворов [2, стр. 97, 98]. Метод не дает возможности отделить Fe^{3+} , в присутствии которого гидроокись скандия осаждается при более низком pH, чем из чистых растворов [2, стр. 79], и от Al, имеющего близкий pH осаждения. Для отделения от Al предложено использовать способность $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяться в избытке щелочи с образованием алюмината $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. Установлено, что растворимость $\text{Sc}(\text{OH})_3$ в растворах NaOH при низкой концентрации щелочи незначительна — не превышает 1,12 мг/100 г раствора в расчете на Sc_2O_3 . При увеличении концентрации NaOH до 20% растворимость $\text{Sc}(\text{OH})_3$ возрастает до 7,5 мг/100 г раствора. Максимальная растворимость $\text{Sc}(\text{OH})_3$ наблюдается в 26 и 32,5%-ных растворах NaOH. В первом случае она равна 132,2 мг, во втором 150,4 мг на 100 г раствора в расчете на Sc_2O_3 . Исходя из этого при отделении от алюминия рекомендуется применять раствор щелочи конечной кон-

центрации не более 5% [16]. Большое преимущество метода фракционного осаждения гидроксидов — его простота, существенный недостаток — плохая фильтруемость осадков.

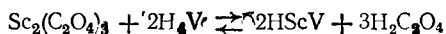
Осаждение двойных тартратов. Очищать скандий от многих примесей (Fe, Ti, Zr, Hf, Al, Th, РЗЭ цериевой подгруппы) можно, осаждая плохо растворимый двойной тартрат скандия и аммония, приближенная формула которого $(\text{NH}_4\text{CO}_2(\text{C}\text{H}\text{O}\text{H})_2\text{CO}_2\text{Sc}(\text{O}\text{H})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [18]. Полнота осаждения в значительной мере зависит от pH раствора и достигает наибольшего значения в 0,1 н. растворе аммиака. Растворимость указанного соединения скандия в этих условиях 0,0005 г/л в расчете на Sc_2O_3 . Осаждение скандия в виде двойного тартрата с аммонием, проводимое в препаративных целях, дает возможность снизить содержания перечисленных выше примесей (за исключением РЗЭ) до десятых долей процента. Очистки от РЗЭ иттриевой подгруппы вследствие образования аналогичных плохо растворимых соединений не происходит [19].

Осаждение оксалата. Для отделения железа и алюминия можно использовать реакцию



Однако в избытке щавелевой кислоты и особенно солей аммония и щелочных металлов осаждение неполное вследствие образования комплексного аниона $[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ [20]. При выделении оксалата скандия, особенно из бедных растворов, более полному осаждению способствует присутствие кальция, играющего роль носителя. При осаждении с оксалатом кальция можно выделить скандий на 86% [2, стр. 78]. Однако в этом случае затрачивается много дорогостоящей щавелевой кислоты. Применять щавелевую кислоту для очистки скандия от железа, алюминия и урана рекомендуется на конечных этапах. Осаждение проводят при pH 2—3, в течение 4 ч при 90°. Количество кислоты определяется составом раствора [2, стр. 79].

Для отделения от РЗЭ предложено использовать разницу в устойчивости комплексных соединений. Оксалаты скандия и РЗЭ растворяют в водном растворе этилендиаминтетрауксусной кислоты* при pH 6:

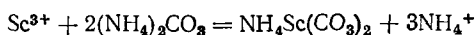
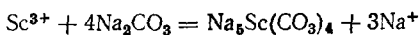


Кипячением раствора разрушают менее прочные комплексные соединения РЗЭ. После охлаждения прибавляют 10%-ный раствор щавелевой кислоты, выделяя в осадок РЗЭ. Скандий в виде более устойчивого комплексного соединения остается в растворе. Трехкратным повторением процесса удаётся в последней фракции сконцентрировать весь скандий, не содержащий РЗЭ. Вводя в раствор твердую щавелевую кислоту, скандий выделяют в осадок. Недостаток метода — применение дорогостоящих реагентов [20].

Отделение содой или карбонатом аммония. Способность карбоната скандия растворяться в избытке раствора Na_2CO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$,

* Условно обозначается H_4V .

с образованием комплексных соединений, рекомендовано использовать для очистки от РЗЭ:



Карбонатный комплекс разрушают кипячением раствора. В осадок выделяется плохо растворимый карбонат скандия переменного состава. Это же свойство образовывать растворимые в избытке соды

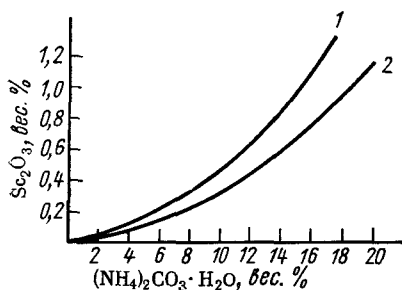


Рис. 1. Изотермы растворимости Sc_2O_3 в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:
1 — 0°; 2 — 25°

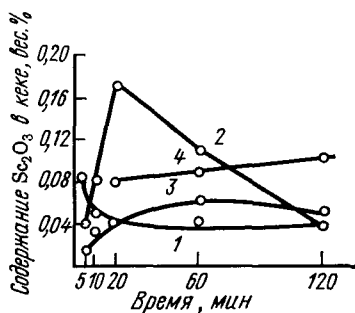


Рис. 2. Изменение содержания Sc_2O_3 в карбонатных кеках в зависимости от времени обработки:
1 — 23° (Na_2CO_3); 2 — 50° (Na_2CO_3);
3 — 20° $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$; 4 — 40° $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$

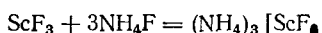
и карбоната аммония комплексные соединения предложено использовать для очистки скандия от Fe, Mn и Ca.

Изучение условий извлечения скандия карбонатными растворами (рис. 1) позволило рекомендовать проводить процесс отделения от Fe и Mn при комнатной температуре [17]. Для отделения от Fe, Mn, Al и Ca можно использовать также способность гидроксида скандия растворяться в растворах соды и карбоната аммония. На рис. 2 приведены кривые растворимости $\text{Sc}(\text{OH})_3$ в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Они указывают на понижение растворимости $\text{Sc}(\text{OH})_3$ с повышением температуры и увеличение растворимости — с ростом концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ [21]. Для более полного извлечения скандия рекомендуется исходный раствор с концентрацией окислов 15—25 г/л нейтрализовать содой или аммиаком до pH 2, а затем постепенно, перемешивая, вливать его в равный объем 20%-ного раствора соды при комнатной температуре. После отделения осадка примесей раствор подкисляют соляной кислотой, кипятят для удаления CO_2 и аммиаком осаждают гидроксид скандия [21].

Недостаток карбонатной обработки — применение большого объема раствора соды или карбоната аммония в связи с умеренной растворимостью соединений скандия в них и плохая фильтруемость осадков [2, стр. 82].

Тиосульфатный метод. Чтобы отделить скандий от PЗ элементов иттриевой подгруппы, предложено осаждать основной тиосульфат скандия при кипячении из слабокислых хлоридных или нитратных растворов. PЗЭ в этих условиях остаются в растворе в виде сульфитов. Недостаток метода — необходимость точно соблюдать рН раствора в связи с тем, что из кислых растворов не удается достичь полноты осаждения, а из нейтральных выделяются трудно фильтрующиеся осадки [19]. На степень разделения скандия и PЗЭ большое влияние оказывает их исходное соотношение. При большом избытке PЗЭ значительная часть скандия остается в растворе вместе с PЗЭ [2, стр. 101].

Осаждение фторидов. Способность ScF_3 растворяться в растворе NH_4F с образованием комплексного фтороскандиата



в отличие от плохо растворимых фторидов PЗЭ и тория предложено использовать для разделения [19]. Отделить скандий от указанных примесей этим методом можно либо упаривая растворы, содержащие избыток NH_4F (при этом в осадок выпадают фториды Th и PЗЭ, захватывающие до 10% Sc), либо фракционной кристаллизацией двойного фторида скандия-аммония. Есть еще и третий вариант, дающий лучшие результаты: фториды обрабатывают плавиковой кислотой, переводя в раствор скандий в виде $\text{H}_3[\text{ScF}_6]$; PЗЭ и Th остаются в осадке.

Во всех случаях потеря скандия с осадком фторидов может быть очень большой: она зависит не только от соотношения разделяемых компонентов, но и от их концентрации в растворе. Потеря также увеличивается, если есть некоторые другие примеси, в частности кальция (хороший соосадитель скандия). Есть мнение [2, стр. 100—101], что целесообразнее использовать фторидный метод для отделения скандия от элементов, образующих более растворимые фториды: от титана, циркония, железа, марганца.

Чтобы выделить скандий из бедных растворов, в качестве осадителя рекомендуется применять фториды и кремнефториды натрия, калия, плавиковую кислоту и кремнефтористоводородную кислоту. Для достаточно полного осаждения скандия необходимо вводить большой избыток осадителя. При отделении от циркония целесообразно использовать $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ или KF, так как образующийся $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ хорошо растворяется в воде (25% при 100°) и легко отделяется от скандия [2, стр. 75].

Осаждать фторид скандия нецелесообразно из растворов с высокой концентрацией алюминия, так как содержание скандия в образующемся криолите окажется небольшим. Существенную роль в процессе выделения скандия в виде фторида играет кислотность раствора. Выделить скандий достаточно полно из кислых растворов, содержащих большое количество примесей, не удастся. К недостаткам фторидного метода относятся также и трудности, связанные с переводом осадка фторида в растворимое состояние, для чего необходима обработка концентрированной серной кислотой при 180—250° либо 20—30%-ным раствором NaOH при 60—80° 2—3 ч. В первом случае в присутствии

значительного количества кальция возможны потери скандия с осадком CaSO_4 , во втором случае необходимо очень тщательно отмывать от относительно плохо растворимого NaF , так как присутствие его в $\text{Sc}(\text{OH})_3$ при последующем растворении в кислоте приводит к осаждению ScF_3 [2, стр. 76].

Хлоридный метод. В лабораторных масштабах успешно отделить скандий от РЗЭ иттриевой подгруппы и от алюминия удалось, используя разницу в растворимости ScCl_3 и хлоридов примесей в концентрированной HCl , особенно в водно-спиртовой смеси, насыщенной хлористым водородом [23]. Растворимость некоторых хлоридов в указанных растворах приведена в табл. 5.

Прочие методы осаждения. Чтобы отделить скандий от циркония, рекомендуется использовать осаждение малорастворимого арсената циркония или иодата циркония [24]. От циркония и тория скандий можно отделять в виде фталата $\text{Sc}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3$ [25]. С целью концентрирования и отделения от некоторых примесей ряд авторов рекомендуют выделять скандий в виде малорастворимых пирофосфата и фитата [22].

Способы конденсации и сублимации. Для очистки скандия от примесей предложено использовать конденсацию хлоридов и сублимацию ацетилацетонатов. В табл. 8 приведены тем-

Таблица 8

Свойства некоторых хлоридов [26]

Хлорид	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, ккал/моль	T, пл., °C	T, кип., °C	Хлорид	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, ккал/моль	T, пл., °C	T, кип., °C
NaCl	98,2	800	1465	ZrCl ₄	230,0		
KCl	104,2	770	1407	HfCl ₄	255,0	437	331
BeCl ₂	112,0	405	547	ThCl ₄	284,5	(22,8 атм) 432	(субл.) 317
MgCl ₂	153,2	714	1418			(45,9 атм) 770	(субл.) 922
CaCl ₂	190,4	782	1627	SiCl ₄	150,1	-69	57
SrCl ₂	197,8	—	180,3	SnCl ₄	127,4		113
AlCl ₃	166,2	194	—	NbCl ₅	190,6	204	246
		(5,2 атм.)		TaCl ₅	205,5	221	234
ScCl ₃	220,8	960	1077	NbOCl ₃	210,2	—	400
LaCl ₃	255,68	852	1747			227 (разл.)	(субл.)
CeCl ₃	252,84	802	1727	VCl ₃	139,0		
PrCl ₃	253,02	776	1717	VCl ₄	138	164	
NdCl ₃	245,62	760	1687	α -WCl ₆	56,9	275	
EuCl ₃	233	628	1594	WCl ₅	82	227	
SmCl ₃	248	628	1557	WOCl ₄	177,5	212	
DyCl ₃	237	654	1536	WO ₂ Cl ₂	199,7	разл.	
HoCl ₃	233,1	718	—	MnCl ₂	115	650	1190
ErCl ₃	229	764	1508	FeCl ₃	95,7	307	319
LuCl ₃	227,8	925	1456	FeCl ₂	81,5	677	1026
YCl ₃	235	700	1452				
TiCl ₄	192,5	-23	136				

пературы кипения (или сублимации) хлорида скандия и ряда примесей, иллюстрирующие реальную возможность очистки скандия методом конденсации хлоридов. Этот метод более перспективен, чем сублимация ацетилацетонатов, еще и в связи с тем, что он тесно связан с развивающимся, особенно в последнее время, методом хлорирования руд и полупродуктов. Последним методом получен рентгено-спектрографически чистый ScCl_3 из окиси скандия, содержащей 8—9% Zr и ~12% Ln при хлорировании хлором и S_2Cl_2 в присутствии восстановителя с последующей фракционной конденсацией [19]. Фракционной конденсацией хлоридов можно получить ScCl_3 , не содержащий примесей, за исключением ThCl_4 и некоторого количества марганца, с выходом около 88% из технического фторида скандия, содержащего около 27% Sc, много кремния, около 1% алюминия и других элементов [27]. По числу отделяемых примесей и полноте очистки указанный способ превосходит все способы осаждения. Недостаток его — более сложное аппаратное оформление и неполное извлечение скандия.

Очищать скандий от примесей сублимацией ацетилацетонатов можно главным образом в лабораторных масштабах. Метод основан на сублимации ацетилацетоната скандия $\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ в вакууме без разложения (в отличие от легко разлагающихся в этих условиях аналогичных соединений Zr, Hf, Ti, Th). Ацетилацетонаты РЗЭ, как следует из табл. 9, намного менее летучи.

Таблица 9

Степень сублимации ацетилацетонатов (170° ; 10^{-5} — 10^{-4} мм рт. ст.) [19]

Соединение	Степень сублимации, %	Соединение	Степень сублимации, %
$\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	10—50	$\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$	0
$\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	<1	$(\text{Zr, Hf})(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$	0
$\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	50—100	$\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$	0
$\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	50—100	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	50—100
$\text{Yt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	1—10	$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	<1
$\text{La}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	<1	$\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	1—10

Ацетилацетонат скандия получают, добавляя аммиачный раствор ацетилацетона к водному раствору соли скандия. Выпавший осадок после фильтрования и высушивания сублимируют в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) при 170° . Таким путем удается очистить 70%-ную окись скандия (содержащую ~8% ZrO_2 , ~9% ThO_2 , 2% Y_2O_3 , 7% Yb_2O_3) практически полностью от Zr, Hf, Th (содержание в конечном продукте <0,1%) и снизить содержание Y_2O_3 до 0,2—0,3% [19]. Применение метода для очистки большого количества скандия ограничивает относительно высокая цена реактива. Недостаток его также — невысокий выход чистого скандия и невозможность отделить от алюминия, железа и бериллия.

Ионный обмен. Метод ионного обмена в технологии редких металлов применяют как для выделения их соединений из разбав-

ленных растворов, так и для очистки от примесей. При изучении сорбции из бедных растворов [28, 29] установлена зависимость коэффициентов распределения некоторых элементов и скандия (при сорбции на фосфорнокислых ионитах) от кислотности среды (рис. 3 и 4). Она показывает возможность при сорбции из сильноокислой среды отделить скандий от железа, алюминия, олова, не сорбирующихся при кислотности раствора выше 2—4 рН [29].

Однако из-за небольшой производительности, дорогостоящих реагентов, в некоторых случаях трудности десорбции (как это имеет

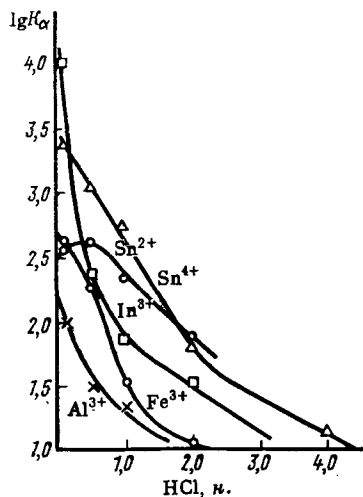


Рис. 3. Зависимость $\lg K_{\alpha}$ некоторых элементов от кислотности раствора

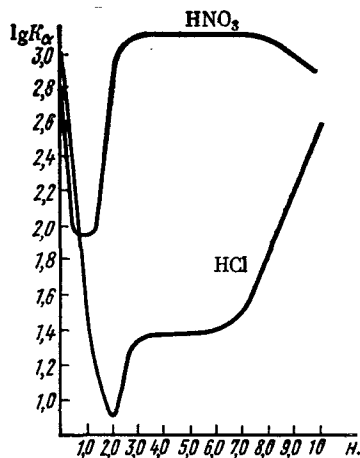
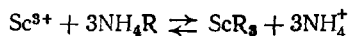


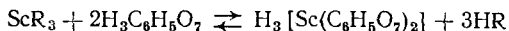
Рис. 4. Зависимость $\lg K_{\alpha}$ скандия от кислотности раствора

место при сорбции на фосфорнокислых реагентах) метод ионного обмена рекомендуется в настоящее время применять главным образом для получения чистых соединений скандия. Лучше всего этим методом очищать скандий от наиболее трудно отделяемых примесей (PЗЭ, Y, Th). Простой метод ионного обмена здесь мало эффективен. В связи с этим ионообменное разделение применяется в сочетании с комплексообразованием, т. е. используется ионообменная хроматография. Чаще всего разделение осуществляют на катионитах.

Одним из первых десорбентов для очистки скандия от PЗЭ была применена лимонная кислота. Устойчивость многих комплексных соединений, в том числе и цитратов, повышается в ряду $La < Y < Yb < Sc$. При десорбции комплексообразователем в первую очередь вымывается скандий (рис. 5). Процесс состоит из: 1) пропускания раствора с разделяемой смесью через колонку со смолой в аммонийной или водородной форме:



2) десорбции ионов Sc^{3+} 5%-ным раствором лимонной кислоты (или другим комплексообразователем) при pH 2,8:



Проведение процесса указанным способом дало возможность из окиси скандия с 7% примеси РЗЭ получить продукт, в котором менее

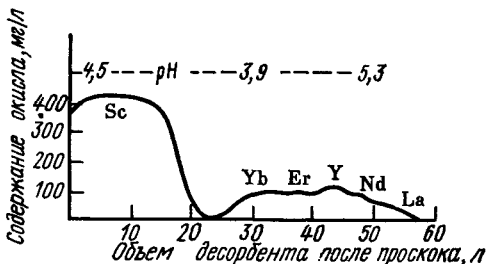


Рис. 5. Десорбция лимонной кислотой

(комплексон I), ЭДТА $(CH_2COOH)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2COOH)_2$ и других кислот. По сравнению с лимонной и гидразинуксусной кислотами применение полиаминоуксусных кислот дает возможность повысить концентрацию скандия в исходных и получаемых растворах, т. е. увеличить производительность процесса. Кривая десорбции скан-

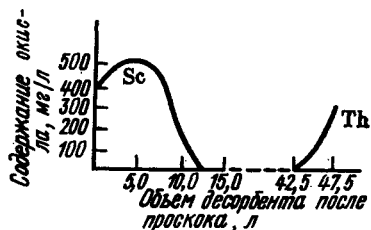


Рис. 6. Десорбция гидразинуксусной кислотой (pH 7)

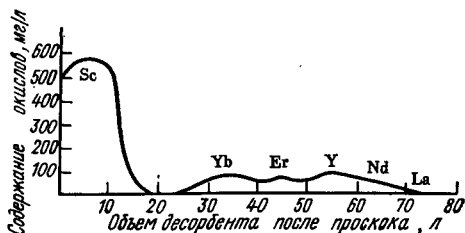


Рис. 7. Десорбция ЭДТА

дия и примесей приведена на рис. 7. Адсорбцию проводят из солянокислых растворов при pH 1,8 на катионите в водородной форме. Во избежание выпадения в осадок малорастворимой аминополлиуксусной кислоты перед десорбцией смолу переводят в аммонийную форму, пропуская 5%-ный раствор NH_4Cl . После промывания колонки водой проводят десорбцию указанным комплексообразователем при pH 4 [30].

Получение чистых препаратов ионным обменом со смолой в Ca^{2+} -форме (метод Спеддинга [31]), обычно применяющимся для разделения РЗЭ, в отношении скандия не нашло применения: он вымывается вместе с медью, что вызывает необходимость дополнительной очистки его от меди [32]. Для отделения скандия от РЗЭ и Th, а также от таких примесей, как Zr, Fe, Ti, Al, Ca, можно проводить сорбцию на катио-

ните в водородной форме с последующей десорбцией скандия солянокислым раствором роданида аммония в виде комплексного соединения $\text{Sc}(\text{CNS})_2\text{Cl}$. Если применять в качестве десорбента 1М раствор NH_4CNS в 0,5 М соляной кислоте, то в первую очередь вымываются Al, Ti, Zr. Торий и РЗЭ, оставшиеся на колонке, извлекают 2 М раствором NH_4CNS в 0,5 М HCl [33].

Можно отделить скандий от Y, РЗЭ, Th, U и на анионитах [34]. Скандий хорошо сорбируется анионитами из растворов, содержащих 1 моль/л HF и переменное количество HCl , что дает возможность использовать фторидные растворы для отделения скандия от Th, Al и РЗЭ. При десорбции 4—8 М растворами HCl дополнительно удается отделить скандий от Fe^{3+} , Sn, Nb, Ta, U [34]. Для отделения от V, As, Ti проводят адсорбцию на анионитах из 0,5—2,5 М растворов по HF . Десорбируют скандий 15-молярной плавиковой кислотой; выход 90—100%. Для очистки от Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} рекомендуется адсорбировать скандий на анионитах из сильноокислой среды [35]. От тория и урана можно отделить скандий на анионитах в связи с тем, что коэффициент распределения его меньше, чем у них. Адсорбируют из 2—3 М раствора нитрата магния на сильноосновном анионите. Десорбируют скандий раствором нитрата магния, а урана и тория — 2,4 М соляной кислотой. Уран и железо отделяются от скандия также и при адсорбции из солянокислых растворов на сильноосновном анионите, обработанном предварительно 7 М HCl [2, стр. 109].

Э к с т р а к ц и я. Экстракционный метод широко применяется для очистки скандия от трудно отделяемых примесей и для извлечения скандия и других ценных компонентов из разбавленных растворов. Он имеет ряд преимуществ относительно других методов: прост в аппаратурном оформлении, высокопроизводителен, в ряде случаев эффективен и позволяет освободиться от многих примесей. Наиболее старый экстракционный способ очистки скандия от примесей основан на экстракции роданидного комплекса предполагаемого состава $\text{HSc}(\text{CNS})_4$ диэтиловым эфиром из хлоридных или нитратных растворов. В табл. 10 видно, что очистка скандия от примесей, включая Th, Zr, Ti, La, эффективна [19].

Для повышения извлечения скандия вначале экстрагируют из кислого раствора; в эфирный слой вместе со скандием переходят цирконий, гафний и титан.

Таблица 10

Распределение различных элементов между водным раствором NH_4CNS и эфиром (рН 3,5) [19]

Элемент	Коэффициент распределения	Извлеченные в органическую фазу за одну стадию, % от исходного
Be^{2+}	>1	>50
Mg^{2+}	0,0002	0,02
Ca^{2+}	0,0004	0,04
Al^{3+}	0,59	37,1
In^{3+}	1,85	64,9
Sc^{3+}	2,9	74,2
РЗЭ иттриевой подгруппы	0,0007	0,07
La^{3+}	0,000011	0,001
Ti^{4+}	0,025	2,4
Zr^{4+}	0,00001	0,001
Th^{4+}	0,0006	0,06
Mn^{2+}	0,0014	0,14
Fe^{3+}	0,75	42,8

При обработке эфирного слоя насыщенным раствором роданида аммония с добавлением аммиака при рН 3,5 примеси переходят в водную фазу. Для окончательной очистки от Ti и Zr и других примесей эфирный слой обрабатывают 45%-ным раствором NH_4CNS , после чего в нем остается только скандий, экстрагируемый многократной водной обработкой. Указанным путем из препарата, содержащего 70—80% Sc_2O_3 , удается получить окись скандия, практически не содержащую РЗЭ, Zr, Hf и других примесей; выход 90%. Чтобы не загрязнять железом (III), рекомендуется предварительно восстанавливать $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Несмотря на эффективность, метод имеет ограниченное применение в связи с огнеопасностью экстрагента и большим расходом роданида аммония. Помимо диэтилового эфира, роданид скандия можно экстрагировать изоамиловым спиртом. В этом случае из препарата, содержащего 2,85% ThO_2 , 1,77%, ZrO_2 , 0,38% U_2O_3 , получена окись скандия чистотой 99,95%; выход 95% [17].

Для отделения скандия от РЗЭ в качестве экстрагента предложен ацетилацетон (в смеси с бензолом, бутилацетатом или хлороформом), который экстрагирует скандий при рН 5—8 на 97—99,3%, а также дибензоилметан (с теми же разбавителями), экстрагирующий скандий при рН 5 на 95—99%. Может быть применен и теноилфторацетон (в бензоле); скандий извлекается им на 98% при рН 2 [37]. Для технологических целей в более крупных масштабах наиболее часто экстрагируют скандий нейтральными экстрагентами: трибутилфосфатом (ТБФ), диалкильными эфирами алкилфосфорной кислоты (ДААФ), алкилфосфорными кислотами (ДЭГФК, ОКФ) и др. Экстракция скандия ТБФ и ДААФ успешна только из сильнокислых сред (HCl , HNO_3 , HClO_4) или в присутствии высаливателей (хлориды или нитраты кальция и магния), что затрудняет применение их для извлечения скандия из бедных растворов. При экстракции ТБФ из хлоридных растворов в зависимости от их кислотности и присутствия высаливателей состав экстрагируемых сольватов скандия может иметь различный состав $\text{ScCl}_3 \cdot x\text{ТБФ}$ (x меняется от 2 до 3) [2, стр. 83]. По данным ряда авторов, при экстракции из азотнокислых растворов скандий экстрагируется в виде $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$ [38]. Экстракцией ТБФ можно отделить скандий от РЗЭ, Th, Zr и Al. Коэффициенты разделения скандия и

Таблица 11

Коэффициенты распределения (α) и разделения (β) скандия и иттрия при экстракции ТБФ из солянокислой среды [38]

Концентрация HCl , моль/л	Коэффициент распределения (α)		Коэффициент разделения (β)
	Sc	Y	Sc/Y
3,0	0,04	0,001	40
6,4	3,2	0,001	32 000
8,0	50	0,01	1 000

примесей зависят от природы и концентрации кислоты и высаливателя, концентрации ТБФ.

От аниона кислоты и концентрации зависит в значительной мере и коэффициент распределения скандия. Он увеличивается с ростом кислотности. Более высокий коэффициент наблюдается при экстракции из азотнокислой среды по сравнению с хлоридными растворами [2, стр. 90]. Однако при экстракции из хлоридных растворов

происходит более четкое отделение от РЗЭ в силу того, что коэффициент разделения в этом случае больше (табл. 11). Практически полностью РЗЭ и другие примеси можно отделить от скандия экстракцией ТБФ из 6 н. HCl [38].

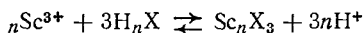
Для отделения скандия от железа, также хорошо экстрагирующегося ТБФ, применяется реэкстракция его нитратом магния. С этой целью промывают несколько раз раствором $Mg(NO_3)_2$ органическую фазу; железо переходит в водную фазу, скандий остается в органической фазе [38], откуда его вымывают водой или разбавленными (не выше 4 н.) кислотами. При экстракции скандия ТБФ из солянокислой среды, помимо перечисленных элементов, он отделяется и от Al, коэффициент распределения которого 0,03—0,05 и не зависит от концентрации кислоты [2, стр. 107]. При значительном содержании кальция в растворе он может переходить в органическую фазу в связи с тем, что его α (0,1) выше, чем α алюминия. Для отделения кальция в таких случаях промывают органическую фазу концентрированной кислотой [2, стр. 107].

Для очистки от циркония рекомендуется экстрагировать ТБФ из 3—4 н. солянокислого раствора, насыщенного NH_4Cl . Скандий при этом остается в водной фазе [40]. Для отделения от тория проводят экстракцию ТБФ из 2 н. HNO_3 ; экстрагируется только торий. Чтобы повысить степень извлечения тория в органическую фазу, в качестве высаливателя вводят нитрат аммония [41]. При использовании ТБФ и ДААФ для экстракционного извлечения скандия из бедных растворов рекомендуется вводить высаливатели (хлориды Ca, Mg, Li).

Экстракцией 70%-ным ТБФ в керосине в присутствии $MgCl_2$ с промежуточными между двумя ее ступенями промывками органической фазы 6—8 н. раствором $MgCl_2$ можно основное количество примеси железа (II) и алюминия перевести в водную фазу, оставив скандий в органической фазе. Реэкстрагировали скандий 2 н. HCl. Из продукта, содержащего 0,02% Sc_2O_3 , получена 50%-ная Sc_2O_3 ; основная примесь в ней MgO [2, стр. 91].

Экстрагировать скандий можно также алкилфосфорными кислотами (ДЭГФК, ОКФ и др.), коэффициенты распределения скандия при этом могут быть более 100. Алкилфосфорные кислоты обладают меньшей селективностью, чем ТБФ, и вместе со скандием экстрагируют цирконий, торий, титан, железо, уран и другие примеси. В связи с этим экстракцию алкилфосфорными кислотами применяют главным образом для выделения скандия из бедных растворов с целью концентрирования; в некоторых случаях они могут быть использованы и для очистки. Алкилфосфорными кислотами экстрагировать можно как из кислой, так и из нейтральной среды.

Из нейтрального раствора экстракция происходит за счет образования соли скандия с органической кислотой, растворимой в этой кислоте, т. е. по катионообменному механизму [2, стр. 86]:



где H_nX — алкилфосфорная кислота.

При повышении кислотности диссоциация алкилфосфорной кислоты уменьшается, ухудшается экстракция. При значительном повышении кислотности экстракция вновь улучшается за счет образования молекулярных соединений, координированных через кислород фосфорильной группы, т. е. экстракция идет по сольватному механизму [2, стр. 86]. Образование скандием прочных соединений с фосфорорганическими кислотами дает возможность дополнительно очищать его от примесей кислотной промывкой органической фазы. Недостаток метода: реэкстрагировать скандий можно, лишь обрабатывая плавиковой кислотой или щелочью, в результате чего получается мелкодисперсный труднофильтрующийся осадок ScF_3 или $\text{Sc}(\text{OH})_3$. Для выделения скандия из растворов, содержащих уран, торий и скандий, применяется додецилфосфорная кислота. Из растворов, содержащих до 0,001 г/л Sc, вместе с торием и ураном экстрагируется и скандий. Реэкстрагируют уран 10 н. соляной кислотой, скандий и торий — плавиковой кислотой [42].

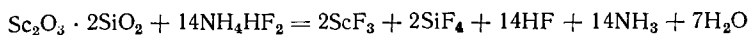
Выделять скандий из бедных растворов можно также смесью алкилфосфорных кислот — экстрагентом ЭИР-2, позволяющим извлечь из продукта, содержащего 0,3—0,4% Sc и менее, в конечный фторидный осадок после реэкстракции плавиковой кислотой 80 — 97% скандия [43]. Для извлечения скандия из сернокислых растворов уранового производства, содержащих до 0,02 г/л Sc_2O_3 , применяется Д2ЭГФК (0,1 М раствор в керосине с добавлением нонилового спирта). Извлечение 90%-ной Sc_2O_3 в этом случае 80% [44].

С целью концентрирования скандия применялась экстракция из сернокислых растворов раствором первичного алкиламина в керосине. В результате двух стадий в органическую фазу удалось перевести 97% скандия. Реэкстрагент — 2 н. HCl . Концентрация скандия в реэкстракте по сравнению с исходным раствором повысилась в 40 раз [2, стр. 92].

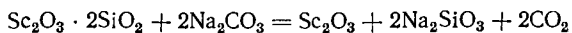
Технология переработки скандийсодержащего сырья. Соединения скандия, а тем более металл, до настоящего времени получают в ограниченных масштабах, не выходящих, как правило, из рамок полупромышленных. Большинство предложенных методов реализовано в лабораторных условиях и лишь некоторые получили промышленное применение. Многие предложения о переработке сырья относятся к такому редкому минералу, как тортвейтит, и, естественно, не могут считаться перспективными. Однако следует рассмотреть эти методы, так как они дают возможность проследить возможные пути отделения скандия от многих примесей и оценить эффективность отдельных операций.

Переработка тортвейтита. Для извлечения скандия из тортвейтита предложены самые разнообразные методы [3]: 1) кислотные (вскрытие соляной, серной и плавиковой кислотами, дифторидом аммония); 2) щелочные (спекание с содой и сплавление с NaOH); 3) карбидный; 4) хлорирование. Обработка соляной и серной кислотами не дает удовлетворительных результатов; процесс осложняется трудностью отделения кремния и потерями скандия с осадком кремниевой кислоты. Вскрытие плавиковой кислотой мало эффективно в

связи с тем, что процесс идет крайне медленно и из получающейся смеси фторидов трудно потом получить чистые соединения скандия. Аппаратурное оформление процесса сложнее. Более эффективно вскрытие дифторидом аммония при 375—400°, также приводящее к образованию смеси фторидов:



В некоторых случаях для вскрытия тортвейтита применяли соду:



Однако для полного вскрытия необходимо повторять спекание два-три раза. В связи с этим метод нельзя считать приемлемым [3]. Достаточно полно извлечь скандий из тортвейтита можно после сплавления со щелочью. Обработав плав водой, остаток, в котором концентрируется скандий, растворяют в соляной кислоте; аммиаком осаждают из раствора скандий в виде гидроокиси. Растворяя гидроокись в 6—8 н. HCl и экстрагируя эфиром, отделяют железо. Остальные примеси отделяют, экстрагируя эфиром роданид скандия из 0,5 М HCl в присутствии NH₄NCS. После отгонки эфира скандий осаждают в виде двойного тартрата с аммонием; извлечение 96% [45].

Для переработки тортвейтита было предложено спекание с древесным углем [14]. Измельченный минерал смешивают с древесным углем в отношении 1 : 1,2. Смесь 35—40 мин выдерживают при 1800—2100°. В результате образуются карбиды Sc, PЗЭ, Al, Fe, Zr, Ti, частично Si. За одну операцию удается без предварительного тонкого измельчения минерала полностью вскрыть его. При обработке карбидов соляной кислотой все указанные элементы, за исключением Si, переходят в раствор в виде хлоридов. Осадок состоит в основном из избытка угля, непрореагировавшего силиката и карбидов кремния. Из раствора скандий осаждается вместе с PЗЭ в виде оксалатов и отделяется от Fe, Zr и Al. После повторного переосаждения оксалата получают богатый скандиевый концентрат, содержащий около 10% Lp₂O₃. Далее очищать рекомендуется дробным осаждением гидроокисей воздушно-аммиачной смесью, содержащей 0,5% NH₃. Для окончательной очистки пользуются ионным обменом.

Предложено для вскрытия тортвейтита хлорировать его и сублимировать получающийся ScCl₃. Хлорируют при 900—1000° в присутствии угля. Различие температур кипения и сублимации ScCl₃ и примесей дает возможность в процессе конденсации осуществить разделение. Хлориды Si, Ti, Al, Fe и Zr конденсируются ниже 400°, ScCl₃ — при 600—900° с выходом 87,5%. В зоне хлорирования в плаве остаются хлориды PЗЭ [3].

Извлечение скандия при переработке уран-ториевых руд. Извлекать скандий из отходов производства урана считается целесообразным. В последние годы за рубежом было проведено много исследований в этом направлении. Некоторые разработанные схемы уже реализованы в полупромышленном и промышленном масштабах.

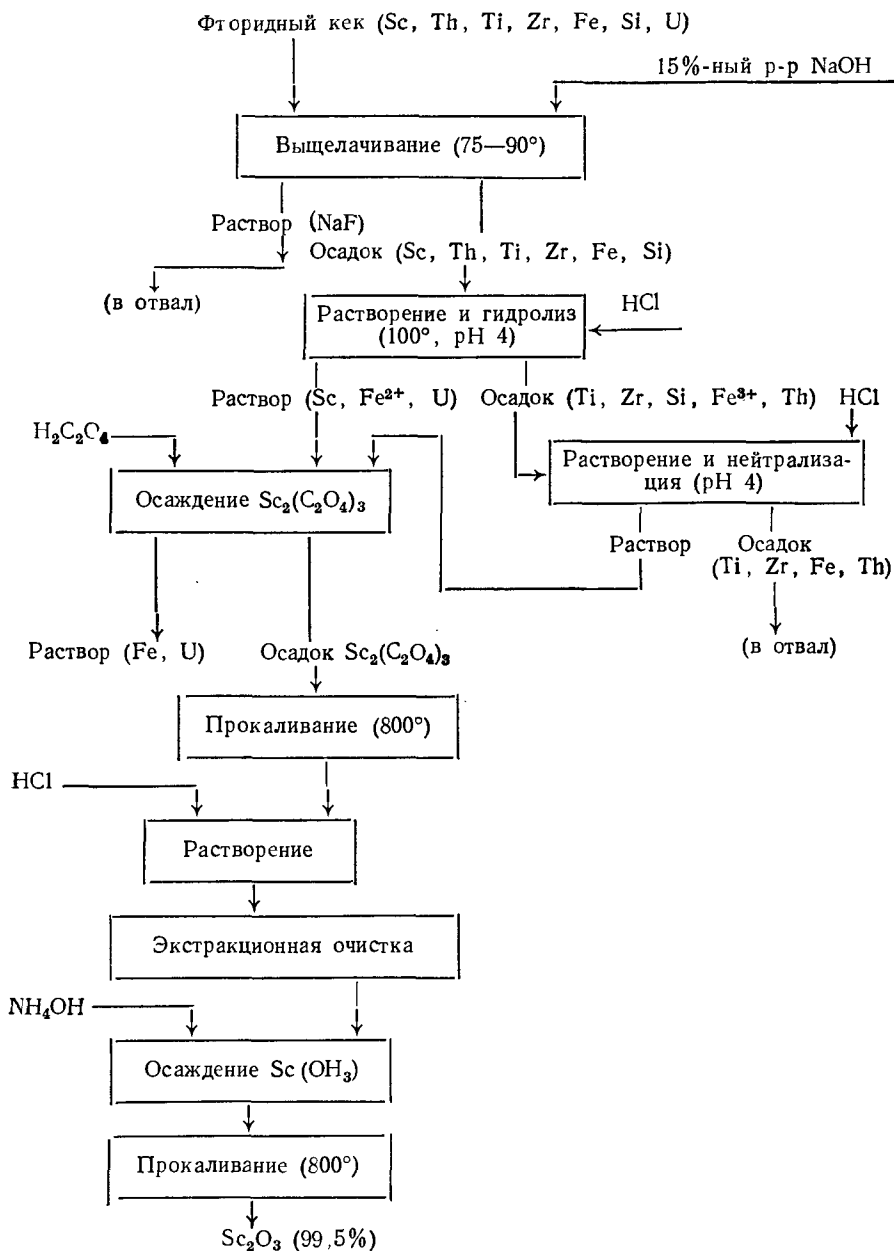


Рис. 8. Схема извлечения скандия из скандиево-ториевого кека [42]

По технологической схеме, осуществляемой в США на урановом заводе в Солт-Лейк-Сити, получают растворы, в которых наряду с ураном содержится 0,001 г/л Sc_2O_3 . При экстракции урана 0,1 М раствором додецилфосфорной кислоты в керосине Sc переходит в органическую фазу вместе с U, Th, Ti. Уран реэкстрагируется 10 н. HCl. Скандий остается в органической фазе и постепенно концентрируется до ~0,1 г/л Sc_2O_3 вместе с Th и Ti. Экстрагент регенерируют и плавиковой кислотой вымывают Sc и Th. Полученный фторидный кек содержит 10% Sc_2O_3 и ~20% ThO_2 . Скандиево-ториевый кек подвергают дальнейшей переработке с целью получения Sc_2O_3 высокой степени чистоты.

Для получения чистых соединений скандия на фторидный осадок действуют 15%-ным раствором NaOH 4 ч при 75—90°. Выпавший осадок гидроокисей обрабатывают соляной кислотой при 100° и pH 4; этим достигается очистка от Th, Zr, Ti, Si и частично от Fe^{3+} (они остаются в осадке). Из раствора Sc осаждают щавелевой кислотой. При этом происходит дополнительная очистка от железа и урана (они остаются в растворе). После фильтрования и сушки оксалат скандия прокаливают при 800°, он переходит в Sc_2O_3 .

Для получения Sc_2O_3 высокой степени чистоты (> 99,5%) дальнейшую очистку от примесей ведут экстракционным методом после растворения Sc_2O_3 в соляной кислоте. Экстрагируют диэтиловым эфиром в присутствии NH_4CNS . Из органической фазы скандий реэкстрагируют водой и осаждают аммиаком в виде гидроокиси. Прокаливанием при 700° гидроокись переводят в окись. Схема переработки скандиево-ториевого фторидного кека показана на рис. 8 [42]. В связи с содержанием относительно большого количества радиоактивного ^{230}Th (и некоторого количества ^{234}Th), являющегося α -излучателем, принимаются необходимые меры по технике безопасности, особенно на стадии фильтрации, а также при хранении и перевозке, где применяют специальные контейнеры.

В Австралии для извлечения скандия используют сернокислые растворы после выделения из них урана. Наряду со скандием в них много примесей (табл. 12), которые отделяют экстракционным путем. Экстрагируют скандий 0,1 М раствором ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (ДЭГФК) в керосине с добавлением 4%-ного нонилового спирта (чтобы не образовалась эмульсия).

Таблица 12

Содержание примесей в сернокислых растворах, получаемых при переработке урановых руд

Окислы	г/л	Окислы	г/л	Окислы	г/л
ThO_2	0,05	FeO	15,0	MgO	2,5
Sc_2O_3	0,02	V_2O_4	0,4	SiO_2	0,1
TiO_2	0,2	Cr_2O_3	0,25	Y_2O_3	0,22
Al_2O_3	8,0	CaO	0,7	Ln_2O_3	1,07
Fe_2O_3	5,0				

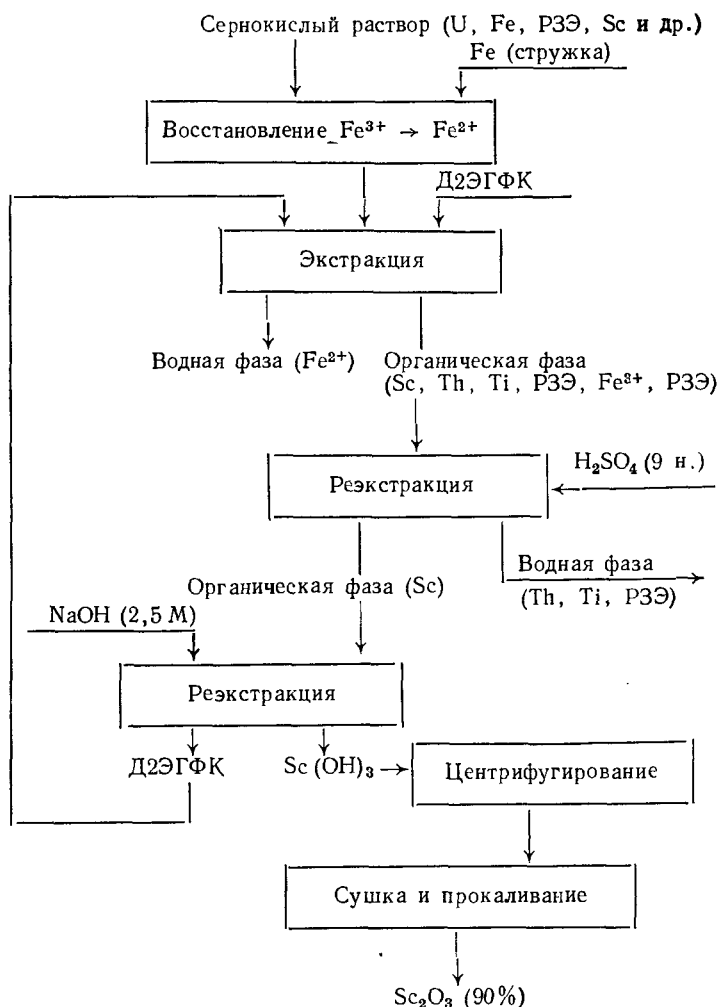


Рис. 9. Схема извлечения скандия из сернистых урановых растворов [44]

Чтобы Fe^{3+} не перешло в органическую фазу вместе со скандием, его восстанавливают в Fe^{2+} , вводя железную стружку. Трехкратная экстракция обеспечивает практически полный переход скандия в органическую фазу. Вместе со скандием в органическую фазу переходят Th, PЗЭ, большая часть V. Примеси реэкстрагируют 9 н. серной кислотой. Скандий после этого извлекают в виде $\text{Sc}(\text{OH})_3$ из органической фазы, обрабатывая 2,5 М раствором NaOH; $\text{Sc}(\text{OH})_3$ отделяют от раствора центрифугированием. По предложенной схеме (рис. 9) 90%-ная Sc_2O_3 извлекается на 80% [44].

Для извлечения урана из руд на заводе Порт-Пири (Австралия), используют экстракцию его из сернистых растворов Д2ЭГФК. После

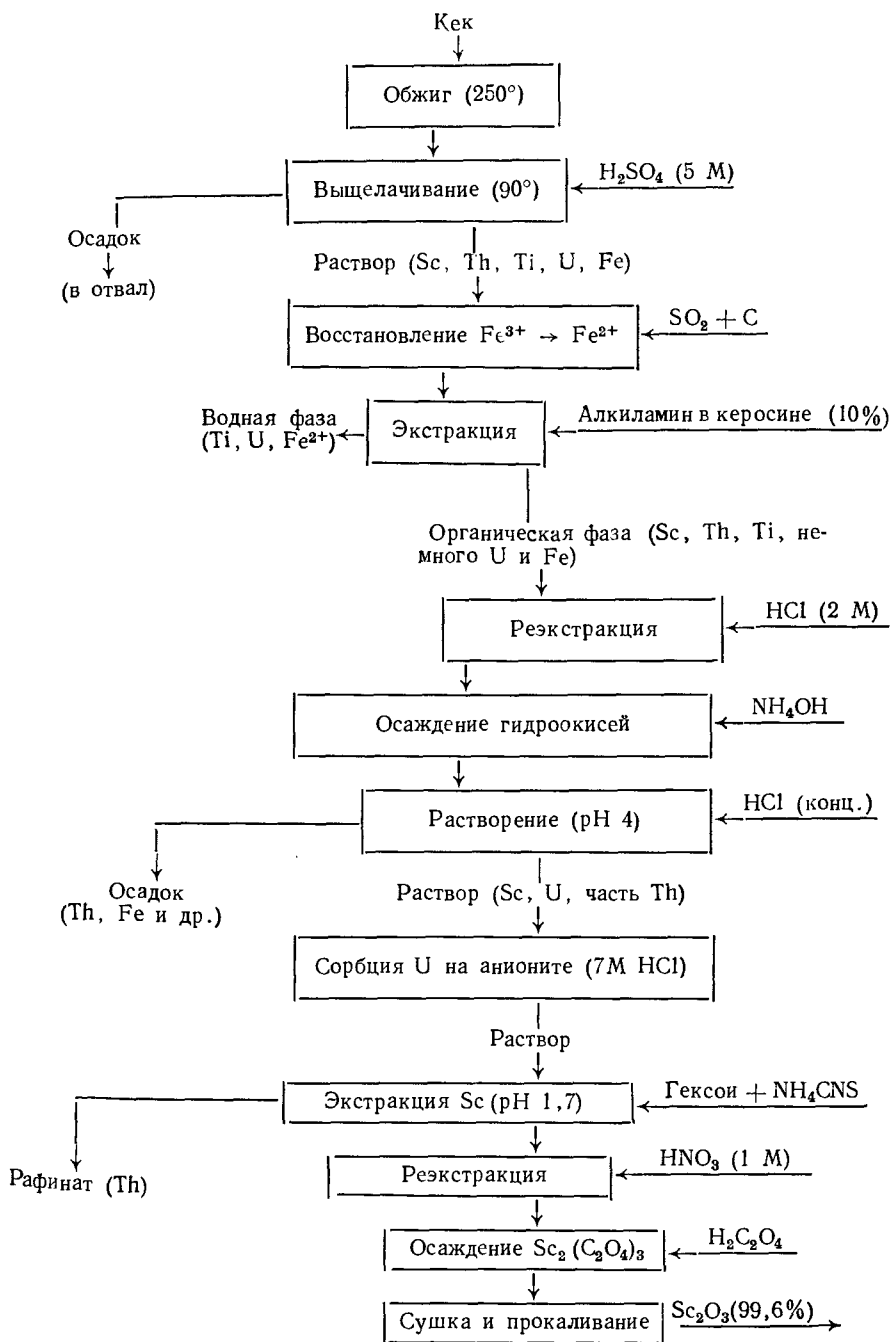


Рис. 10. Схема извлечения скандия из продуктов переработки урановых руд [46]

реэкстракции урана в экстрагенте накапливаются примеси, в том числе и скандий. Для очистки экстрагента от примесей применяют содовую обработку, в результате которой получают ке́к, содержащий до 0,14% Th, 0,14% Sc, 0,3% Ti, 24% U₃O₈, 38% Fe. Технологическая схема (рис. 10) позволяет извлечь из этого ке́ка 90% Sc и получить Sc₂O₃ чистотой 99,6% [46].

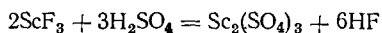
Скандий концентрируют, экстрагируя 10%-ным раствором первичного алкиламина. При этом в органическую фазу извлекается 97% Sc, 97% Th, 55% Ti, 7% U, 2% Fe; предварительно Fe³⁺ восстанавливают двуокисью серы в присутствии активированного угля в Fe²⁺. После реэкстракции 2 н. HCl в растворе соотношение скандия и примесей изменяется с 1 : 410 до 1 : 10. Дальнейшие операции предусматривают доочистку скандия. От урана отделяют сорбцией на анионите из 7 н. HCl, от тория — экстракцией роданидного комплекса скандия метилизобутилкетонем при pH 1,7. Окончательно выделяют скандий в виде оксалата, который при прокаливании переходит в окись.

Переработка отходов вольфрамового и оловянного производств. Один из видов сырья скандия — вольфрамитовые концентраты, точнее отходы, получающиеся в результате их переработки на вольфрамовую кислоту и ферровольфрам. В первом случае скандий концентрируется в отвальных ке́ках, получаемых при водном выщелачивании спеков вольфрамового концентрата с содой, во втором — в шлаках. Состав, а следовательно, и способы переработки этих отходов несколько отличаются [3].

Переработка ке́ков. Отвальные ке́ки гидрометаллургической переработки вольфрамитовых концентратов состоят в основном из окислов железа (25—35%) и марганца (25—35%), содержат Si, V, Nb, Ta, Th, Sn, PЗЭ. Содержание скандия в них 0,15—0,50% (считая на Sc₂O₃). Для выделения скандия указанные ке́ки можно вскрывать как соляной, так и серной кислотами.

Вскрытие соляной кислотой. Солянокислое вскрытие впервые применено в Чехословакии; по нижеописанной схеме было получено 500 кг 40%-ного скандиевого концентрата [47]. Ке́к обрабатывали концентрированной кислотой, взятой в отношении Т : Ж = 1 : 2. Скандий от большей части примесей отделяли, добавляя на 1000 л раствора 120 л технической плавиковой кислоты и кипятили смесь 4—5 ч. Осадок фторидов, содержащий примеси, отделяли от раствора, в котором концентрируется скандий, по-видимому, в виде H₃[ScF₆]. Раствор упаривали. Осадок после высушивания содержал 40% Sc₂O₃, 60% SiO₂, 1% Al, W, Sn, небольшое количество Fe, Mn, Ni, Mg, Ca и следы других элементов. Скандий в осадке находился в виде фторида в смеси с кремниевой кислотой [48].

Получение чистых соединений скандия из концентрата осуществлялось двумя путями. Первый путь предусматривал обработку концентрата серной кислотой при двухчасовом нагревании, чтобы перевести скандий в растворимое состояние:



После обработки спека водой, прибавляя аммиак, скандий выде-

для в виде гидроокиси при pH 8,5. Прокаливанием при 600—700°C гидроокись переводили в окись и дальнейшую очистку проводили следующим образом. Sc_2O_3 от кремния отделяли, растворяя в соляной кислоте и добавляя 2%-й раствор желатины. От железа и других примесей очищали эфирно-роданидной экстракцией с последующим осаждением гидроокиси и оксалата скандия [27].

Другой путь получения чистых соединений скандия из 40%-ного концентрата основан на хлорировании в присутствии угля с одновременной сублимацией $ScCl_3$ [47]. Прокаленный при 600° измельченный концентрат хлорировали в присутствии угля при 1100°C. В первую очередь отгонялись образующиеся при хлорировании низкокипящие хлориды кремния, алюминия, затем хлорид скандия вместе с примесью (1,1—1,65%) трихлорида железа. Скандий в виде $ScCl_3$ извлекался на 65—75%. Из безводного $ScCl_3$ оксалатной очисткой получали окись, содержащую 0,01% Ca, 0,001% Fe и Si, 0,001% Al, следы других примесей [47].

Приведенные данные свидетельствуют о том, что метод разложения соляной кислотой кеков вольфрамового производства дает невысокий процент извлечения скандия. Поэтому было предложено многими авторами использовать в качестве вскрывающего реагента серную кислоту.

Вскрытие серной кислотой (рис. 11). Отвальный вольфрамитовый кек обрабатывают 4 ч 98%-ной серной кислотой ($T:Ж = 1:1$) при 220°, что обеспечивает практически полный переход скандия в воднорастворимое состояние. При выщелачивании водой сульфатизированной массы в раствор вместе со скандием (0,2—0,3 г/л) переходит большая часть железа (15—25 г/л) и марганца (15—20 г/л), а также Zr, Ti, Th, PЗЭ, Al, Nb, Ta и другие примеси. Железо и алюминий отделяют карбонатным методом, основанным на способности скандия образовывать комплексные карбонаты с содой и карбонатом аммония, растворимые в избытке соответствующего карбоната. Для этого сернокислые растворы после нейтрализации аммиаком до pH 2, 30—40-минутного кипячения и отстаивания декантируют. Осадок отмывают горячей водой, объединяют основной и промывной растворы. Перемешивая, вливают объединенный раствор в 20%-ный раствор соды или карбоната аммония равного объема. После двухчасового отстаивания раствор, содержащий скандий, отделяют от осадка, в котором концентрируется большая часть Fe, Mn, Ca. Осадок подвергают трехкратной репульсации 10%-ным раствором соды. Из объединенного раствора (основного и промывного) после подкисления соляной кислотой до pH 1 и кипячения (для удаления CO_2) осаждают $Sc(OH)_3$, прибавляя концентрированный раствор аммиака. Прокаливая гидроокись при 850°, получают 40—70%-ную Sc_2O_3 . Дальнейшую очистку от примеси Ti, Zr, Th и PЗЭ проводят экстракционными методами с применением различных экстрагентов. От Al и Be рекомендуется отделять Sc, осаждая его в виде оксалата. Скандий в виде окиси чистотой 99,99% извлекается на 80—88% [17].

Карбонатную очистку от таких примесей, как Fe, Si, Al и др., в сочетании с методами экстракции и осаждения оксалата скандия предложено использовать и при переработке шлаков, получаемых при

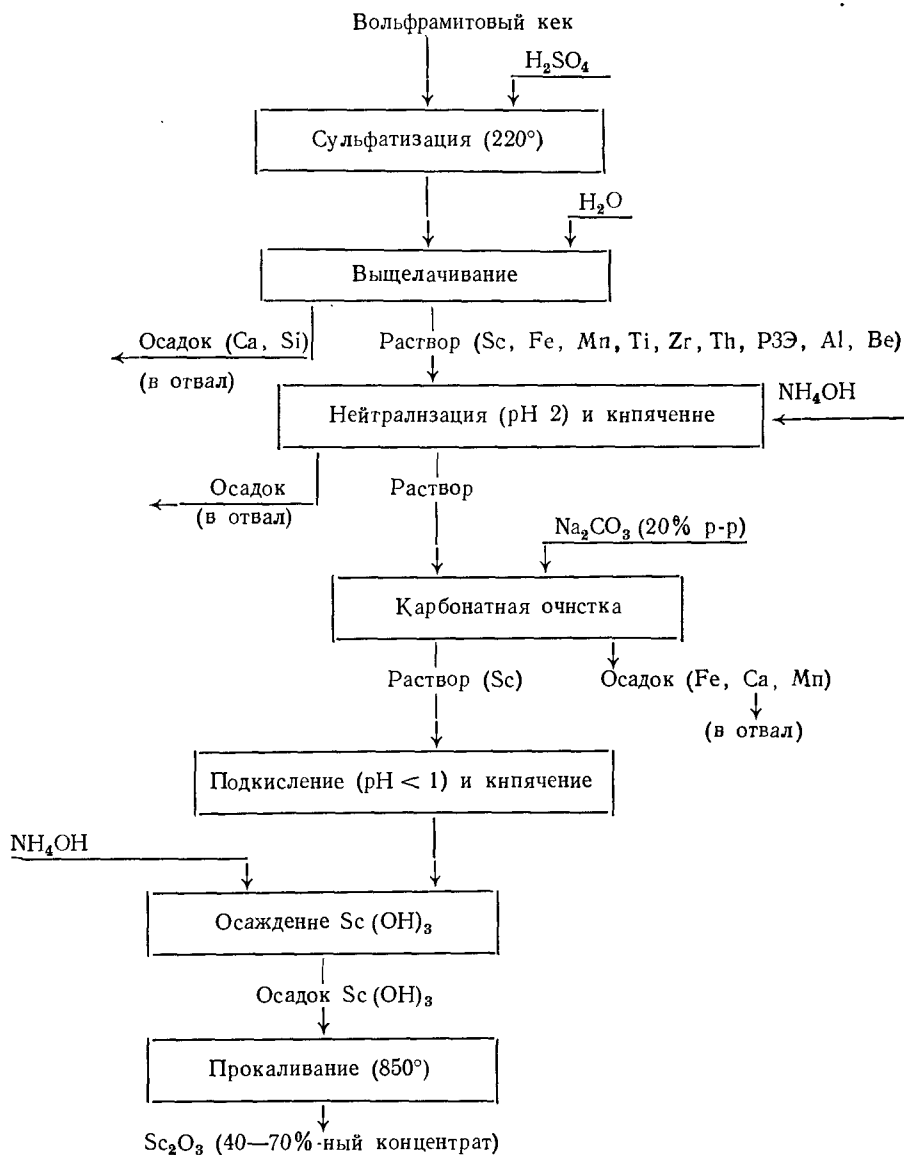


Рис. 11. Схема переработки вольфрамитовых кексов серноокислотным способом [17]

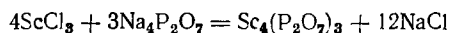
производстве чугуна [17], а также пироксенитов (после разложения сплавлением с NaOH и растворения осадка в 18%-ной соляной кислоте) [49].

Извлечение скандия из шлаков ферровольфрамового и оловянного производств.

В течение ряда лет в Советском Союзе разрабатывались рациональные пути извлечения скандия из шлаков, получаемых в процессе пирометаллургической переработки вольфрамитовых концентратов на ферровольфрам, и из шлаков от переплавки оловосодержащих концентратов, содержание скандия в которых колеблется от 0,04 до 0,25%. Основные примеси в шлаках — Fe, Si, Al, Ca, Ti, Mn, в некоторых случаях Th, PЗЭ и др. [50, 51]. Извлекать скандий из обоих шлаков предложено [43, 50—52], обрабатывая измельченный до 200 меш шлак 18%-ной соляной кислотой ($T:Ж = 1:1 \div 5$) при 80—90° 2—3 ч. Извлекается в раствор 86—96% Sc [50, 51]. Использование соляной кислоты более целесообразно, чем серной, так как солянокислая среда более удобна для последующих операций выделения скандия как методами осаждения (выделение фторида, оксалата и др.), так и при экстракции ТБФ. Кроме того, достигается более полный перевод скандия в раствор и лучшая фильтруемость осадка в присутствии $CaCl_2$ по сравнению с $CaSO_4$.

При переработке таких солянокислых растворов, содержащих значительное количество Fe и Mn, рекомендуется осажать скандий в виде малорастворимого фторида, вводя при pH 2 кремнефторид натрия [51]. Осадок ScF_3 , содержащий также Ca, Al, PЗЭ, Ti, Mn, обрабатывают серной кислотой, а затем проводят водное выщелачивание. Часть кальция при этом остается нерастворимым в виде $CaSO_4$. Для отделения от большого количества алюминия и остатков кальция осаждают гидроокиси, вводя NaOH при pH 10. Указанные примеси в этих условиях остаются в растворе. В осадок вместе с гидроокисью скандия выделяются Ti, Mn и другие примеси. Для очистки от Ti, Mn, остатков Al осадок гидроокисей растворяют в соляной кислоте и осаждают скандий щавелевой кислотой. Прокаливая при 600°, оксалаты переводят в окиси. После растворения в соляной кислоте, осаждения гидроокиси и прокаливания ее получают концентрат, содержащий 30% Sc_2O_3 и 70% Ln_2O_3 с общим извлечением из исходного шлака ~76%. Схема процесса приведена на рис. 12.

Существуют также рекомендации после разложения шлака соляной кислотой осажать скандий щавелевой кислотой, оставляя железо и марганец в растворе [50, 52]. В этом случае для более полной очистки от Fe, Mn, а также и от Ca и PЗЭ, переведя оксалаты прокаливанием в окислы и растворив последние в соляной кислоте при pH 2,5—3,0, осаждают $ScOHS_2O_3$, вводя тиосульфат натрия. От Th и Zr отделяют, осаждая их в виде иодатов. Скандий из раствора после этого выделяют в виде оксалата [50]. При переработке более бедных растворов, содержащих много примесей, осаждение фторида и оксалата скандия не дает удовлетворительных результатов. В этом случае рекомендуется выделять скандий в виде фитата $Sc_6C_6H_6P_6O_{27} \cdot 36H_2O$. Фитат скандия очень плохо растворяется в воде и минеральных кислотах [53], он дает возможность извлечь 98% скандия и достичь 40-кратного обогащения. Возможно также осаждение плохо растворимого пирофосфата:



Выход тот же, но концентрат получается более бедный скандием.

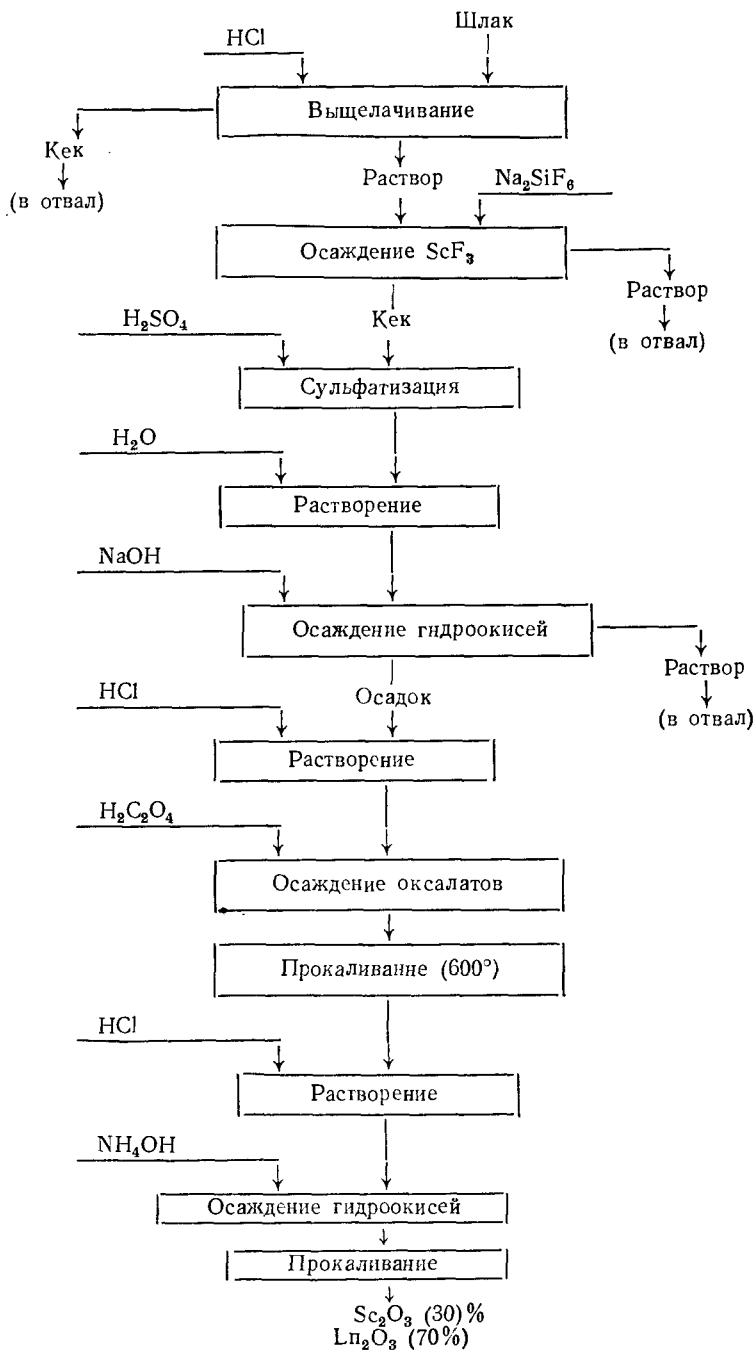


Рис. 12. Кремнефторидная схема извлечения скандия из шлаков от выплавки ферровольфрама [2]

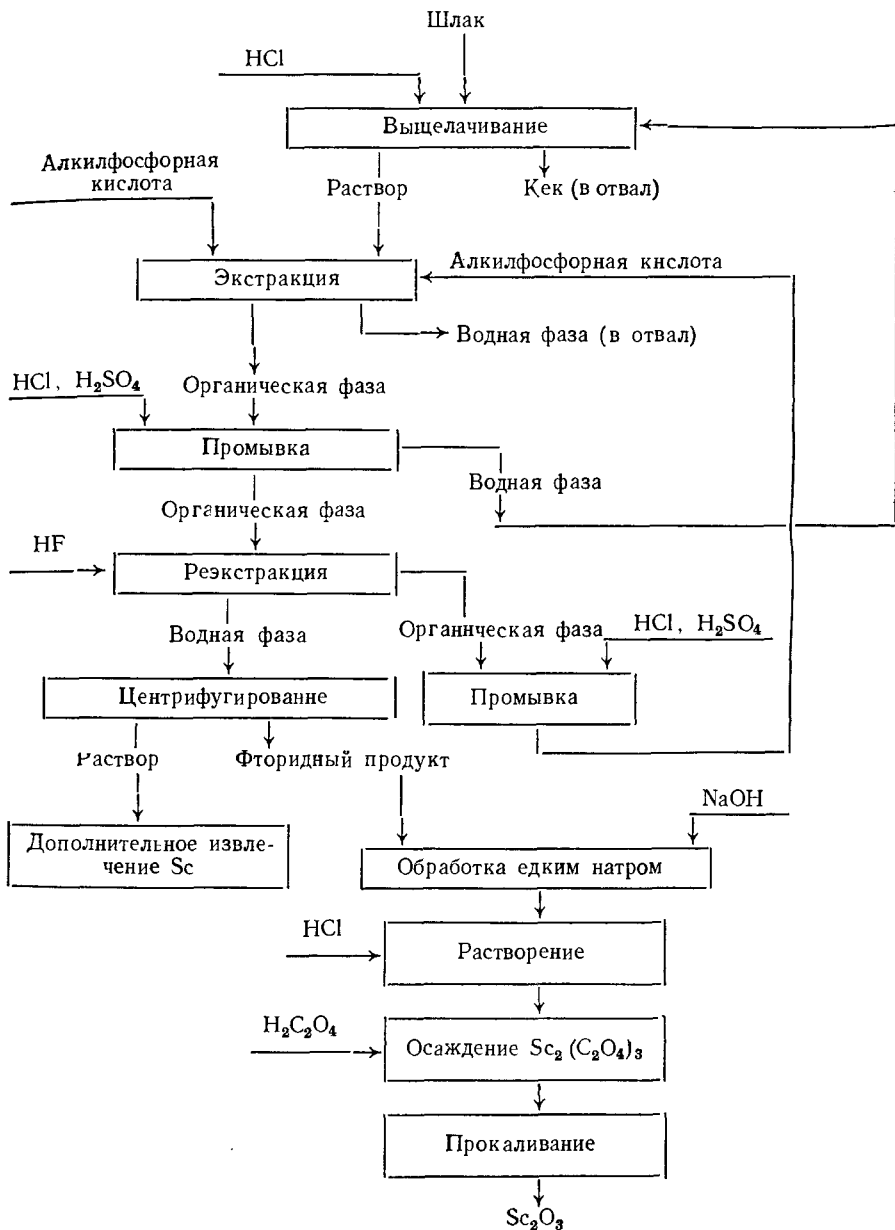
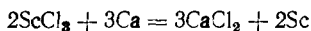


Рис. 13. Схема переработки шлаков словянского производства на окись скандия [2]

Недостаток обоих методов — большой расход осадителей (ввиду сосаждения многих примесей, в том числе Ti, Zr, Hf и Th), составляющий в первом случае 40-кратный избыток, во втором — 20-кратный, а также трудность перевода в другие соединения. В первом случае для перевода скандия в растворимую форму необходимо сплавлять фитат со щелочью или перекисью натрия, во втором — кипятить с концентрированным раствором щелочи.

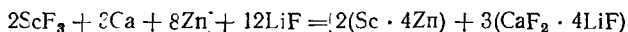
Значительные успехи получены в последнее время в извлечении скандия из бедных сырьевых источников экстракционными методами. Разработан и проверен в промышленных условиях метод экстракционного концентрирования и очистки скандия, получаемого из шлаков от переплавки оловянных концентратов. Этот же метод может быть применен и к переработке растворов, получаемых от разложения шлаков ферровольфрамового производства [43]. Схема процесса приведена на рис. 13. После выщелачивания шлака соляной кислотой получают раствор, содержащий 0,2—1,0 г/л Sc, 0,8—3 г/л Ti, 0,1—0,2 г/л Si, 11—30 г/л Ca, 0,1—1 г/л Sn, 3,5 г/л Al, 0,5—1,6 г/л Mg, до 2,6 г/л Zr, 0,5—2 г/л Fe, 0,03 г/л W, 110 г/л HCl. Экстрагируют скандий 0,3 М ДЭГФК в керосине при соотношении объемов водной и органической фаз 10 : 1. Органическую фазу промывают последовательно четыре раза 12—15%-ной соляной кислотой при соотношении 1 : 1, а затем 4 раза 45%-ной серной кислотой при том же соотношении фаз. Реэкстрагируют скандий плавиковой кислотой. Полученный фторид после центрифугирования обрабатывают раствором NaOH, переводя ScF₃ в Sc(OH)₃. Для получения чистой Sc₂O₃ проводят оксалатную очистку. Прямое извлечение скандия 75% [2, стр. 118].

Получение металлического скандия. Впервые металлический скандий получил в 1937 г. В. Фишер электролизом безводного ScCl₃ в эвтектическом расплаве KCl-LiCl при 700—800° на жидком катоде из химически чистого цинка. Скандий был получен в виде сплава с цинком (2% Sc). Из сплава цинк отгоняли в вакууме. В результате был получен губчатый скандий чистотой 94—98%, содержащий в качестве основных примесей Fe и Si. В настоящее время чаще всего скандий получают металлотермией, используя в качестве исходных веществ безводный фторид или хлорид скандия. Восстанавливают магнием или чаще кальцием в инертной атмосфере:



Термодинамические данные, обосновывающие процесс восстановления, приведены в гл. II. Процесс обычно ведут в тиглях из тугоплавкого металла (Ta или Mo), иногда в графитовых тиглях, выложенных внутри молибденом. В связи с тем, что скандий и шлак разделяются на два слоя лишь при 1500—1600°, а по некоторым данным при 1650°, фторид скандия восстанавливают вначале при 850°, повышая в конце процесса температуру до 1600°. После отделения от шлака металл переплавляют в вакууме (10⁻⁵ мм рт. ст.) для удаления остатков летучих примесей [55, 56]. Сохраняя тот же вакуум, возгоняют скандий при 1650—1700°. Общий выход чистого металла достигает 95%. В некоторых случаях в слитках скандия содержится от 3 до 12% Ca. Очищать

от него скандий рекомендуется вакуумной дистилляцией при 1650—1700° и 10⁻⁵ мм рт. ст. Выход металла достигает 95% при чистоте более 99% [55]. Чтобы уменьшить загрязнение танталом, рекомендуется добавлять металлы, образующие со Sc сплавы и дающие тем самым возможность вести восстановление при более низкой температуре. При магнетермическом восстановлении берут избыток Mg для образования сплава Sc-Mg. При восстановлении кальцием в связи с тем, что сплава со скандием не образуется, вводят цинк, дающий сплав с содержанием 60% Sc. Для понижения температуры плавления шлака вводят LiF. Схема восстановления: †



Процесс ведут в аргоне при 1100°. Из сплава цинк и примесь кальция отгоняют в вакууме. Полученную Sc-губку переплавляют в другой печи с водоохлаждаемым медным поддоном.

Восстанавливая хлорид скандия кальцием при 900° в атмосфере аргона, можно получить металл, загрязненный примесями Ca, CaO, CaCl₂, Si, ScCl₃. Указанные примеси, за исключением кремния, отмываются водой. Кремний отделяют обработкой 10%-ным раствором NaOH. Высушенный на воздухе, а затем в вакууме (10⁻⁴ мм рт. ст.) металл после плавления в вакууме (10⁻⁵—10⁻⁶ мм рт. ст.) при 500—600° имеет чистоту 97—97,5%. Более высокая степень чистоты (>99%) достигается дистилляцией при 1500—1600° в вакууме (10⁻⁵—10⁻⁶ мм рт. ст.) [57].

Предложено получать чистый скандий электролизом расплава фтороскандиата натрия, в котором растворено 2% Sc₂O₃, при 800° в атмосфере аргона. Выделяющийся металл непрерывно механически отделяют, добавляя в электролит необходимое количество фтороскандиата натрия и окиси скандия [58].

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Е. Бондарев. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 2, № 6, 1064 (1968).
2. Л. В. Фаворская. Химическая технология скандия. Алма-Ата, ОНТИ КАЗИМСа, 1969.
3. Б. И. Коган, В. И. Названова. Скандий. АН СССР, 1963.
4. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, О. П. Наумкин. Успехи физ. наук. 24, 2, 263 (1963).
5. Н. Я. Федоров, Е. С. Петров. Авт. свид. СССР, кл. 40с 3/20 (С22) № 197979. РЖ мет. № 3, ЗГ143 (1968).
6. В. Ф. Терехова, И. В. Буров. Физико-химические свойства и применение редкоземельных металлов. ГОСИНТИ, 1962.
7. Продукция редкометаллической промышленности. Цветметинформация. М., 1968.
8. И. В. Кононенко, Д. А. Толстопятова, А. А. Бандин. Изв. АН СССР, серия хим., № 11, 1890 (1963).
9. Minerals Yearbook, v. I—II. Bureau of Mines, 1969.
10. Mining Annual Rev., 83 (1965).
11. Л. Ф. Борисенко. Скандий. АН СССР, 1961.
12. Геохимия редких элементов, т. I. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Под ред. К. А. Власова. «Наука», 1964.

13. В. В. Щербина. Геология месторождений редких элементов. Вып. 8. Особенности геохимии скандия и типы его месторождений. Госгеолтехиздат, 1960.
14. В. А й а. Скандий. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой. ИЛ, 1958, с. 112—138.
15. В. Н. Алексеев. Курс качественного химического полумикроанализа. Госхимиздат, 1958.
16. М. Л. Навтанович, А. С. Черняк. Сб. «Технология добычи и обработки руд». Научные труды ИРГИРЕДМЕТа. Вып. 12, «Недра», 307 (1965).
17. Л. Н. Комиссарова, В. М. Шацкий, А. И. Зазубин, Г. Д. Саврукова, Викт И., Спицын. Сб. «Разделение близких по свойствам редких металлов». Металлургиздат, 1962, с. 155—167.
18. В. Фишер, О. Штейнхауэр, Е. Хоманн. Скандий. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой. ИЛ, 1958, с. 218—231.
19. В. Фишер. Р. Бок. Там же, с. 26—66.
20. Л. Н. Комиссарова. Там же, с. 5—17.
21. Викт. И. Спицын, Л. Н. Комиссарова, В. М. Шацкий, Г. Я. Пушкина. ЖНХ, 5, № 10, 2223 (1960).
22. Г. А. Лахтин, Н. И. Решетников, В. К. Поляков. Бюллетень ЦНИИОлова № 1,34 (1962). Новосибирск.
23. В. Фишер, И. Вернет, М. Цумбуш-Пфистерер. Скандий. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой. ИЛ 1958, с. 107—111.
24. М. Л. Навтанович, А. С. Черняк. ЖПХ, 35, № 4, 730 (1962).
25. Г. А. Лахтин, Л. П. Полякова, В. Е. Полякова, Н. И. Решетников. Бюллетень ЦНИИОлова № 3, 30 (1962), Новосибирск.
26. Б. Г. Коршунов, С. Л. Стефанюк. Введение в хлорную металлургию редких элементов. «Металлургия», 1970.
27. Ф. Петру, В. Гаек, В. Прохазка. Скандий. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой. ИЛ, 1958, с. 139—146.
28. П. П. Мельников, Д. А. Предводителев, Н. А. Чернов, Л. Н. Комиссарова. Известия вузов. Цветная металлургия, 12, № 5, 86 (1969).
29. А. П. Самоделов, Г. Т. Пихтер. Бюллетень ЦНИИОлова № 4, 47 (1961). Новосибирск.
30. Р. С. Виккери. Скандий. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой. ИЛ, 1958, с. 92—100.
31. F. H. Spedding, J. E. Powell, E. J. Wheelwright. J. Amer. chem. Soc., 76, 612 (1954).
32. F. H. Spedding, J. E. Powell, A. H. Daane, M. A. Hiller, W. H. Adams. J. Electrochem. Soc., 105, № 11, 683 (1958).
33. Намакики Hiroshi, Kuroda Rokugo. Talanta, 10, Lebr. 153—162 (1963); РЖХ, 14Г61 (1964).
34. А. Краус, Ф. Нельсон, Г. Смит. Скандий. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, ИЛ, 1958, с. 101—106.
35. J. Massone. J. für prakt. Chemie, 4, № 14, 20 (1961).
36. Намакучи Higoshi и др. J. Chromatog., 18, № 3, 556 (1965); РЖХ, 6Г54 (1966).
37. Сигэмацу Цунэнобу, Табуси Масаяки. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 84, № 3, 263 A18 (1963).
38. Д. Пеллард, Дж. Фэррис, Р. Грей, Г. Мэзон. Скандий. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой. ИЛ, 1958, с. 67—82.
39. С. W. Kuhlman, L. P. Lang. Патент США № 30, 13859, 19.12.61.
40. А. П. Самоделов. Бюллетень ЦНИИОлова № 3, 44 (1964), Новосибирск.
41. Д. Р. Перрард. J. Inorg. Nucl. Chem, 10, (3—4), 216 (1959).
42. L. D. Lash, J. R. Ross. J. of Metals, 13, № 8, 555 (1961).
43. М. Л. Навтанович, А. С. Черняк, Ю. Е. Сутырин. ЖПХ 38, № 2, 345 (1975).
44. R. G. Canning. Proc. Austral. Inst. Mining Met. № 198, 113 (1961).

45. R. Herfried, Dietmar. Z. Chem. Techn., 17, 234 (1956).
46. J. R. Ross, C. H. Schack. U. S. Bureau of Mines Report of Invest. № 65, 80 (1965).
47. Petru F., Hájek B., Procházká V. Chem. prumysl., 7 № 5, 230 (1957).
48. Petru F., Hájek B., Kutera F., Navrátil J. Chem. prumysl., 9, № 4, 174 (1959).
49. Л. Н. Комиссарова, Л. Ф. Борисенко, В. М. Шацкий. ЖНХ, 38, № 2, 242 (1965).
50. Г. А. Лахтин, Н. И. Решетников, В. Е. Поляков. Пути совершенствования техники и технологии в оловодобывающей промышленности, № 1, 33 (1962).
51. Л. Ф. Фаворская, Г. А. Никифорова, А. И. Гурьева. Metallургия и хим. промышленность Казахстана, № 4, 65 (1959).
52. М. Д. Навтанович, А. С. Черняк, ЖПХ, 35, 370 (1962).
53. А. И. Питерский, Р. Е. Бокова, А. Д. Романова. Metallургия и хим. промышленность Казахстана, № 4, 51 (1960).
54. Г. Бек. Скандий. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой. ИЛ, (1958), 185—188.
55. H. O. Nicolaus. V. D. I. Nachr., 14, № 36 (1960).
56. Ф. Спеддинг, А. Даан. Физико-химические исследования по металлургии редких металлов. Сб. переводов под ред. Л. Г. Березкиной. ИЛ (1963), с. 7—17.
57. Викт. И. Спицын, Л. Н. Комиссарова, А. А. Меньков. ДАН СССР, 139, № 4, 903 (1960).
58. R. Visker. Патент США 204—64, № 311467, 19.11.63.

ХИМИЯ ИТТРИЯ, ЛАНТАНА И ЛАНТАНОИДОВ

Элементы побочной подгруппы III группы периодической системы № 58—71 называются лантаноидами (общий символ Ln). Наряду с этим употребляют название — редкоземельные элементы (РЗЭ). Сюда же иногда присоединяют скандий и иттрий, хотя они имеют другое электронное строение. Скандий описан в I гл. Иттрий рассмотрим вместе с лантаноидами. Электронные конфигурации нейтральных атомов показаны в табл. 13 [1].

Таблица 13

Электронные конфигурации атомов иттрия, лантана и лантаноидов

Уровень	K			L			M			N				O			P
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s			
У	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2						
La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1	2			
Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6		2			
Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6		2			
Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6		2			
Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6		2			
Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6		2			
Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6		2			
Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2			
Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6		2			
Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6		2			
Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6		2			
Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6		2			
Tu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6		2			
Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6		2			
Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2			

4f-Электроны у них сильно экранированы электронами подуровней 5s и 5p, менее подвержены действию соседних атомов и молекул. Более устойчивое трехвалентное состояние лантана, гадолиния и лютеция среди других РЗЭ объясняется особенностью структуры их атомов. Структура иона La^{3+} одинакова со структурой инертного газа ксенона. Гадолиний в ряду лантаноидов находится на одинаковом расстоянии от лантана и от последнего члена ряда — лютеция. В его атоме подуро-

вень $4f$ наполовину заполнен ($4f^7$) и, как следует из квантовомеханических расчетов, должен быть очень устойчивым. Наконец, особая устойчивость электронной структуры атома лутеция объясняется окончательным заполнением подуровня f (т. е. $4f^{14}$) [2, 7].

Некоторые лантаноиды, кроме валентности III, проявляют также валентность IV (Ce, Pr, Tb) и II (Sm, Eu, Yb). Эти «аномальные» валентности объясняются различиями энергетических состояний на подуровне $4f$. Легко проявляемая церием валентность IV объясняется неустойчивостью $4f$ -подуровня. У церия появляются электроны на $4f$ -подуровне. Можно допустить, что они довольно непрочно закреплены на подуровне, поэтому сравнительно легко отрываются, образуется ион Ce^{4+} . Структура иона Ce^{4+} идентична структуре La^{3+} , а та в свою очередь подобна устойчивой структуре инертного газа ксенона. У следующего за церием празеодима на $4f$ -подуровне уже больше электронов. Атом Pr теряет два электрона с подуровня $6s$ и легко один электрон с подуровня $4f$; второй f -электрон теряется с большим трудом. Поэтому празеодим проявляет валентность IV в достаточно жестких условиях, например, при прокаливании на воздухе до 700° . Европий и самарий, стоящие перед гадолинием (электронная структура которого очень устойчива), в определенных условиях проявляют валентность ниже трех, а именно II. Европий теряет только два электрона с подуровня $6s$, что делает структуру иона Eu^{2+} сходной с устойчивой структурой иона Gd^{3+} . Электронная структура иона Sm^{2+} приближается к структуре иона Gd^{3+} , но не становится идентичной. В результате соединения самария (II) менее устойчивы, чем такие же соединения европия. У тербия на подуровне $4f$ девять электронов. В определенных условиях тербий способен терять не только два электрона с подуровня $6s$; он еще может терять два электрона с подуровня $4f$, что делает электронную структуру его иона Tb^{4+} сходной со структурой иона Gd^{3+} . Наконец, иттербий, подобно европию, может быть не только трех-, но также и двухвалентным. После потери его атомом двух электронов с подуровня $6s$ возникает ион Yb^{2+} , сходный по структуре с устойчивым ионом Lu^{3+} .

Структура атомов РЗЭ и проявляемая ими валентность указывает на внутреннюю периодичность среди них. Наиболее устойчивые электронные конфигурации наблюдаются у La, Gd, Lu; это как бы благородные газы во внутренней периодической системе. Лантаноиды, стоящие близко к лантану, или гадолинию, или лутецию, стремятся к более устойчивой конфигурации «благородного газа». Этим объясняется переменная валентность у некоторых РЗЭ, что можно видеть на рис. 14.

Как показано в табл. 14, радиусы атомов и ионов РЗЭ закономерно уменьшаются от La к Lu. Это явление известно под названием лантаноидного сжатия. Причина сжатия — экранирование одного электрона другим в той же оболочке. Лантаноидное сжатие следует квалифицировать как f -сжатие. Оно есть следствие заполнения $4f$ -подуровня. Он расположен ближе к ядру, нежели d -подуровень, а его экранирующее действие настолько велико, что влияние возрастающего заряда ядра сильно затормаживается. От церия к лутецию атомный радиус

Радиусы атомов и ионов иттрия и РЗЭ; окраска их соединений [3, 4, 6, 10]

Элемент	Атомный радиус (для координационного числа 12), Å	Радиус иона M^{n+} , Å	Цвет окисла	Валентность в оксидах и кислородсодержащих солях	Валентность в бескислородных соединениях	Окраска ионов в водных растворах
Y	1,801	0,88	Белый	3	—	Y^{3+} — бесцветный
La	1,877	1,061	»	3	3	La^{3+} — бесцветный
Ce	1,825	1,034	Бледный лимонно-желтый	3 (и 4)	3 и 4	Ce^{3+} — бесцветный Ce^{4+} — красно-оранжевый
Pr	1,828	1,013	Черный	3 (и 4)	3	Pr^{3+} — зеленый
Nd	1,821	0,995	Голубой	—	—	Nd^{3+} — фиолетовый
Pm	—	0,979	—	—	—	Pm^{3+} — ярко-розовый
Sm	1,802	0,964	Соломенно-желтый	3	3 (и 2)	Sm^{2+} — оранжевый Sm^{3+} — бледно-желтый
Eu	2,042	0,950	Белый с розоватым оттенком	3	3 (и 2)	Eu^{2+} — соломенно-желтый Eu^{3+} — бледно-розовый
Gd	1,802	0,938	Белый	3	3	Gd^{3+} — бесцветный
Tb	1,782	0,923	Темно-коричневый	3 (и 4)	3	Tb^{3+} — бледно-розовый
Dy	1,773	0,908	Белый с зеленоватым оттенком	3	3 (4)	Dy^{3+} — желтоватый
Ho	1,776	0,834	Бледный лимонно-желтый	3	3	Ho^{3+} — бледный лимонно-желтый
Er	1,757	0,881	Ярко-розовый	3	3	Er^{3+} — ярко-розовый
Tu	1,746	0,869	Белый с зеленоватым оттенком	3	3 (2)	Tu^{3+} — зеленоватый
Yb	1,940	0,858	Белый	3	3 (и 2)	Yb^{3+} — бесцветный
Lu	1,734	0,848	Белый	3	3	Lu^{3+} — бесцветный

изменяется незначительно — на 0,091 Å. При лантаноидном сжатии атомные радиусы сокращаются намного меньше, чем при *d*-сжатии. Большое сходство атомных и ионных радиусов РЗЭ находит отражение

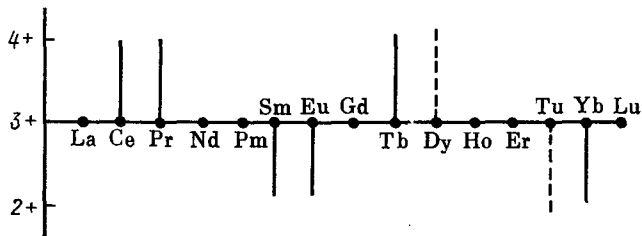


Рис. 14. Схема валентных состояний редкоземельных элементов (пунктир — предполагаемые валентности)

в значительном сходстве их химических свойств. Однако уменьшение ионных радиусов от La к Lu все же обуславливает химическое различие, в частности несколько понижается основной характер элементов, изменяется растворимость солей, устойчивость комплексных соединений и др.

Среди свойств РЗЭ, объясняющихся также электронной структурой, отметим парамагнетизм и высокую парамагнитную восприимчивость. Это обусловлено экранированием магнитно-активного $4f$ -подуровня электронами внешних оболочек. Лантан, лютеций, иттрий, скандий диамагнитны, остальные парамагниты. У гадолиния ниже 16° проявляется ферромагнетизм. На рис. 15 представлены магнитные моменты ионов L_n^{3+} . Кривая распадается на две ветви с максимумом у празеодима и диспрозия. Остается труднообъяснимым аномальное значение парамагнетизма у европия [5—7].

Магнитные свойства РЗЭ

используются в методах исследования их соединений для идентификации и определения чистоты вещества, для контроля за разделением элементов в процессе фракционирования и т. д. Искусственное изменение магнитного состояния вещества сопровождается изменением его температуры. Это позволило употребить октагидрат сульфата гадолиния для получения низкой температуры ($0,29^\circ\text{K}$). С помощью сульфата и фторида церия, этилсульфата диспрозия можно достичь температуры, близкой к $0,09^\circ\text{K}$. Иттрий и лантаноиды находят применение в ферромагнетиках. Они имеют большое значение в устройствах сверхдальней связи, в ячейках «памяти» электронных машин и других областях радиоэлектроники.

Краткая история открытия и распространение в природе лантана и лантаноидов. История открытия редкоземельных элементов сводится в основном к следующему. Смесь РЗЭ была выделена впервые в 1794 г. финским химиком Гадолином из минерала иттербита. Этот минерал назван позже гадолинитом в честь Гадолина [7]. В 1797 г. открытие Гадолина было подтверждено Экаберггом, который выделенные земли назвал иттриевыми землями. В 1803 г. Клапорт, а также Хизингер и Берцелиус, анализируя минерал, названный церитом, выделили из него новые земли, названные цериевыми. В 1814 г. Берцелиус и Ган из иттриевых земель выделили цериевые земли с помощью двойного сульфата калия. Оказалось, что иттриевые земли есть смесь цериевых и иттриевых земель. В 1837 г. в результате исследования цериевых земель, полученных из церита, гадолинита и ортита, Мозандеру удалось выделить лантан, а в 1842 г. — лантан и дидим. В 1843 г. Мо-

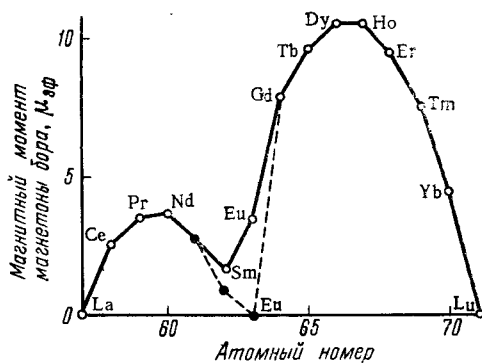


Рис. 15. Магнитные моменты трехзарядных ионов РЗЭ

зандер разделил иттриевые земли с помощью дробного осаждения оксалатов щавелевой кислотой или гидроокисей из кислого раствора аммиаком на окислы иттрия, эрбия и тербия. Методы разделения, применявшиеся Мозандером и его учителем Берцелиусом, легли в основу всех позднейших исследований, посвященных редкоземельным элементам. Последующий период, до 1878 г., был периодом детального изучения свойств и способов получения отдельных соединений, определения атомных весов и т. д.

В 1878 г. Мариньяк выделил новую землю, названную иттербием. В 1879 г. шведский исследователь Клеве путем дробной кристаллизации показал, что в эрбии содержатся элементы тулий и гольмий. Значительное пополнение фактического материала по химии редкоземельных элементов дали работы Ауэра фон Вельсбаха. В 1885 г. ему удалось разложить дидим методом дробной кристаллизации двойных нитратов, предложенным Д. И. Менделеевым, на два новых элемента. Их он назвал празеодим и неодим. В 1886 г. Мариньяк из минерала самарскита выделил элемент, названный позднее гадолинием. В 1886 г. Лекок де Буабодран выделил из прежнего гольмия диспрозий. В 1892 г. Лекок де Буабодран, а в 1896 г. также французский исследователь Дамарсей установили спектроскопически сложность прежнего самария, из которого Демарсей и выделил европий. В 1905 г. французский ученый Урбэн, а несколько позднее независимо от него Ауэр фон Вельсбах выделили из прежнего иттербия соединение еще одного нового элемента. Этот элемент Урбэн назвал лютецием, а Вельсбах — кассиопеем. Согласно постановлению международной комиссии по атомным массам, для элемента № 71 в 1949 г. было принято название «лютеций» со знаком Lc.

Таким образом, к 1907 г. были открыты 14 редкоземельных элементов (а также скандий и иттрий). Элемент № 61 до настоящего времени в природе обнаружен не был даже в ничтожных количествах. Он впервые искусственно получен только в 1947 г. Маринским и Гленденином в США [8] из продуктов деления урана в ядерном реакторе; назван прометием. Установлено существование одиннадцати его изотопов — от ^{141}Pm до ^{151}Pm . Наиболее долгоживущий изотоп ^{147}Pm (2,64 г); получено несколько миллиграммов розовой соли иона $^{147}\text{Pm}^{3+}$. Иттрий был открыт в 1842 г. Мозандером. Кларк иттрия $2,8 \cdot 10^{-3}$ вес. %. В природе иттрий встречается в минералах совместно с PЗЭ.

В 1871 г. Д. И. Менделеев приписал известным в то время оксидам редкоземельных элементов формулу Ln_2O_3^* , а высшему оксиду церия — CeO_2 , что впоследствии подтвердилось. Д. И. Менделееву принадлежит огромная заслуга в правильном выборе валентности PЗЭ. Работа по разделению солей отдельных редкоземельных элементов цериевой подгруппы, Д. И. Менделеев указал на возможность применения для этой цели метода дробной кристаллизации. Так, метод впоследствии был использован в исследовательских работах Дроссбахом в Германии, Демарсеем, Урбэном и Лакомбэ во Франции и И. Н. Заозерским в России.

* Ln — здесь и в дальнейшем — лантаноиды.

Известно, что распространенность химических элементов четных номеров больше, чем нечетных (правило Гаркинса). Более распространены атомы, ядра которых содержат 28, 50 и 82 нейтрона. Это — иттрий (50 нейтронов), церий (82 нейтрона) [9]. Число минералов, содержащих РЗЭ, очень велико — более 160. По А. П. Виноградову (1949 г., литосфера), распространенность иттрия и лантаноидов следующая (в кларках): лантан — $1,8 \cdot 10^{-3}$, церий — $4,5 \cdot 10^{-3}$, празеодим — $7,0 \cdot 10^{-4}$, неодим — $2,5 \cdot 10^{-3}$, самарий — $7 \cdot 10^{-4}$, европий — $1,2 \cdot 10^{-4}$, гадолиний — $1,0 \cdot 10^{-3}$, тербий — $1,5 \cdot 10^{-4}$, диспрозий — $4,5 \cdot 10^{-4}$, гольмий — $1,3 \cdot 10^{-4}$, эрбий — $4,0 \cdot 10^{-4}$, тулий — $8 \cdot 10^{-5}$, иттербий — $3 \cdot 10^{-4}$, лютеций — $1,0 \cdot 10^{-4}$, иттрий — $2,8 \cdot 10^{-3}$. Некоторые сведения о геохимии РЗЭ приведены в [11]. Среди лантаноидов наиболее распространены лантан, церий и неодим: церия в земной коре больше, чем олова; иттрия больше, чем свинца; менее распространены празеодим, самарий, гадолиний, диспрозий, эрбий и иттербий; самые редкие — европий, тербий, гольмий, тулий и лютеций. РЗЭ входят в значительных концентрациях в различные комплексные руды, содержащие торий, титан, ниобий и другие элементы.

РЗЭ подразделяются на две подгруппы: 1) цериевая — лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий (последний иногда включают в подгруппу иттрия); 2) иттриевая — гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттрий и лютеций. В литературе приняты также термины «легкие лантаноиды» (от лантана до гадолиния) и «тяжелые лантаноиды» (от тербия до лютеция).

Физические и химические свойства иттрия и лантаноидов. РЗЭ имеют серебристо-белый цвет (неодим и празеодим с желтоватым оттенком), в порошкообразном состоянии — от серого до черного. Большая их часть кристаллизуется в плотной гексагональной решетке, за исключением церия, иттербия, самария и европия (табл. 15). Изменение атомных объемов иллюстрируется рис. 16. Для сопоставления верхней и нижней пунктирными линиями показано изменение атомных объемов двух- и четырехвалентных элементов, соседних с лантаноидами в периодической системе. Гексагональная плотная упаковка при достаточно высокой температуре превращается в кубическую плотную с тем же координационным числом. Всем им присущ полимерфизм. В химически чистом виде они имеют высокую электропроводность. Пластичны, имеют твердость порядка 20—30 единиц по Бринеллю. Твердость их зависит от чистоты, термической обработки и обычно воз-

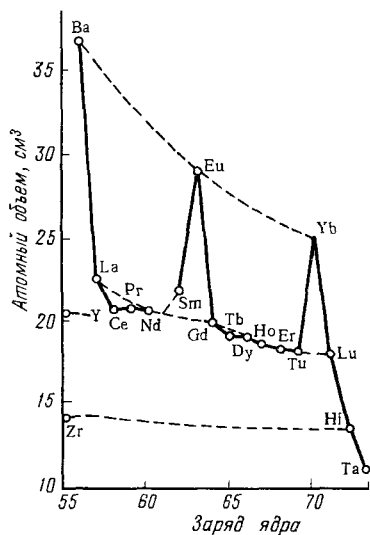


Рис. 16. Кривая атомных объемов РЗЭ

Физические свойства редкоземельных металлов

Элемент	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Сечение захвата тепловых нейтронов, барн	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å		Плотность, г/см ³
					a	c	
La	920	3470	8,9	Гексагональная плотноупакованная	3,770	12,199	6,18
Ce	797	3470	0,70	Кубическая гранецентрированная	5,1612	—	6,79
Pr	935	3017	11,12	Гексагональная плотноупакованная	3,6725	11,8354	6,71
Nd	1024	3210	44,0	То же	3,6579	11,7912	6,96
Sm	1072	1670	6500	Ромбоэдрическая	8,966	—	7,50
Eu	826	1430	4500	Объемно-центрированная кубическая	4,5820	—	5,30
Gd	1312	2830	44000	Гексагональная плотноупакованная	3,6360	5,7826	7,80
Tb	1364	2480	44	То же	3,6010	5,6936	8,19
Dy	1407	2330	1100	» »	3,5903	5,6475	8,35
Ho	1461	2490	64	» »	3,5773	5,6188	8,65
Er	1497	2390	166	» »	3,5583	5,5874	9,01
Tu	1545	1720	118	» »	3,5375	5,5546	9,20
Yb	824	1320	36	Гранецентрированная кубическая	5,4862	—	7,02
Lu	1652	3000	108	Гексагональная плотноупакованная	3,5031	5,5509	9,79
Sc	1530	2730	13	То же	3,3090	5,2733	2,90
Y	1502	2630	1,38	» »	3,6474	5,7306	4,50

растает по мере увеличения атомного номера. По некоторым данным, твердость меняется следующим образом: лантан — 36, церий — 19, неодим — 33, празеодим — 55, скандий — 125, иттрий (после отжига в вакууме при 900° в течение 2 ч) — 53—57. Чистые лантан и церий куются, прессуются и прокатываются в листы. Церий вытягивается в проволоку. В литературе недостаточно освещены механические свойства отдельных РЗЭ (прочность на растяжение, сжатие и др.). Эти данные представляют большой интерес для дальнейшего исследования и расширения области применения РЗЭ [12, 13].

Редкоземельные элементы заметно различаются давлением пара при температуре плавления. По уменьшению летучести металлы располагаются в ряд: $\text{Eu} > \text{Yb} > \text{Sm} > \text{Lu} > \text{Tb} > \text{Ho} > \text{Dy} > \text{Er} > \text{Gd}$. У самария, иттербия и европия высокое давление пара и ниже температуры плавления.

Имеются различия в коррозионных свойствах РЗЭ. Наибольшая коррозионная устойчивость у средних лантаноидов. Наоборот, металлы конца ряда лантаноидов проявляют повышенную склонность к коррозии [14] (табл. 16).

Таблица 16

Стандартные потенциалы иттрия и лантаноидов [5]

Элемент	E° , В	Элемент	E° , В
La	—2,52	Tb	—2,39
Ce	—2,48	Y	—2,37
Pr	—2,47	Dy	—2,35
Nd	—2,44	Ho	—2,32
Pm	—2,42	Er	—2,30
Sm	—2,41	Tu	—2,28
Eu	—2,41	Yb	—2,27
Gd	—2,40	Lu	—2,25
		(Sc)	—1,88

Редкоземельные металлы и иттрий химически активны: во влажном воздухе тускнеют, покрываясь пленкой окисла. Элементы иттриевой подгруппы значительно устойчивее на воздухе, чем элементы цериевой подгруппы [15]. При нагревании в атмосфере кислорода лантаноиды загораются, образуя окислы. Разлагают холодную воду несколько медленнее, чем горячую, вытесняя водород. Сродство к кислороду понижается с возрастанием порядкового номера. Растворяются в серной и соляной кислотах любой концентрации, а также в концентрированной азотной кислоте. Щелочи на них не действуют даже при нагревании. С галогенами взаимодействуют при сравнительно невысокой температуре; интенсивность взаимодействия уменьшается от фтора к йоду. При сплавлении с серой, теллуром, селеном образуют сульфиды, теллуриды, селениды. С углеродом и углеродсодержащими газами образуют карбиды LnC_2 . При сплавлении с фосфором дают фосфиды LnP , с водородом (медленно — при комнатной температуре, быстро — при нагревании) образуют гидриды LnH_3 и LnH_2 . Иттрий с водородом образует

в интервале 315—540° устойчивые металлические гидриды различного состава [17]. При нагревании до температуры красного каления реагируют с азотом, образуя нитриды LpN .

Редкоземельные металлы — хорошие восстановители; восстанавливают многие окисы до металла (окись железа, окись марганца и др.). CO и CO_2 восстанавливаются церием при красном калении до углерода. РЗЭ и Y со многими металлами и неметаллами образуют сплавы и интерметаллические соединения: $MeLp$, $MeLp_2$, $MeLp_3$, Lp_3Me , $LpMe$, $LpMe_2$ и др. где Me — металлы I, II, III и т. д. групп [16]. В литературе приведены диаграммы состояния многих систем: Fe-Sc, Fe-Nd, Fe-Gd, Hf-Sc(Ce, Er), V-Sc, Ca-Eu, Tb-Re, Lp-Ga и др. [17—22]. Система с Fe характеризуется наличием интерметаллических соединений, число которых растет с атомным номером редкоземельного металла. С селеном и теллуром РЗЭ дают устойчивые соединения типа $PrSe$, $PrTe$, Pr_3Se_4 , Pr_2Se_3 , Pr_2Te_3 и т. д. [18]. В системах $Lp-Ga$ образуется ряд галлатов [116—119].

Соединения с кислородом. Окислы. Окислы РЗЭ получают, прокаливая гидроксиды, карбонаты, оксалаты, соли некоторых других кислот при 800—1200°. Если реакция идет на воздухе, то получаются окислы Lp_2O_3 , и только соединения церия, празеодима, тербия в этих условиях образуют высшие окислы CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 (точный состав высших окислов празеодима и тербия до сих пор окончательно не установлен) [22, 23]. Pr_2O_3 и Tb_2O_3 получены восстановлением окислов Pr_6O_{11} и Tb_4O_7 в токе водорода при 600° [24]. Способность церия легко образовывать соединения, в которых он четырехвалентен, практически чрезвычайно важна, так как она широко используется для отделения церия от прочих лантаноидов. Все окислы РЗЭ — очень прочные соединения. Имеют высокие теплоты образования (La_2O_3 143 ккал/г-атом кислорода), что отличает их от окислов других металлов. Окислы могут быть получены в виде аморфного порошка или с хорошо выраженной кристаллической структурой. Некоторые из них кристаллизуются в решетке гексагонального типа, некоторые имеют кубическую решетку. Получение кристаллических форм требует определенных условий и главным образом зависит от температуры.

Низшие окислы LpO . Двухвалентное состояние самария, европия и итербия известно давно, но окислы SmO , EuO , YbO получили и изучили их структуру лишь в последние годы. SmO получают, восстанавливая Sm_2O_3 самарием в вакууме при 1125—1800° [25] или углеродом. Метод успешно применяется при возгонке из смеси РЗЭ [26]. EuO получают так же, как SmO [25, 26]; лучше вести процесс $Eu_2O_3 + C = 2EuO + CO$. Восстанавливая Yb_2O_3 углеродом при 1300—1450° под давлением 10^{-3} мм рт. ст., получают дистиллят YbO .

Полуторные окислы тугоплавки. Температура плавления La_2O_3 более 2000°, Ce_2O_3 в атмосфере азота 1965°. Примерно такого порядка температура плавления окислов остальных РЗЭ. Все полуторные окислы гигроскопичны и поглощают из воздуха CO_2 . В воде почти не растворяются. Растворимость некоторых окислов в воде (моль/л): La_2O_3 — $1,23 \cdot 10^{-5}$, Pr_2O_3 — $0,61 \cdot 10^{-5}$, Nd_2O_3 — $5,75 \cdot 10^{-6}$, Er_2O_3 — $1,28 \cdot 10^{-5}$. С водой они реагируют, выделяя тепло и образуя гидроксиды, что осо-

бенно характерно для La_2O_3 . Более слабо это свойство выражено у других лантаноидов. Теплота растворения окисла уменьшается с увеличением порядкового номера элемента. Довольно легко полуторные окислы растворяются в минеральных кислотах, при этом растворимость заметно уменьшается у последних членов (Yb, Lu) лантаноидного ряда.

Д в у о к и с ь ц е р и я CeO_2 — белый с желтоватым оттенком плотный кристаллический порошок. Разница в оттенках зависит от размера зерен окиси. Различные оттенки окраски могут быть объяснены также наличием примесей окислов других РЗЭ. Температура плавления $\sim 2600^\circ$, обладает большей электропроводностью, чем другие Ln_2O_3 . Высокая теплота образования обуславливает значительную ее устойчивость. Восстановление водородом до металла наблюдается в присутствии никеля при 1380° . Чистая прокаленная CeO_2 трудно растворяется в соляной и азотной кислотах, хорошо — в HNO_3 в присутствии иона F^- . Растворимость улучшается в присутствии восстановителя. До полуторной окиси восстанавливается кальцием. Растворяется полностью в серной кислоте при температуре ее кипения; в присутствии гидрохинона растворение протекает при более низкой температуре. Образует с Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Yb_2O_3 твердые растворы в любом соотношении компонентов [31].

Д в у о к и с ь п р а з е о д и м а PrO_2 получают, прокаливая Pr_2O_3 при повышенном давлении кислорода и температуре около 400° или сплавления нитрат празеодима с нитратом калия при $400\text{—}450^\circ$. CeO_2 и PrO_2 неограниченно растворяются друг в друге и ограниченно растворяют полуторные окислы других РЗЭ; в свою очередь, растворяются в последних до определенного предела.

Окислы РЗЭ способны вступать во взаимодействие с окислами других металлов и давать соединения типа LnMeO_3 (где Me—Co, Ga, Fe и др.) и MeLnO_2 , Me_3LnO_3 (где Me—Na, Li и др. Ln—Pr, Tb и др.) [6]. Термическая и химическая устойчивость в ряду соединений этого типа растет от лантана к лютецию [24, 27].

Исследованы состав и кристаллическая структура соединений, образующихся при взаимодействии Ln_2O_3 и трехоксида урана: $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где Ln — La, Pr, Nb, Sm) [28]. Термодинамические свойства полуторных окислов иттрия и РЗЭ описаны в [29, 30].

Гидроокиси. Гидроокиси типа $\text{Y}(\text{OH})_3$ и $\text{Ln}(\text{OH})_3$ выпадают в виде аморфных осадков от действия солей иттрия и РЗЭ на водные растворы аммиака или щелочей. рН осаждения Y^{3+} из раствора нитрата 7,39, хлорида 6,78, сульфата 6,8 и ацетата 6,83. рН осаждения гидроокисей лантана и лантаноидов в соответствии с их порядковыми номерами и ионными радиусами лежит между 6,0 у Lu и 8,0 у La. Заметно отличается от них рН осаждения $\text{Ce}(\text{OH})_4$ (0,7—1,0), что используется при разделении РЗЭ. Методы получения гидроокисей описаны в литературе довольно подробно. Но физико-химические свойства и состав гидроокисей, полученных в различных условиях, изучены недостаточно. В [31] описаны реакции образования гидроокисей некоторых РЗЭ. Методами физико-химического анализа — растворимости, измерения

pH, измерения электропроводности, измерения объема осадков — изучено влияние аниона соли и концентрации раствора на процесс образования гидроокиси в серноокислых, соляноокислых и азотнокислых растворах $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{LnCl}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$. Выделению гидроокиси предшествует образование основных солей, состав и устойчивость которых зависят от концентрации раствора. По мере разбавления раствора основные соли меняют состав и затем переходят в гидроокись. Гидроокиси иттрия, лантана и лантаноидов выпадают в виде студенистого осадка. Хорошо растворяются в соляной, азотной и серной кислотах, образуя соли. Все гидроокиси адсорбируют CO_2 из воздуха, поэтому обычно содержат основные карбонаты, а гидроокись иттрия при стоянии на воздухе постепенно превращается в карбонат. Адсорбционная способность гидроокисей проявляется довольно ярко. $\text{La}(\text{OH})_3$ и $\text{Y}(\text{OH})_3$ предложены для использования в качестве специальных адсорбентов.

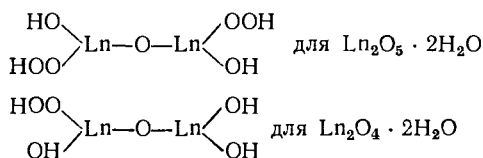
$\text{Ln}(\text{OH})_3$ имеют преимущественно основной характер и по силе входят между $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Металлические свойства PЗЭ возрастают в следующей порядке Lu, Yb, Tu, Er, Ho, Dy, Tb, Sm, Gd, Eu, Y, Nd, Pr, Ce, La. Основные свойства гидроокисей заметно понижаются с уменьшением объема атомов PЗЭ; чем меньше радиус иона Ln^{3+} , тем прочнее он удерживает ионы OH^- . Гидроокиси PЗЭ в некоторой степени амфотерны. Так, при сплавлении $\text{La}(\text{OH})_3$ с Na_2CO_3 получено легко гидролизующееся соединение $\text{Na}_2\text{La}_4\text{O}_7$. Амфотерные свойства обнаружены у гидроокисей иттербия, лютеция [32] и других PЗЭ [33]. Гидроокиси практически не растворяются в воде. Растворимость $\text{Ln}(\text{OH})_3$ меняется от $0,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л у Lu до $8,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л у La. Произведение растворимости гидроокисей при 25° находится в пределах от $3 \cdot 10^{-22}$ у La до $1 \cdot 10^{-25}$ у Lu [34].

В последнее время в литературе появились описание кристаллических гидроокисей лантана, иттрия и некоторых лантаноидов, полученных в виде микрокристаллов. Такие кристаллические гидроокиси получали нагреванием солей с 7—10 н. раствором NaOH при 200—400° в автоклаве. Рентгенографически доказано, что получаются два вида кристаллических гидроокисей: моногидроокиси $\text{LnO}(\text{OH})$ и тригидроокиси $\text{Ln}(\text{OH})_3$. Последние образуются при 160—260°. Гидроокиси служат исходным препаратом для получения различных соединений PЗЭ. Применяются в технологии разделения редкоземельных элементов методом дробного осаждения, где используются различие pH выделения гидроокисей и различие в их растворимости.

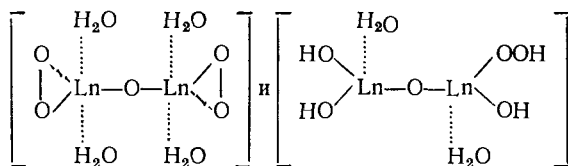
Гидроперекиси $\text{Ln}(\text{OOH})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получают из растворов солей или из гидроокисей в виде желатинообразных осадков действием щелочи и перекиси водорода. Гидроперекись церия имеет состав $\text{Ce}(\text{OOH})(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [35]. Гидроперекиси имеют различный цвет: лантана, гадолия и иттрия — белый, самария — кремовый, празеодима — светло-зеленый, церия — от оранжевого до темно-коричневого, европия — розовый. По-видимому, механизм образования гидроперекисей следующий [31]:



Структурные формулы можно изобразить либо так:



либо в виде двухъядерного комплекса:

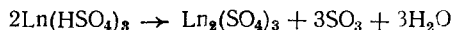
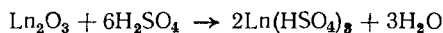


Перекисные соединения можно рассматривать как комплексы, потому что лантаноиды проявляют способность к комплексообразованию, а пероксогруппа $(\text{O} - \text{O})^{2-}$ — типичный лиганд [31].

Гидроперекиси очень неустойчивы. Находясь в равновесии с водными растворами, они теряют часть активного кислорода. Концентрированная H_2SO_4 разлагает их — выделяется озонированный кислород. Под действием разбавленной H_2SO_4 выделяется перекись водорода; так же действуют CO_2 и многие кислоты. При сушке над концентрированной серной кислотой перекиси теряют воду и часть активного кислорода; при 200° наступает полное отщепление активного кислорода. Гидроперекисные соединения РЗЭ до настоящего времени еще мало изучены.

Соли кислородсодержащих кислот. Сульфаты. Гидратированные сульфаты иттрия, лантана и лантаноидов состава $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ могут быть получены растворением окисей, гидроокисей или карбонатов в разбавленной серной кислоте и последующим упариванием растворов. Сульфаты выделяются с различным содержанием кристаллизационной воды: Y — 8; La — 3, 5, 6, 9, 16; Ce — 2, 4, 5, 8, 9, 12; Pr — 5, 6, 8, 12, 15; Nd — 8, 15; Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu — 8.

Безводные сульфаты можно получить, нагревая гидратированные сульфаты до $600\text{--}650^\circ$, иттрия — до 400° . Также их получают, действуя концентрированной H_2SO_4 на Ln_2O_3 при сильном нагревании с последующим удалением избытка кислоты. Сначала получают кислые сульфаты, которые при нагревании разлагаются:



Растворимость $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в воде
(в расчете на безводную соль, г/100 г H_2O) [49]

Элемент	0°C	20°C	40°C	Элемент	0°C	20°C	40°C
La	3,0	2,2	—	Tb		2,8	2,0
Ce	19,09	9,43	5,7	Dy		4,05	2,67
Pr	19,80	10,19	6,1	Ho		6,50	3,60
Nd	9,50	5,60	3,6	Er		12,96	3,97
Sm	3,98	2,10	—	Yb		28,17	18,5
Eu		2,0	1,5	Lu		37,8	13,5
Gd		2,3	1,7				

Сульфаты растворяются в воде (табл. 17). Растворимость уменьшается с повышением температуры. $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 100 г воды при 16° растворяется 4,47 г, при 95° — 1,99 г; $\text{La}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при 25° — 2,12%, при 50° — 1,26%, при 75° — 0,981%, считая на безводную соль.

Сульфаты РЗЭ склонны к образованию пересыщенных растворов. В этом они сходны с сульфатами кальция и натрия. Sm, Eu, Yb образуют сульфаты состава $\text{Ln}^{\text{III}}\text{SO}_4$. Это играет существенную роль в разделении РЗЭ. Сульфаты двухвалентных элементов можно получить катодным восстановлением сульфатов трехвалентных элементов, а также восстановлением амальгамой щелочных металлов или стронция [49]. Церий образует сульфат $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Его получают, нагревая растертую в порошок двуокись церия с избытком концентрированной H_2SO_4 до температуры кипения. Двуокись, не растворяясь, переходит в интенсивно-желтый кристаллический сульфат, хорошо растворяющийся в воде. Водные растворы имеют кислую реакцию, что объясняется гидролизом соли. В результате гидролиза образуются комплексные гидроксосульфощериевые кислоты $\text{H}[\text{Ce}(\text{OH})_3\text{SO}_4]$, $\text{H}_4[\text{Ce}(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_2]$ и др. [36, 37]. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ выше 300° разлагается. Тетрагидрат $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образуется при растворении $\text{Ce}(\text{OH})_4$ в концентрированной серной кислоте. Он изоморфен с тетрагидратом сульфатов циркония и тория. В системе $\text{CeO}_2 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в интервале 25—200° из растворов с концентрацией серной кислоты 0—94% образуются восемь сульфатов церия (IV) различного состава. Некоторые из них могут быть использованы, в частности основные сульфаты — при очистке церия от сопутствующих РЗЭ [38—40].

РЗЭ проявляют способность образовывать комплексные соединения, устойчивость которых возрастает с увеличением порядкового номера элемента. К числу веществ, способных образовывать комплексные соединения с РЗЭ, относятся как неорганические, так и органические соединения.

Окисульфаты образуются при прокаливании безводных сульфатов. Они не растворяются в воде и разбавленной кислоте. Термически устойчивы до 1000°.

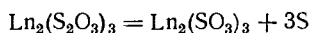
Сульфаты иттрия, лантана и лантаноидов с сульфатами щелочных металлов и аммония образуют двойные соединения типа $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ *

Они осаждаются при добавлении сульфатов щелочных металлов или аммония в растворы сульфатов, хлоридов или нитратов иттрия, лантана и лантаноидов. Двойные сульфаты элементов цериевой подгруппы практически не растворяются в насыщенных растворах сульфатов аммония, натрия и калия. Двойные сульфаты РЗЭ иттриевой подгруппы значительно растворяются, тербиевые РЗЭ занимают промежуточное положение. Различие в растворимости двойных сульфатов используется для предварительного разделения лантаноидов на две подгруппы. Ниже приведена растворимость двойных сульфатов самария, гадолиния и иттрия $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в насыщенном растворе сульфата калия (в г Ln_2O_3 на 100 мл раствора): Sm — 0,05, Gd — 0,77, Y — 4,685. Состав осадка двойного сульфата РЗЭ меняется в зависимости от количества добавляемого сульфата щелочного элемента.

Многими авторами с применением различных методов физико-химического анализа доказано существование следующих двойных сульфатов РЗЭ: $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 17), $2\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{Me}_2\text{SO}_4$ [41—45].

Тиосульфаты $\text{Ln}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ образуются при взаимодействии растворов тиосульфата натрия или бария с соответствующими солями иттрия и РЗЭ. Вследствие хорошей растворимости получаемых солей они не выпадают в осадок из разбавленных растворов, а из концентрированных растворов постепенно осаждаются в виде порошкообразной массы. Тиосульфаты РЗЭ могут быть полностью выделены в осадок этиловым или метиловым спиртом. При кристаллизации тиосульфатов первые фракции обогащаются легкими РЗЭ. В последних фракциях кристаллизуются тяжелые РЗЭ и итрий в следующем порядке: Y, Tb, Ho, Dy, Er, Yb.

Тиосульфаты РЗЭ хорошо растворяются в воде, растворимость увеличивается по мере возрастания атомных номеров элементов. Растворы не гидролизуются даже при кипячении. В воде, подкисленной соляной кислотой, разлагаются:



* $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ с сульфатами аммония, щелочных и других элементов также образует двойные соединения типа $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

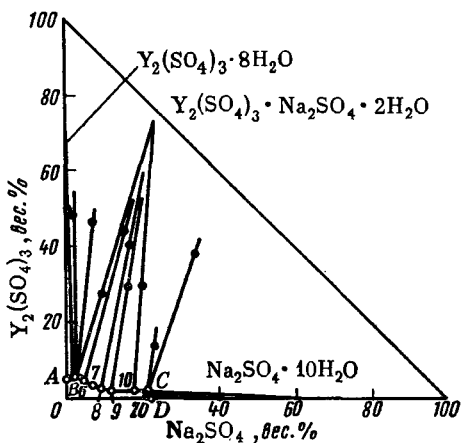
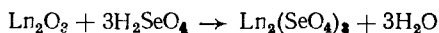


Рис. 17. Изотерма растворимости в системе $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°

Повышение температуры до 800—1000° ведет к разложению тиосульфатов: у Се образуется CeO_2 , а у остальных РЗЭ — окисульфиты $\text{Ln}_2\text{O}(\text{SO}_3)_2$.

Двойные тиосульфаты состава $\text{K}_3[\text{Ln}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$, $\text{Na}_5[\text{Ln}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]$ и $(\text{NH}_4)_3[\text{Ln}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ образуются взаимодействием тиосульфатов цериевой подгруппы РЗЭ с тиосульфатами калия, натрия и аммония. РЗЭ иттриевой подгруппы двойных тиосульфатов не образуют.

Селенаты иттрия и лантаноидов $\text{Ln}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получают, растворяя окиси, гидроокиси, карбонаты в селеновой кислоте и затем упаривая растворы. Выделяются кристаллогидраты с различным содержанием кристаллизационной воды:

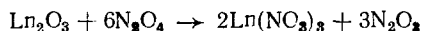


Селенат иттрия $\text{Y}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется при испарении раствора Y_2O_3 в растворе H_2SeO_4 ; хорошо растворяется в воде. Цериселенат $\text{Ce}(\text{SeO}_4)_2$ получают, действуя селеновой кислотой на церигидроокись. Селенаты лантаноидов более растворимы в воде, чем сульфаты.

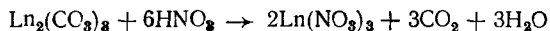
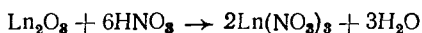
Селенаты редкоземельных элементов с селенатами щелочных металлов и аммония образуют двойные соединения $\text{Me}[\text{Ln}(\text{SeO}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [49].

Селениты $\text{Ln}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получают, действуя на растворы солей РЗЭ селенитом натрия или селенистой кислотой. Мало растворимы в воде и минеральных кислотах. Цериселенит $\text{Ce}(\text{SeO}_3)_2$ получают кипячением раствора нитрата церия с селенистой и азотной кислотами. Не растворяется в воде. Растворяется в минеральных кислотах в присутствии H_2O_2 .

Нитраты $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ получают, действуя на окислы иттрия и лантаноидов жидкой окисью N_2O_4 :



В виде кристаллогидратов нитраты получают, растворяя окиси, гидроокиси, карбонаты в азотной кислоте и затем упаривая растворы:



Выделяются они с различным числом молекул кристаллизационной воды: Y — 4, 6; La — 4, 5, 6; Ce — 1, 3, 4, 6; Pr — 2, 4, 6; Nd — 4, 6; Sm — 4, 6; Eu — 6; Gd — 5, 6; Tb — 6; Dy — 5, 6; Er — 5; Tm — 4; Yb — 3, 3,5, 4,5; Lu — 4, 5,5.

Лучше кристаллизуются нитраты цериевой подгруппы, труднее — иттриевой.

Гексагидрат нитрата лантана существует в двух модификациях — α и β . Первая стабильна при более низкой температуре и меньше растворима, чем вторая. Как видно на рис. 18, α -модификация переходит в β -модификацию* при 43°. При высушивании над концентрированной

* Подобно нитрату лантана, нитрат неодима $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ также имеет α - и β -формы, которые переходят друг в друга при 22°.

H_2SO_4 , P_2O_5 и над другими осушающими веществами содержание кристаллизационной воды уменьшается — образуются промежуточные кристаллогидраты вплоть до безводных нитратов (у легких РЗЭ) и основных нитратов $\text{LnONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{LnONO}_3$ (у большинства РЗЭ). При прокаливании они переходят в окислы. Кристаллогидраты нитратов иттрия и лантаноидов гигроскопичны и вследствие этого легко распыляются на воздухе, теряют воду, превращаются в основные не растворимые в воде соли. Растворимость нитратов в воде и азотной кислоте от лантана до гадолиния уменьшается, а затем снова возрастает. Имеется некоторая закономерность в окраске ионов: La^{3+} — бесцветный, Ce^{3+} — бесцветный, Pr^{3+} — желтовато-зеленый, Lu^{3+} — бесцветный, Yb — бесцветный, Tl — синевато-зеленый, Nd^{3+} — красно-фиолетовый, Pm^{3+} — красновато-желтый, Sm^{3+} — светло-желтый, Er^{3+} — светло-розовый или бесцветный, Ho^{3+} — розовый, Dy^{3+} — желтоватый, Tb^{3+} — светло-зеленый, Gd^{3+} — светло-розовый или бесцветный.

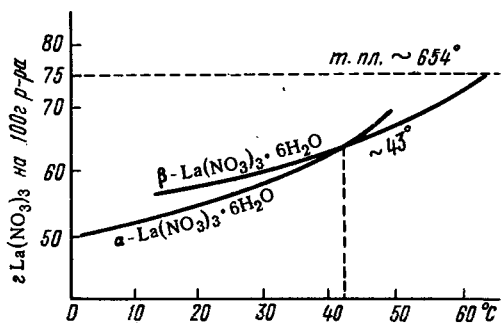


Рис. 18. Кривые растворимости $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

При разделении смеси РЗЭ применяется метод, основанный на разложении нитратов, особенно для удаления иттрия. Термическая устойчивость нормальных нитратов в ряду лантан — лутеций понижается. При термическом разложении смеси нитратов до 400° образуются труднорастворимые основные нитраты от лутеция до эрбия, а нитраты остальных РЗЭ остаются без изменения. Температура разложения при переходе нейтральных солей в основные соли или окислы зависит от основности металла. При более высокой температуре разлагаются нитраты более электроположительных РЗЭ. Основные нитраты примерного состава $\text{Ln}[\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{OH})_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ получают, действуя щелочью или гидроокисью аммония на растворы нитратов. При соответствующем температурном режиме и концентрации РЗЭ в растворе можно отделить от основных нитратов РЗЭ основной нитрат иттрия [46, 47].

Нитраты иттрия и РЗЭ способны образовывать двойные соединения с нитратами аммония, щелочных, щелочноземельных и других металлов. Наиболее изучены двойные нитраты с нитратами двухвалентных металлов и аммония: $2\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Me}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где Me — Mg , Ni , Zn и др. (рис. 19) [48]. Двойные нитраты нашли применение при разделении РЗЭ фракционной кристаллизацией, особенно раньше, когда не было современных методов.

Растворимость двойных нитратов $2\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ в концентрированной HNO_3 увеличивается от La к Gd , что вид-

но из следующих данных (%): La — 6,38, Pr — 7,70, Nd — 9,77, Sm — 24,55, Gd — 35,23.

В литературе имеется ряд работ, посвященных исследованию водных систем $\text{Lp}(\text{NO}_3)_3 - \text{MeNO}_3 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, где Me — Rb, Cs, NH_4 и др. [51, 52], которые дают физико-химическое обоснование экстракционных процессов разделения РЗЭ.

Н и т р и т ы $\text{Lp}(\text{NO}_2)_3$ образуются в виде кристаллических осадков при прибавлении к нитрату или хлориду РЗЭ нитрита натрия или бария. Нитриты РЗЭ способны образовывать с нитритами щелочных и других металлов двойные нитриты состава $\text{Me}_3\text{Lp}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и тройные нитриты $\text{Me}_2\text{MeLp}(\text{NO}_2)_6$ [49, 50], имеющие ценные свойства, которые могут быть использованы как для аналитических, так и для технологических целей при разделении РЗЭ на подгруппы.

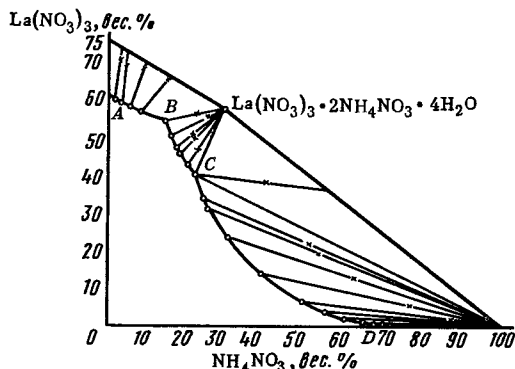


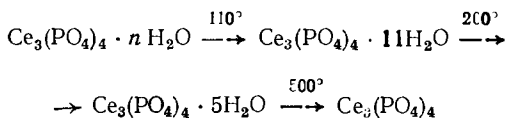
Рис. 19. Изотерма растворимости системы $\text{La}(\text{NO}_3)_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°

Ф о с ф а т ы. *Метафосфаты* иттрия и лантаноидов $\text{Lp}(\text{PO}_3)_3$ получают, растворяя сульфаты в расплавленной метафосфорной кислоте. Не растворяются в воде и разбавленных минеральных кислотах.

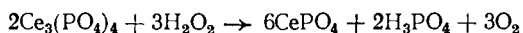
Гипофосфаты $\text{Lp}_2(\text{P}_2\text{O}_6)_3$ образуются при смешении растворов нитратов РЗЭ и гипофосфата щелочного металла. Растворимость гипофосфатов возрастает при уменьшении ионного радиуса РЗЭ.

Ортофосфаты LpPO_4 . Безводные ортофосфаты иттрия и лантаноидов получают, сплавляя окислы с метафосфатом щелочного металла и затем обрабатывая охлажденный сплав водой. Имеют гексагональную кристаллическую структуру. Безводный ортофосфат иттрия встречается в природе в виде минерала ксенотима. Ортофосфаты не растворяются в воде и разбавленных минеральных кислотах. Гидратированные ортофосфаты образуются, если действовать на водные растворы солей иттрия, лантана и лантаноидов фосфорной кислотой. Полученные соединения $\text{LpPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ хорошо растворяются в разбавленных минеральных кислотах.

Гидратированный ортофосфат церия (IV) получают, действуя фосфорной кислотой на слабокислый раствор сульфата или нитрата Се (IV). При нагревании постепенно обезвоживается:



Трудно растворяется в минеральных кислотах, но в присутствии H_2O_2 хорошо растворяется в них за счет перехода в ортофосфат церия (III):



Это свойство используется для отделения церия от остальных РЗЭ.

Все соли $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ термически устойчивы. Устойчивость закономерно повышается от солей празеодима к солям иттербия. Термическое обезвоживание всех соединений протекает так же, как у Се (IV), — ступенчато в две, три, а иногда и четыре стадии. Полная дегидратация солей наступает при $400\text{--}600^\circ$.

Водородный показатель начала количественного осаждения средних ортофосфатов для различных РЗЭ различен. Так, $\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ осаждается при pH 1,5, $\text{SmPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — при pH 1,7; осаждению $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TbPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ требуются еще менее кислые растворы (pH 2,5). По-видимому, это в принципе можно использовать для разделения вышеуказанных металлов. Получение $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляет интерес для препаративной и аналитической химии [53]. Кроме того, фосфаты используют в технике как защитное средство для покрытия; одно из технических качеств фосфатов — термостойкость [54].

Пирофосфаты $\text{LnH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ образуются, если растворять карбонаты или гидроокиси иттрия и лантаноидов в водном растворе пирофосфорной кислоты. Не растворяются в воде, но хорошо растворяются в разбавленных минеральных кислотах. В промышленной практике распространено отделение РЗЭ от тория осаждением малорастворимого пирофосфата тория, выпадающего в осадок при pH 1, в отличие от фосфатов РЗЭ, выделяющихся из растворов при pH 2,3—4,0 (табл. 18).

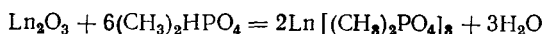
Таблица 18

Растворимость пирофосфатов РЗЭ в воде при 25° [57]

Соединение	pH насыщенного раствора	Растворимость, г/л	Соединение	pH насыщенного раствора	Растворимость, г/л
$\text{La}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	6,50	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$\text{Gd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	7,00	$9,0 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ce}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	6,80	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$\text{Dy}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	6,93	$9,4 \cdot 10^{-3}$
$\text{Pr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	6,87	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$\text{Er}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	6,90	$9,9 \cdot 10^{-3}$
$\text{Nd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	6,95	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$\text{Lu}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	6,80	$10,15 \cdot 10^{-2}$
$\text{Sm}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	6,95	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$\text{Y}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	7,00	$7,00 \cdot 10^{-3}$

Пирофосфаты $\text{Ln}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуются при pH 4 при взаимодействии растворов хлоридов РЗЭ и пирофосфата аммония. Пирофосфаты неодима и эрбия — розового цвета, празеодима — зеленого, самария — желтого, лантана, церия, гадолиния, диспрозия, лютеция и иттрия — белые. Церипирофосфат — $\text{CeP}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ образуется при действии пирофосфата аммония на растворы церинитрата в виде аморфного осадка, хорошо растворимого в кислоте.

Диметилфосфаты $\text{Ln}[(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4]_3$ получают обработкой гидроокисей и других соединений РЗЭ диметилфосфорной кислотой $(\text{CH}_3)_2\text{HPO}_4$:



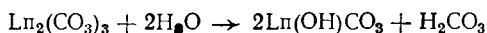
Диметилфосфаты различаются по растворимости в воде. Растворимость уменьшается с повышением температуры (табл. 19). Они могут быть использованы для разделения лантаноидов тербиевой подгруппы.

Таблица 19

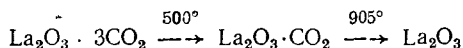
Растворимость диметилфосфатов некоторых РЗЭ в воде, г на 100 г воды [58]

Элементы	Температура, °С			Элементы	Температура, °С		
	0	25	50		0	25	50
La		103,7		Tb	24,2	12,6	8,07
Ce		79,6		Dy	15,0	8,24	4,83
Nd		56,1		Y	6,44	3,53	1,90
Sm		35,2		Er	6,21	3,96	2,03
Gd	37,0	24,2	15,7	Yb	2,68	1,35	0,72

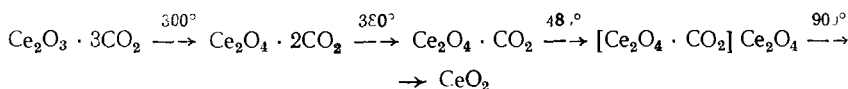
Карбонаты. Средние карбонаты иттрия и лантаноидов $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$ получают в виде аморфных или кристаллических осадков, действуя на водные растворы их солей разбавленными растворами карбонатов натрия, калия и аммония, взятых в стехиометрическом количестве. При нагревании выпадают смеси средних и основных карбонатов. Можно получить средние карбонаты, насыщая гидроокиси лантаноидов двуокисью углерода. Кристаллические карбонаты осаждаются в виде гидратов с различным числом молекул кристаллизационной воды. Из 0,02 н. раствора нитратов осаждаются карбонаты: La при pH 4,72, Nd при pH 4,82, Yb при pH 5,51, Y при pH 5,62. Это может быть использовано для отделения иттрия. В системах $\text{LnCl}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{Me}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (где Me — K, Na, Li, Cs, Rb, NH_4) взаимодействие Y^{3+} с карбонатами щелочных металлов протекает в несколько стадий — образуется $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ образуется [59—62] в одну стадию. Растворимость карбонатов РЗЭ увеличивается в ряду La — Lu; иттрий имеет наибольшую растворимость. Средние карбонаты при нагревании в присутствии воды гидролизуются, переходя в основные карбонаты:



При термической диссоциации карбонатов могут образоваться оксикарбонаты:



Карбонат церия при нагревании переходит в CeO_2 :

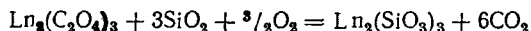


Поведение карбонатов при медленном нагревании аналогично поведению сульфатов и нитратов. Сначала они теряют кристаллизационную воду, затем CO_2 . При дальнейшем нагревании образуют окиси. Карбонаты могут служить исходным материалом для получения окисей и других соединений РЗЭ.

Если к концентрированным растворам карбонатов аммония, калия, натрия прибавлять концентрированный раствор хлорида или нитрата РЗЭ, то образуются двойные карбонаты типа $\text{Me}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Растворимость их в растворе карбоната щелочного металла повышается с увеличением порядкового номера РЗЭ; таким образом, она выше у элементов иттриевой подгруппы, чем цериевой. Последние почти не растворяются, растворимость в избытке осадителя возрастает в ряду $\text{NH}_4 - \text{Na} - \text{K}$. Двойные карбонаты могут быть использованы при разделении РЗЭ на цериевую и иттриевую подгруппы.

Хроматы $\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ осаждаются из растворов нитратов или хлоридов РЗЭ раствором хромата калия. Значение рН осаждения понижается с уменьшением радиуса иона лантаноида. Так, хромат неодима из раствора нитрата неодима осаждается при рН 7, хромат самария из раствора хлорида самария — при рН 6,8, хромат иттрия из раствора хлорида иттрия при рН 6,78 и т. д. Хроматы РЗЭ кристаллизуются с различным числом молекул воды в зависимости от способа получения. Безводный $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3$ получают, сплавления LaCl_3 с K_2CrO_4 в электропечи при 600—700°. Действуя на водный раствор $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ или LaCl_3 раствором K_2CrO_4 при 10°, получают декагидрат $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, который легко переходит в гексагидрат $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Растворяя La_2O_3 в минимальном количестве H_2CrO_4 , получают октагидрат $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Хроматы РЗЭ кристаллизуются в виде аморфных или мелкокристаллических желтых порошков, трудно растворимых в воде. У иттрия и тяжелых лантаноидов — Er , Yb образуются основные хроматы, выпадающие в виде малорастворимых осадков $\text{Ln}(\text{OH})\text{CrO}_4 \cdot n\text{Ln}(\text{OH})_3$. У иттрия и гольмия n равнс 3, у эрбия — 2. Выделение хроматов в этом случае связано с явлением лантаноидного сжатия и уменьшением основных свойств гидроокисей с увеличением порядкового номера лантаноида [63]. Церихромат $\text{Ce}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получают, растворяя CeO_2 в H_2CrO_4 . При 150—180° удаляется кристаллизационная вода, затем разлагается $\text{Ce}(\text{CrO}_4)_2$. РЗЭ проявляют склонность к образованию двойных хроматов с K_2CrO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$: $3\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $4\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $3(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_8\text{Ln}_2(\text{CrO}_4)_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др. Состав двойных хроматов зависит от концентрации хромата щелочного элемента в растворе. Двойные соединения хроматов калия, аммония, лантана и лантаноидов могут применяться в технологии при разделении смесей РЗЭ, при очистке Y от примесей РЗЭ.

Силикаты $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ получают, прокаливая оксалаты РЗЭ с эквивалентным количеством кварцевого песка при 1700° до плавления:



Плав охлаждают — выделяются силикаты РЗЭ, имеющие окраску: неодим — фиолетовую, празеодим — зеленую, европий — розовую.

Силикаты не растворяются в воде. В более поздних работах [6] было установлено, что все РЗЭ образуют ортосиликаты с соотношением $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ и пиросиликаты с $\text{Ln}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2$. Ортосиликаты РЗЭ образуют три самостоятельные группы: первая — ортосиликаты La, вторая — ортосиликаты Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, третья — ортосиликаты Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Типичный представитель этих соединений — Y_2SiO_5 . Пиросиликатам $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (где Ln — от La до Ho) присущи полиморфные превращения. У пиросиликатов РЗЭ от Eu до Lu полиморфизм не обнаружен. $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ обнаруживает полиморфизм, плавится инконгруентно при 1800° , образуя ортосиликат и жидкость. Температура обратного перехода 1240° .

Молибдаты $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ получают, сплавления хлориды иттрия, РЗЭ с молибдатами щелочных металлов или обезвоживая кристаллогидраты молибдатов нагреванием до плавления. Могут быть получены также сплавлением Ln_2O_3 с MoO_3 при $850\text{--}900^\circ$. Из расплавленного состояния в зависимости от условий охлаждения и плавки кристаллизуются в ромбической или тетрагональной модификации. Температура плавления молибдатов от 973° у Ce до 1347° у Y. Молибдаты состава $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуются при действии раствора молибдата натрия на растворы хлоридов РЗЭ.

Молибдаты РЗЭ с молибдатами других металлов образуют двойные соединения. Получаются кристаллизацией из расплава, содержащего окислы РЗЭ, молибдена и окись щелочного элемента [64—68]. Кристаллизацией из расплава, содержащего средний молибдат РЗЭ и молибдат щелочного элемента, образуются двойные молибдаты состава $\text{MeLn}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Me}_2\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$ и др. [69—71] (где Me — K, Na, Cs, Rb, Li, Lp—РЗЭ цериевой и иттриевой подгрупп). Сведения о термической устойчивости и некоторых других свойствах двойных молибдатов РЗЭ приведены в [72—75].

Двойные молибдаты РЗЭ могут быть получены из растворов. В системах $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{Me}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ получены двойные молибдаты, соответствовавшие составу $\text{MeLn}(\text{MoO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [76, 77]. Они могут быть использованы в качестве материалов для оптических квантовых генераторов.

Вольфраматы $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получают при взаимодействии вольфраматов натрия с нитратами иттрия и лантаноидов в растворе. Безводные вольфраматы $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ образуются спеканием окислов Ln_2O_3 и WO_3 при 1000° [78]. В работах [79, 80] были изучены системы $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$. Получены мелкокристаллические, негигроскопичные вещества. Вольфраматы РЗЭ нерастворимы в воде, спирте и ацетоне. Разбавленные минеральные кислоты, водные растворы щелочей при комнатной температуре действуют медленно. При $80\text{--}120^\circ$ кислоты и щелочи растворяют их нацело, они не разлагаются до температур плавления. Все они изоструктурны и имеют моноклинную решетку. При взаимодействии Ln_2O_3 и WO_3 кроме $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ образуются Ln_2WO_6 , $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ и др. [81, 82]. Физико-химические свойства средних вольфраматов описаны в [83, 84] и многих других работах.

Вольфраматы РЗЭ образуют, так же, как и молибдаты, двойные вольфраматы состава $\text{MeLn}(\text{WO}_4)_2$ (где Me — K, Na, Rb, Cs). образо-

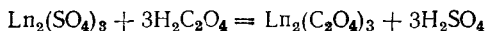
ванию и исследованию их физико-химических свойств посвящено много работ [120, 121].

Соли органических кислот. Ацетаты $Ln(CH_3COO)_3 \cdot nH_2O$ (где Ln — лантаноиды, а также Sc , Y) получают реакцией обмена между сульфатами РЗЭ и ацетатом бария, а также растворением карбонатов, гидроокисей или окисей РЗЭ в уксусной кислоте. Уксуснокислые соединения легко растворяются в воде и трудно кристаллизуются. Соединения тяжелых РЗЭ менее растворимы и кристаллизуются легче. Растворимость ацетатов РЗЭ в воде при 25° (г на 100 г насыщенного раствора): $La(C_2H_3O_2)_3 \cdot H_2O$ — 14,47, $Pt(C_2H_3O_2)_3 \cdot H_2O$ — 21,48, $Nd(C_2H_3O_2)_3 \cdot H_2O$ — 20,76, $Sm(C_2H_3O_2)_3 \cdot H_2O$ — 13,05, $Gd(C_2H_3O_2)_3 \cdot H_2O$ — 10,37, $Y_2(C_2H_3O_2)_3 \cdot H_2O$ — 8,28.

При нагревании ацетаты обезвоживаются и превращаются в окислы. РЗЭ способны образовывать уксуснокислые комплексные соединения. Ацетаты могут быть использованы при получении некоторых РЗЭ высокой чистоты электролизом.

Формиаты $Ln(HCOO)_3$ получают, растворяя окиси, гидроокиси и карбонаты лантаноидов в муравьиной кислоте или действуя на соли лантаноидов формиатом аммония. Формиаты цериевой подгруппы кристаллизуются безводными, иттриевой — с различным содержанием кристаллизационной воды и только при температуре кипения безводными. Иттрий кристаллизуется в виде гидрата $Y(HCOO)_3 \cdot 2H_2O$ [85]. Формиаты тяжелых РЗЭ легче растворимы в воде, нежели формиаты легких РЗЭ. Получены комплексные соединения формиатов РЗЭ с формиатами щелочных элементов: $Me_3[Ln(HCOO)_6]$ (где Me — Li , Na , K). Эти соли довольно устойчивы. При прокаливании формиатов в токе водорода образуются гидриды. В водных растворах анионы одноосновных карбоновых кислот образуют с ионами РЗЭ малоустойчивые комплексные соединения. Имеется предположение, что комплексные формиаты и ацетаты многоядерны и имеют состав $[Ln_3(RCOO)_6(H_2O)_2]^{3+}$.

Оксалаты $Ln_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$ получают, добавляя щавелевую кислоту либо ее соль к нейтральным или слабокислым растворам (рН 2—3) солей РЗЭ, иттрия:



Выпадают оксалаты в виде белого творожистого осадка, который при нагревании становится кристаллическим. В большинстве случаев оксалаты кристаллизуются с 10 молекулами воды. Растворимость их в воде незначительна (г безводной соли на 1 л при 25°):

$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ — 1, $La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ — 0,62, $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ — 0,41, $Pt_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ и $Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ — 0,74, $Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ — 0,69, $Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ — 0,55, $Tb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ — 3,34.

На рис. 20 показана растворимость оксалатов некоторых лантаноидов и тория в серной кислоте. Представляется возможным отделить РЗЭ от тория. Растворимость оксалатов РЗЭ в растворах оксалата аммония увеличивается с возрастанием порядкового номера элемента. Осаждение в виде оксалатов дает возможность отделить РЗЭ от примесей кальция, цинка, олова, магния и ряда других элементов. На рис. 21 показана зависимость логарифма произведения раствори-

мости ($\lg \text{Pr}$) оксалатов и логарифма константы устойчивости ($\lg K_1$) комплексных оксалатов от атомного номера РЗЭ. Редкоземельные элементы с оксалатами щелочных металлов и аммония образуют двойные соединения $\text{Me}[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, трудно растворимые в воде и растворах щелочных металлов (особенно элементы цериевой подгруппы). Двойные оксалаты иттриевой подгруппы с калием или аммонием более растворимы в воде, нежели двойные оксалаты цериевой подгруппы. Различна растворимость двойных оксалатов РЗЭ и аммония иттриевой подгруппы

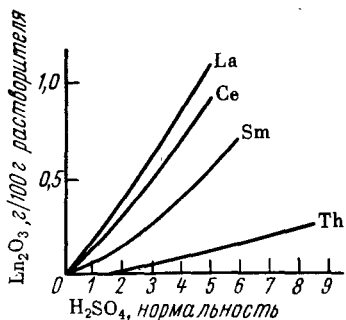


Рис. 20. Зависимость растворимости оксалатов Th, Ce, La и Sm от концентрации H_2SO_4

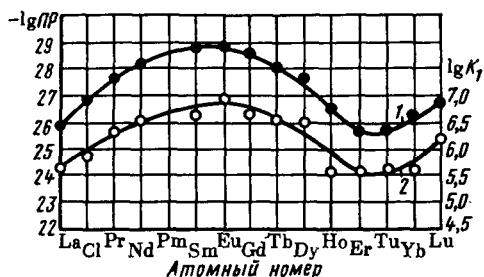


Рис. 21. Зависимость $-\lg \text{Pr}$ оксалатов РЗЭ (1) от $\lg K_1$ комплексных оксалатов с анионами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (2) от атомного номера РЗЭ ($\mu = 0,5, t = 25^\circ$)

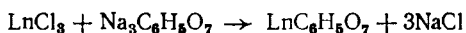
в растворе оксалата аммония; она уменьшается в следующем порядке:



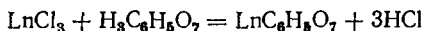
Методом ионного обмена изучено комплексообразование в системах $\text{Ln}^{3+} - \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (где Ln — Eu, Tu). В растворе обнаружены ионы Ln^{3+} , $[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$, $[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ и $[\text{Ln}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Доказано существование при соответствующих условиях комплексных соединений [86].

Оксалаты РЗЭ используются для группового их отделения от тория.

Ц и т р а т ы $\text{LnC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{LnCit} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) образуются при добавлении растворов цитратов щелочных металлов к растворам хлоридов (нитратов) РЗЭ и иттрия в молярном соотношении 1 : 1:



или при взаимодействии хлоридов РЗЭ и разбавленного раствора лимонной кислоты:

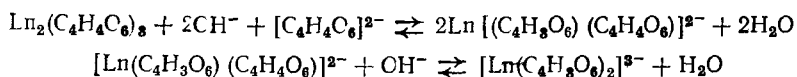


Число молекул кристаллизационной воды различно (от 3 до 5). Первыми комплексообразователями, которые были использованы в полупромышленных масштабах для разделения РЗЭ, были лимонная кислота и ее соли. Лимонная кислота с РЗЭ способна образовывать комплексные соединения разного состава. Средние из них наиболее устойчивы; в водных растворах существуют комплексы $[\text{LnCit}_2]^{3-}$ (где Cit — $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). Устойчивость лимоннокислых комплексов возрастает

тает от La к Lu. Константы устойчивости цитратных комплексов PЗЭ при ионной силе 0,025 (рН 3,62—2,46, 20°): $[LaCit_2]^{3-} — 2,8 \cdot 10^9$, $[NdCit_2]^{3-} — 4,5 \cdot 10^9$, $[CeCit_2]^{3-} — 4,5 \cdot 10^9$, $[EuCit_2]^{3-} — 6,3 \cdot 10^9$.

При растворении цитратов PЗЭ и иттрия в водных растворах хлорной кислоты ($HClO_4$) или ее солей ($NaClO_4$) основной комплексной частицей является $LnCit$. При растворении в растворах цитратов щелочных металлов (рН 6—7) доминируют комплексные частицы $[LnCit]$ и $[LnCit_2]^{3-}$, что может, видимо, определять форму кривой вымывания в случае элюирования PЗЭ растворами лимонной кислоты. Из щелочных растворов цитратов PЗЭ и иттрия выделены соединения $KLnCitOH \cdot nH_2O$ [89]. В работах, где изучалась растворимость цитратных комплексов La, Pr, Nb, Sm, Gd, Yb, Y в воде, подкисленной хлорной кислотой, показано, что растворимость их убывает при изменении рН среды от 2 до 7 [87]. Лимонная кислота использовалась также при ионообменном разделении на катионитах PЗЭ. В настоящее время для этой цели найдены более эффективные вещества (комплексоны), и лимонная кислота и ее соли стали применяться в основном в аналитической химии.

Тартраты. Известно образование двух видов винеекислых солей: средние $Ln_2(C_4H_4O_6)_3 \cdot nH_2O$ и кислые $LnH(C_4H_4O_6)_2 \cdot nH_2O$. Средние тартраты получаются взаимодействием солей иттрия и PЗЭ с тартратом аммония или винной кислотой; выпадают аморфные осадки, переходящие при нагревании в кристаллогидраты с различным числом молекул воды. Кислые тартраты PЗЭ можно получить, упаривая растворы, содержащие соли PЗЭ (нитраты) и избыток винной кислоты. Средние тартраты PЗЭ мало растворимы в воде, но растворяются в растворах минеральных кислот, щелочей и тартратов щелочных металлов и аммония. Средние тартраты растворяются в щелочных и нейтральных растворах, что способствует образованию комплексных анионов $[Ln(C_4H_4O_6)(C_4H_3O_6)]^{2-}$ и $[Ln(C_4H_3O_6)_2]^{3-}$ по реакциям:



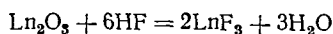
Редкоземельные элементы образуют соединения со многими другими органическими кислотами: пропионозой, масляной, валериановой, молочной, глюконовой и др.

Константы устойчивости комплексных соединений PЗЭ с винной кислотой (рН-потенциометрический метод, $\mu = 0,2$, $t = 25^\circ$ [115]): La — 2,89, Ce — 3,09, Pr — 3,25, Nd — 3,45, Sm — 3,50, Eu — 3,40, Gd — 3,32, Tb — 3,33, Dy — 3,28, Ho — 3,38, Er — 3,38, Yb — 3,48, Lu — 3,79.

Соединения с галогенами. Все редкоземельные элементы реагируют с галогенами.

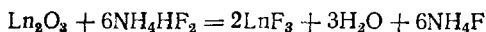
Фториды $LnF_3 \cdot 0,5H_2O$ выпадают в виде белых аморфных желатинообразных осадков от действия избытка фтористоводородной кислоты и ее растворимых солей на водные растворы солей PЗЭ. При нагревании до 250° в вакууме теряют кристаллизационную воду и переходят в безводные соли LnF_3 . Безводные фториды можно получить

также действием фтористого водорода или фтора на окислы и карбиды лантаноидов:



Получают фториды обработкой хлоридов РЗЭ кремнефтористоводородной кислотой H_2SiF_6 . Окиси РЗЭ можно перевести во фториды, пропуская над ними ClF_3 . Окиси элементов от La до Sm фторируются полностью, остальные в разной степени, степень фторирования понижается с увеличением порядкового номера лантаноида.

Фториды получают и сплавлением окислов лантаноидов с NH_4HF_2 при 200° :



Избыток NH_3 и NH_4HF_2 отгоняют при 450° .

У фторидов различные кристаллические решетки: у РЗЭ цериевой подгруппы — гексагональная, у подгруппы иттрия — орторомбическая или гексагональная [26]. Фториды РЗЭ — главный исходный продукт для получения металлов и их сплавов электролизом, металлотермическим восстановлением магнием, кальцием и другими металлами. Фториды элементов от La до Pr почти не реагируют с углеродом, а SmF_3 восстанавливается углеродом до SmF_2 [91]. Фториды РЗЭ имеют высокие температуры плавления и кипения (табл. 20) [2, 92]. Термическое

Таблица 20

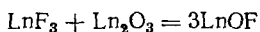
Температура плавления и кипения тригалогенидов РЗЭ

Элемент	LnF_3		LnCl_3		LnBr_3		LnI_3	
	т. пл.	т. кип.	т. пл.	т. кип.	т. пл.	т. кип.	т. пл.	т. кип.
Y	1390	2230	703	1510	907	1470	1003	1310
La	1430	2330	855	1750	786	1580	784	1405
Ce (III)	1465	2330	805	1730	735	1560	755	1400
Ce (IV)	977	Разл.	—	—	—	—	—	—
Pr	1373	2330	779	1710	693	1550	736	1380
Nd	1413	2330	773	1690	687	1540	778	1370
Pm	1410	2330	740	1670	680	1530	800	1370
Sm (II)	—	2727	790	2000	700	1880	527	1580
Sm (III)	1400	2330	681	Разл.	667	Разл.	823	Разл.
Eu (II)	1377	—	723	2000	677	1880	527	1580
Eu (III)	1390	2280	626	Разл.	705	Разл.	880	Разл.
Gd	1380	2280	612	1580	778	1490	929	1340
Tb	1370	2280	591	1550	830	1490	955	1330
Dy	1360	2230	657	1530	884	1480	958	1320
Ho	1360	2230	721	1510	917	1470	1013	1300
Er	1350	2230	777	1500	953	1460	1023	1280
Tm	1340	2230	824	1490	955	1400	1018	1260
Yb (II)	—	—	723	1930	677	1820	527	1330
Yb (III)	1330	2230	857	Разл.	943	Разл.	1030	Разл.
Lu	1320	2230	895	1480	960	1410	1048	1210

разложение гидратированных фторидов происходит в диапазоне температур 315—405°; при нагревании до 800° во влажном воздухе или азоте LnF_3 гидролизуются с образованием оксифторидов:



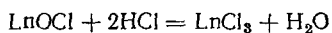
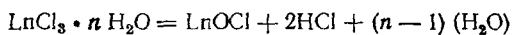
При более высокой температуре оксифториды переходят в окислы. LnOF получают также взаимодействием соответствующих окислов и фторидов при высокой температуре [88]:



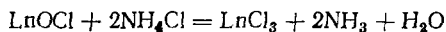
Фториды и оксифториды нерастворимы в разбавленных минеральных кислотах даже при кипячении, но реагируют с концентрированной серной кислотой и плавленным гидросульфатом калия. Растворимы во фторидах щелочных металлов и образуют с ними двойные фториды типа Me_3LnF_5 (где $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$) [29, 93]. Устойчивость соединений возрастает от La к Sm и Y . В системе $\text{LaF}_3 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ образуется $\text{LaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в интервале концентраций HF от 0 до 52%; с 55% HF образуется безводный LaF_3 [114]. Гексафтористосурьмянистая кислота растворяет трифториды, образуя гексафторантимониды; фторид бора реагирует с фторидами РЗЭ, образуя фторобораты [94].

Хлориды $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуются при растворении металлов, гидроокисей, карбонатов в соляной кислоте. При упаривании растворов выделяются твердые кристаллические трихлориды с различным числом молекул кристаллизационной воды (обычно 6—7 молекул). Получить безводные хлориды более сложно, так как удаление кристаллизационной воды простым высушиванием при повышенной температуре приводит к образованию оксихлоридов. Для получения безводных хлоридов РЗЭ может быть использован один из следующих способов:

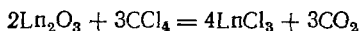
а) нагревание кристаллогидратов в токе HCl при 400° и 60 мм рт. ст.



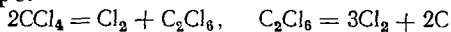
б) нагревание кристаллогидратов РЗЭ или окислов РЗЭ с NH_4Cl и отгонка избытка NH_4Cl при 300—320°:



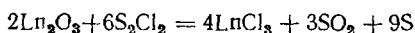
в) хлорирование окиси тетрахлоридом углерода при 400—600°:



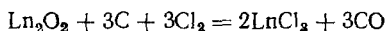
получаемый хлорид в последней реакции может содержать примесь углерода, что объясняется некоторой диссоциацией CCl_4 при высокой температуре:



г) нагревание окиси с S_2Cl_2 :



д) хлорирование в присутствии углерода:



Хлориды элементов от La до Eu, включая Gd, имеют гексагональную решетку, а от Dy до Lu, а также YCl₃ — моноклинную [6]. Температура плавления хлоридов РЗЭ постепенно снижается от La до Dy и затем снова возрастает до Lu. Летучесть хлоридов увеличивается с возрастанием порядкового номера элемента (с уменьшением ионного радиуса). Безводные трихлориды очень гигроскопичны и распыляются на воздухе. Хорошо растворимы в воде и спирте. Поглощают аммиак, выделяя тепло и образуя аммиакаты LnCl₃·nNH₃. Устойчивость аммиакатов зависит от температуры, она увеличивается с возрастанием порядкового номера лантаноида.

Кроме трихлоридов, существуют также и дихлориды, а именно: SmCl₂, EuCl₂, YbCl₂. Получение SmCl₂ состоит из двух стадий: дегидратация влажного SmCl₃ и восстановление водородом до SmCl₂. Образующийся дихлорид самария имеет примесь невосстановленного SmCl₃; плавится при 740°, образуя буро-черную жидкость. При охлаждении затвердевает в виде тонких, длинных, красно-бурых иголок. Хорошо растворяется в воде.

Растворы окрашены в красно-бурый цвет; очень неустойчивы. Аналогично получены EuCl₂ и YbCl₂. Дихлорид европия — белый аморфный порошок. Растворяется в холодной воде, при кипячении разлагается, образуя EuCl₂ и Eu₂O₃. Растворы окрашены в желто-зеленый цвет. Дихлорид иттербия — желто-зеленое вещество, растворимое в воде. По устойчивости занимает промежуточное место между EuCl₂ и ScCl₂. При подкислении водного раствора YbCl₂ образуются водород H₂ и соль Yb (III). Дихлориды самария, европия и иттербия были также получены восстановлением трихлоридов Sm, Eu, Yb с помощью цинка. SmCl₂ и YbCl₂ незначительно гидролизуются. Реагируют с жидким аммиаком, образуя аммиакаты MeCl₂·8NH₃, по устойчивости близкие к аммиакатам хлоридов щелочноземельных элементов. Попытки получить дихлориды восстановлением трихлоридов других РЗЭ водородом не имели успеха, так как у них довольно высокие температуры восстановления (LaCl₃ — 880°, NdCl₃ — 840°, GdCl₃ — 820°, LuCl₃ — 750°, тогда как EuCl₂ — 270°, SmCl₂ — 400°, YbCl₂ — 560°. Выше 1000° дихлориды диспропорционируют, в том числе и дихлориды указанных трех элементов:



О к с и х л о р и д ы LnOCl получают при взаимодействии трихлорида РЗЭ с кислородом:



или высушиванием кристаллогидрата трихлорида при повышенной температуре. Оксихлорид РЗЭ имеет тетрагональную структуру.

В литературе есть ряд работ об исследовании систем, образованных оксихлоридами и хлоридами РЗЭ, оксихлоридами РЗЭ и хлоридами щелочных элементов [96—98]. Результаты этих исследований можно использовать при получении коллективных и селективных концентратов РЗЭ в форме оксихлорпроизводных из хлоридных расплавов.

Д в о й н ы е х л о р и д ы. Хлориды РЗЭ с хлоридами некоторых других металлов кристаллизуются из растворов в виде двойных хлоридов. Так, есть двойные хлориды La, Nd, Pr, Sm с хлоридом цезия Cs₂LnCl₅·5H₂O. Известны двойные хлориды с HgCl₂ у Y, La, Ce, Er (ErCl₃·5HgCl₂·nH₂O, CeCl₃·4HgCl₂·10H₂O и др.), а также двойные хлориды подобного состава с Pt, Au и т. д. В тройных водных системах

хлоридов РЗЭ щелочных (K, Na) и щелочноземельных металлов (Ca, Mg) двойные соединения не обнаружены [99]. Исследована растворимость хлоридов РЗЭ в соляной кислоте. Растворимость хлоридов с увеличением концентрации кислоты уменьшается; образуются кристаллогидраты хлоридов РЗЭ [99, 101, 102—104]. При взаимодействии безводных хлоридов РЗЭ и Y с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов в расплаве образуются двойные соединения Me_3LnCl_6 , Me_2LnCl_5 (где Me — K, Na, Cs, Rb, Ca, Mg) [105—109]. В тройных системах $LnCl_3$ — MeCl — Me'Cl, $LnCl_3$ — MeCl — MeCl₂ и т. д. образуются соединения на основе трех компонентов [110, 111].

Бромиды и иодиды получают методами, аналогичными описанным при получении хлоридов. Бромиды и иодиды редкоземельных элементов мало изучены. По внешнему виду $LnBr_3$, LnI_3 аналогичны хлоридам. Растворяются в воде.

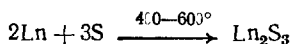
Дибромиды $LnBr_2$ и диiodиды LnI_2 известны у Sm, Eu, Yb. Получаются восстановлением безводных трибромидов и триiodидов в токе сухого водорода. Восстановление трибромидов протекает более легко, чем трихлоридов; соответственно восстановление триiodидов идет легче, чем трибромидов. За последнее время в литературе появился ряд сообщений об исследовании систем LnI_3 — MeI [95].

Феррицианиды. Феррицианид калия осаждает из достаточно концентрированных растворов, содержащих Y и РЗЭ, кристаллический осадок. Растворимость $Ln[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$ (где $n = 3 \div 5$) в воде различная. Растворимость феррицианидов некоторых РЗЭ при 20° (г/л, считая на Ln_2O_3): La — 5,136, Pr — 2,342, Nb — 1,530, Y — 0,602, Sm — 0,268, Gd — 0,136, Er — 0,142. Иттрий в этом ряду занимает место между неодимом и самарием. Различие в растворимости используется при отделении иттрия от РЗЭ иттриевой подгруппы, а также при отделении суммы иттриевых элементов от элементов цериевой подгруппы.

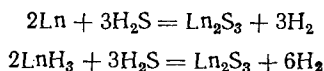
Роданиды $Ln(CNS)_3 \cdot nH_2O$ образуются при растворении гидроксидов РЗЭ в HCNS или при взаимодействии сульфатов РЗЭ с $Ba(CNS)_2$. Соли лантана, церия и гадолиния кристаллизуются с $7H_2O$, а остальные РЗЭ — с $6H_2O$. Легко растворяются в воде и спирте, на воздухе распыляются. Роданиды РЗЭ образуют двойные соединения с другими металлами типа $Ln(CNS)_3 \cdot 3MeCNS \cdot nH_2O$.

Соединения с серой. РЗЭ образуют с серой ряд сульфидов: полуторные сульфиды Ln_2S_3 , низшие сульфиды LnS , Ln_3S_4 , Ln_5S_7 , дисульфиды Ln_2S_4 (или LnS_2) и оксисульфиды Ln_2O_2S [6]. Полуторные сульфиды Ln_2S_3 образуются:

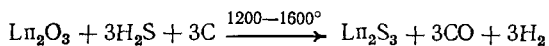
1) при непосредственном взаимодействии металла с серой:



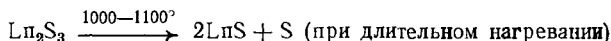
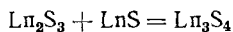
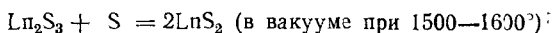
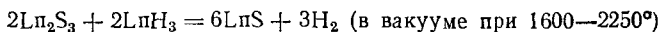
2) при действии H_2S на порошкообразный металл или гидрид металла:



3) при действии H_2S на окислы лантаноидов в присутствии восстановителей (S или C):



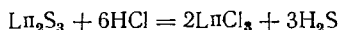
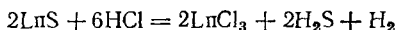
Другие сульфиды могут быть получены из Ln_2S_3 различными методами:



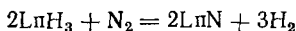
Окисульфиды, или тиооксиды, Ln_2O_2S образуются при неполной сульфидизации окислов металлов сероводородом, частичном окислении сульфидов или взаимодействии окислов металлов с La_2S_3 в вакууме при $1200-1500^\circ$:



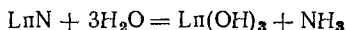
Сульфиды тугоплавки (т. пл. $1500-2500^\circ$) и химически стойки против расплавленных металлов и солей [29]. В нормальных условиях сульфиды и окисульфиды, как правило, устойчивы в сухом воздухе, а во влажном некоторые из сульфидов медленно гидролизуются, выделяя сероводород. При $200-300^\circ$ на воздухе начинается их окисление с образованием основных сульфидов и окислов. Высшие сульфиды термически неустойчивы и при сравнительно низкой температуре разлагаются, выделяя серу. Сульфиды не растворяются в воде. Разбавленными минеральными кислотами разлагаются, выделяя H_2S и H_2 :



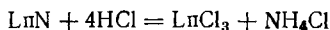
Соединения с другими неметаллами. Нитриды. При действии N_2 ($750-1000^\circ$), NH_3 или расплавленного KCN на накалинные металлы образуются нитриды LnN . Их можно также получить, действуя азотом на гидриды азота или аммиаком на карбиды лантаноидов при $1200-1250^\circ$:



Все нитриды имеют темную окраску, за исключением белого LaN и бронзового CeN . Кристаллизуются нитриды в гранецентрированной кубической решетке типа NaCl. В сухом воздухе нитриды РЗЭ устойчивы, во влажном разлагаются, выделяя аммиак:

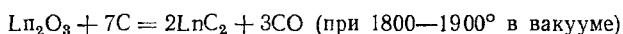
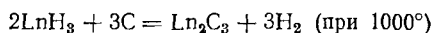


Быстро растворяются в минеральных кислотах, образуя соли аммония:

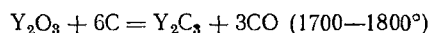
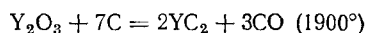


В растворах щелочей разлагаются, образуя аммиак и гидроксиды лантаноидов. HoN и TbN ферромагнитны при низкой температуре, точки Кюри их соответственно 18 и 43°К. Нитриды РЗЭ тугоплавки; так, например, нитрид иттрия имеет температуру плавления 2670°, нитрид скандия — 2900°.

К а р б и д ы. Лантаноиды и иттрий образуют карбиды LnC₂ и Ln₂C₃. Карбиды образуются при непосредственном взаимодействии углерода с твердыми и расплавленными металлами, при нагревании с углем (сажей, графитом) гидроксида или оксида лантаноида:



Иттрий, кроме вышеуказанных карбидов, способен образовывать монокарбид YC:



Температуры плавления карбидов иттрия соответственно 1950, 1800 и 2300°. Карбиды лантаноидов — желтые кристаллические вещества. Во влажном воздухе неустойчивы; разлагаются водой, образуя углеводороды, главным образом ацетилен. При температуре красного каления под действием хлора, фтора, сероводорода, азота превращаются соответственно в хлориды, фториды, сульфиды, нитриды [90, 112]. Разбавленные кислоты и щелочи легко разлагают карбиды РЗЭ.

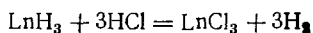
С и л и ц и д ы LnSi могут быть получены электровосстановлением расплавов окисей в силикатах щелочных и щелочноземельных металлов (с добавкой флюорита). Имеют стальной цвет и орторомбическую решетку. Очень хрупкие, не растворяются в воде и органических растворителях. Реагируют с галогенами: с фтором — на холоду, с хлором, бромом, иодом — при высокой температуре. Растворяются в минеральных кислотах, образуя кремниевую кислоту.

Существуют также силициды LnSi₂. Их получают взаимодействием окислов иттрия и РЗЭ с кремнием в вакууме при 1350° и последующим удалением SiO. Силициды CeSi₂, PrSi₂, NdSi₂, EuSi₂ имеют тетрагональную структуру и SmSi₂, GdSi₂, DySi₂, YSi₂ — орторомбическую. LnSi₂ разлагается в вакууме при 1500°, образуя более низшие силициды. Вода не оказывает влияния на силициды РЗЭ. Концентрированные неорганические кислоты действуют очень слабо, разбавленные — быстрее. Щелочи на них не действуют на холоду, при нагревании выделяются газы. При взаимодействии с углеродом кремний может частично замещаться им, так как кристаллическая структура карбидов и силицидов сходна.

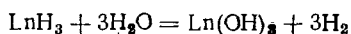
В присутствии азота LnSi₂ при высокой температуре неустойчивы. Галогены не реагируют с LnSi₂ на холоду, но при 800° взаимодействуют, образуя SiCl₄ и LnCl₃. Силицид PrSi₂ ферромагнитен ниже 10,5°К.

Г и д р и д ы. Максимальное содержание водорода в гидридах соответствует формуле LnH_3 . Редкоземельные металлы взаимодействуют с водородом медленно при комнатной температуре, быстрее при более высокой температуре (250—300°), иттрий — при 400° в вакууме. Образуются красно-коричневый гидрид церия, черный гидрид лантана, блестящие, аморфные, индиго-синие гидриды неодима и празеодима, хрупкий сине-серый гидрид иттрия $\cdot\text{YH}_{1,6}$. Состав образующихся гидридов был долгое время спорным, так как количество водорода, поглощаемое редкоземельными металлами, сильно колебалось. В настоящее время считается доказанным существование LnH_2 и LnH_3 [88]. Теплота образования гидридов Ce, La, Pr $\sim 40\text{--}50$ ккал/моль.

По химическим свойствам гидриды РЗЭ существенно отличаются друг от друга. Гидрид церия самовоспламеняется на воздухе. Гидрид скандия практически не взаимодействует с водой и даже разбавленными кислотами [31]. Гидриды РЗЭ неустойчивы во влажном воздухе — превращаются в гидроокиси или карбонаты. Растворяются в кислотах, образуя соли:

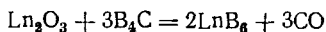


Разлагаются растворами щелочей и водой:



Б о р и д ы LnB_4 образуются при непосредственном взаимодействии бора и стружки РЗЭ при 1500° в атмосфере аргона или взаимодействием порошка бора, углерода и окислов РЗЭ при 1500—1800° в атмосфере водорода [6]. Довольно устойчивы. Теплота образования 81 ± 16 ккал/моль.

Б о р и д ы LnB_6 . Есть несколько методов получения гексаборидов, в том числе и непосредственное взаимодействие бора с РЗЭ, окисла РЗЭ с карбидом бора и др.:



Гексабориды РЗЭ напоминают бориды щелочноземельных металлов. У них высокая твердость, они очень стабильны, окрашены обычно в синий или черный цвет. Микротвердость спеченных YB_6 , LaB_6 и CeB_6 соответственно 3264, 2770 и 3140 кг/мм². У них высокая температура плавления, в частности у YB_6 2300°. Бориды РЗЭ химически стойки; разбавленные кислоты при комнатной температуре на них не действуют, концентрированная HNO_3 разъедает на холоду, H_2SO_4 — при нагревании. Щелочи реагируют при температуре красного каления. Кислород слабо реагирует с боридами, углерод и азот на них не действуют.

В табл. 21 и 22 представлены параметры решетки тетраборидов и гексаборидов РЗЭ.

Параметры тетрагональной структуры боридов РЗЭ типа LnB_4 , Å [6]

Бориды	<i>a</i>	<i>c</i>	Бориды	<i>a</i>	<i>c</i>
YB_4	7,09	4,01	GdB_4	7,08—7,12	4,03—4,05
LaB_4	7,30	4,17	DyB_4	7,23	4,09
CeB_4	7,20	4,09	HoB_4	7,15	4,099
PrB_4	7,20	4,11	YbB_4	7,01	4,00
SmB_4	7,12	4,09	LuB_4	7,15	4,045

Таблица 22

Параметры кубической решетки гексаборидов, Å

Бориды	<i>a</i>	Бориды	<i>a</i>	Бориды	<i>a</i>
YB_6	4,128	NdB_6	4,128	HoB_6	4,12
LaB_6	4,11—4,15	EuB_6	4,167—4,178	ErB_6	4,110
CeB_6	4,14	GdB_6	4,112	YbB_6	4,144
PrB_6	4,129	DyB_6	4,13		

Комплексные соединения. В современных методах выделения скандия, иттрия и разделения лантаноидов широко используется различие в устойчивости и растворимости их комплексных соединений с органическими веществами. Комплексообразующая способность лантаноидов, как правило, возрастает с уменьшением ионного радиуса элемента в ряду La — Lu.

Особенности строения ионов РЗЭ, связанные со значительными их размерами, замкнутой наружной электронной оболочкой ($5s^25p^6$), трудной доступностью $4f$ -орбиталей приводит к тому, что химическая связь в комплексных соединениях РЗЭ очень близка к ионному типу. В своем поведении ионы РЗЭ сходны с ионами других элементов, имеющих подобную структуру внешних электронных оболочек, имитирующих структуру атомов инертных элементов. В связи с этим проявляется сходство в свойствах комплексов РЗЭ с комплексами иттрия, лантана и в ряде случаев скандия, не имеющих $4f$ -электронов. Свойства комплексов РЗЭ в некоторых отношениях напоминают свойства комплексных соединений щелочноземельных элементов. Вместе с тем наличие $4f$ -электронов у РЗЭ все же сказывается на их особенностях, в частности на появлении частично ковалентной связи, которая образуется за счет взаимодействия орбиталей лигандов как с $4f$ -, так и с $6s$ -орбиталями.

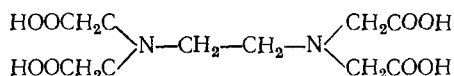
Координационные числа в соединениях РЗЭ самые разнообразные. Ранее предполагалось, что в растворах для РЗЭ наиболее характерно число 6; однако сейчас уже установлено, что в некоторых соединениях координационное число 8 и 9. Для кристаллических соединений РЗЭ

наиболее характерно координационное число 9, однако в ряде случаев оно может быть 7, 8, 10, 12 [115]. Комплексные соединения образуют не только ионы Ln^{3+} ; известны комплексы Ce^{4+} , Eu^{2+} , Sm^{2+} . В данном разделе приведены свойства комплексных соединений иттрия, скандия и РЗЭ с некоторыми органическими веществами, имеющими наибольшее практическое значение в методах выделения и получения индивидуальных РЗЭ в чистом виде.

Соединения с комплексами. Комплексонами называют группу α -аминополикарбоновых кислот, у которых два или три атома водорода при атоме (атомах) азота заменены алкилкарбок- сильными группами. Комплексоны способны образовывать с РЗЭ и другими металлами комплексные соединения клешневидного характера, за которыми утвердился термин — хелаты. В большинстве случаев ионы РЗЭ образуют с комплексонами хелаты анионного типа, в которых связь осуществляется через атом азота и атомы кислорода карбоксиль- ных групп. Устойчивость хелатных соединений РЗЭ в водных рас- творах увеличивается от лантана к лютецию.

Промышленное применение комплексоны нашли при разделении редкоземельных элементов методом ионного обмена. В качестве ком- плексообразователей (элюантов, элюирующих агентов) применяются аминокислоты (этилендиаминтетрауксусная, нитрилтриуксусная, эти- лентриаминпентауксусная кислота и др.). В аналитической химии ком- плексонометрическое титрование трилоном Б (двунариевая соль эти- лендиаминтетрауксусной кислоты) наиболее удобно для аналитического определения РЗЭ [113].

Этилендиаминтетраацетаты. Этилендиаминтетрауксусная кис- лота $C_{10}H_{16}O_8N_2$:



Ее сокращенно обозначают H_4 ЭДТА, ЭДТА, ЭДТУК, ЭДТК, в уравнениях H_4A , H_4V . В растворе редкоземельные элементы с ЭДТА образуют нормальные комплексы состава $[Ln \text{ ЭДТА}]^-$, протонированные комплексы типа $[HLn \text{ ЭДТА}]^0$, гидроксокомплексы $[Ln \text{ ЭДТА}(\text{OH})]^{2-}$. Состав комплексов зависит от рН раствора и изменяется с его повыше- нием:



$[HLn \text{ ЭДТА}]^0$ — комплексная кислота, которая легко диссоцииру- ет на $[Ln \text{ ЭДТА}]^-$ и H^+ [121]. Показатели констант диссоциации кислот р K_a типа $HLnV$ [115]: La^{3+} — 2,0, Nd^{3+} — 2,5; 2,0; 3,7, Sm^{3+} — 2,6; 2,2, Eu^{3+} — 2,6, Gd^{3+} — 2,7; 2,0, Tb^{3+} — 2,6, Dy^{3+} — 2,0, Ho^{3+} — 2,7, Er^{3+} — 2,8, Tu^{3+} — 2,6, Yb^{3+} — 2,7, Lu^{3+} — 2,5, Y^{3+} — 1,7.

Состав образующихся комплексов зависит не только от рН раство- ра, но и от концентраций реагирующих компонентов. При избытке иона РЗЭ образуются комплексы Ln_2V^{2+} , при увеличении концентрации ЭДТА — $Ln[V_2]^{5-}$. В щелочной среде образуются малорастворимые

комплексы $Ln_2V(OH)_2$, которые растворяются в растворе щелочи в присутствии ионов LnV^+ . Детально процессы комплексообразования рассмотрены в монографии [115].

В твердом состоянии могут быть получены соединения состава $HLnV \cdot nH_2O$ при взаимодействии ЭДТА с окислом или солью РЗЭ, взятых в эквимолярных количествах. Эти соединения представляют собой мелкокристаллические осадки, содержащие различное число молекул воды и относительно мало растворимые в воде. Соединения РЗЭ цериевой подгруппы выделяются в виде гексагидратов ниже 50° . Обезвоживаются гексагидраты при $100-110^\circ$. Высушенные при 110° хелаты РЗЭ цериевой подгруппы от La до Sm включительно содержат одну молекулу воды. При удалении ее вещество становится рентгеноаморфным. Безводные соединения выделяются из кипящих растворов. Растворимости гидратированных и дегидратированных комплексов резко различаются: обезвоженные при 100° комплексы РЗЭ с ЭДТА растворяются лучше, чем гексагидраты; последние растворяются намного лучше, чем безводные комплексы, выделенные из кипящего раствора. Комплексы аналогичного состава РЗЭ иттриевой подгруппы выделяются всегда в виде гидратов переменного состава. После высушивания при 110° они полностью обезвоживаются, но структура их при этом сохраняется.

У комплексов $[LnV]^-$ цериевой подгруппы во внутреннюю сферу входят два атома азота и три карбоксильные группы; у элементов иттриевой подгруппы во внутреннюю сферу комплекса входят все четыре карбоксильные группы [115].

При растворении окислов или карбонатов РЗЭ в щелочном растворе ЭДТА или при растворении комплексной кислоты $HLnV$ в растворе аммиака или щелочи образуются соединения $MeLnV \cdot nH_2O$ (где Me — K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+). Все гидратированные соли, кроме солей аммония, легко теряют воду. Безводные соединения устойчивы до 350° . Растворимость комплексных солей РЗЭ с ЭДТА в воде приведена в табл. 23.

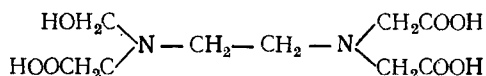
Таблица 23

Растворимость комплексных солей этилендиаминтетраацетатов РЗЭ состава $Me^I LnV \cdot 5H_2O$, г/л [58]

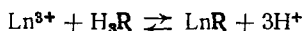
$t^\circ C$	Me^I	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb	Y
2	Na^+	120	28	18	12	11	12	46	196	—	97
	K^+	58	—	20	18	18	26	86	207	167	220
	NH_4^+	—	—	—	—	—	86	—	—	—	—
25	Na^+	139	70	42	31	29	36	133	450	—	260
	K^+	182	—	66	53	54	81	273	435	—	443
	NH_4^+	—	—	—	—	—	240	—	—	—	—
35	Na^+	—	—	—	49	43	56	199	589	—	342
	K^+	292	—	—	90	96	126	403	550	—	523

В таблице видно, что растворимость в большинстве случаев повышается с увеличением радиуса внешнесферного катиона; в ряду РЗЭ от La к Sm растворимость уменьшается, а от Gd к Er увеличивается.

Получены некоторые комплексные соли $Me(II)(YЭДТА) \cdot 10H_2O$ [115]. Выделены также соединения $Ln(LnЭДТА)_3 \cdot nH_2O$. Эти комплексы легко образуются при взаимодействии окислов РЗЭ с ЭДТА, взятых в стехиометрических отношениях. Выделить их можно после упаривания или добавления ацетона [115]. К этому же классу соединений относится и гидроксоэтилендиаминтриуксусная кислота НЭДТА (или H_3R):

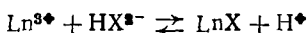


Она образует с РЗЭ комплексные соединения эквимольного состава:



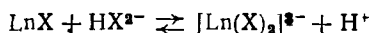
В щелочной среде происходит гидролиз с образованием комплекса $[LnR(OH)]^-$. Соединения $LnR \cdot nH_2O$ выделены при взаимодействии карбонатов РЗЭ с НЭДТА. Они хорошо растворяются в воде.

Нитрилтриацетаты. С нитрилтриуксусной кислотой $N(CH_2COOH)_3$ (условно ее обозначают NTA, или H_3X , или H_3V) РЗЭ образуют комплексные соединения LnX (при низком рН):

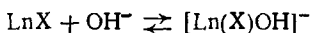


При рН < 4 возможно частичное образование протонированных комплексов [115, 122] $[LnH(X)]^+$, $[LnH_2(X)]^{2+}$, $[LnH_2(X)_2]^-$.

При рН > 4 образуются комплексы $[Ln(X)_2]^{3-}$:



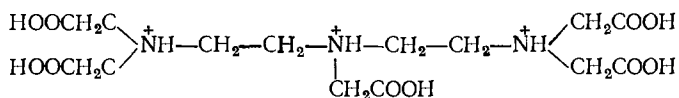
В щелочной среде образуются гидроккомплексы [115]:



В твердом состоянии выделены $LnX \cdot nH_2O$ (где $n = 3$ и 5 для La, Nd, Pr, Sm и $n = 4$ для Sm, Gd, Y, Er, Yb). Растворимость некоторых кристаллогидратов в воде при 25° (г/л в расчете на Ln_2O_3): $LaNTA \cdot 5H_2O - 0,2$, $LaNTA \cdot 3H_2O - 0,1$, $PrNTA \cdot 5H_2O - 0,3-0,4$, $NdNTA \cdot 5H_2O - 0,3-0,4$, $YNTA \cdot 4H_2O - 0,15-0,25$. Тетрагидраты обезвоживаются при нагревании до 200° , тригидраты — до $225-300^\circ$. После обезвоживания вещества рентгеноаморфны.

Предполагается, что во внутреннюю сферу комплекса вместе с ионом РЗЭ входят атом азота и атомы кислорода двух карбоксильных групп; третья карбоксильная группа связана внешнесферно. Связь РЗЭ с карбоксильной группой в большинстве случаев ионная, связь $Ln - N$ частично ковалентная [115].

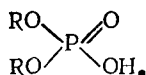
Соединения с диэтилентриаминпентауксусной кислотой (ДТРА)



ДТРА образует с РЗЭ комплексы эквимольного состава $[\text{LnДТРА}]^{2-}$ и такие комплексы, в которых на один остаток ДТРА приходится два иона РЗЭ (установлено для Nd). Обнаружены три комплекса самария — $[\text{Sm}_2\text{ДТРА}]^+$, $(\text{HSmДТРА})^-$, $[\text{SmДТРА}]^{2-}$ и два комплекса европия — $[\text{Eu}_2\text{ДТРА}]^+$, $[\text{EuДТРА}]^{2-}$. Предположительно считают, что во внутреннюю сферу комплекса входят только три атома азота и три атома кислорода карбоксильных групп. Очевидно, две карбоксильные группы находятся во внешней сфере [115].

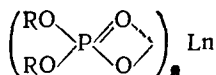
Соединения с фосфорорганическими кислотами. Ди-*n*-бутилфосфорная кислота (ДБФК), ди (2-этилгексил) фосфорная кислота (ДЭГФК) и некоторые кислые фосфонаты применяются в качестве экстрагентов для РЗЭ.

Диалкилфосфаты редкоземельных элементов — твердые вещества состава LnA_3 , где A^- — анион диалкилфосфорной кислоты



Три низших диалкилфосфата (метил-, этил-, пропи-л-) РЗЭ получают, растворяя карбонаты лантаноидов в водном растворе соответствующей кислоты.

Дибутил- и диамилфосфаты получают, смешивая водные растворы солей РЗЭ с водными растворами диалкилфосфатов натрия. Разлагаются едким натром, образуя гидроокись металла и диалкилфосфат натрия. Строение диалкилфосфатов РЗЭ:



Растворимость диалкилфосфатов $\text{Ln}[(\text{RO})_2\text{PO}_2]_3$ в воде убывает с повышением атомного номера РЗЭ и увеличением длины углеводородной цепи в радикале кислоты. Устойчивость диалкилфосфатных комплексов увеличивается от La к Lu (табл. 24) и с удлинением алкильного радикала возрастает.

Таблица 24

Константы устойчивости дибутилфосфатных комплексов
 $\text{Ln}[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PO}_2]^{2+}$ при 25° [115]

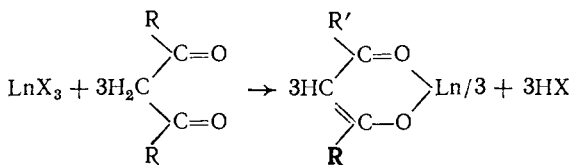
Ион	$\lg K_1$	Ион	$\lg K_1$	Ион	$\lg K_1$
YbA^{2+}	2,91	SmA^{2+}	2,47	HoA^{2+}	3,24
LaA^{2+}	2,10	EuA^{2+}	2,93	ErA^{2+}	3,47
CeA^{2+}	2,47	GdA^{2+}	3,05	YbA^{2+}	3,76
PrA^{2+}	2,48	TbA^{2+}	3,08	LuA^{2+}	4,21
NdA^{2+}	2,57				

Растворимость дибутилфосфатов РЗЭ в органических растворителях несколько ниже, чем в воде, и различна в разных растворителях. С введением в неводный растворитель дибутилфосфорной кислоты растворимость значительно повышается, что связано с образованием соединений $\text{Ln}(\text{HA}_2)_3$. Редкоземельные элементы экстрагируются диалкилфосфорными кислотами с довольно высокими коэффициентами распределения.

Соединения с нейтральными фосфорорганическими реагентами. Для экстракции РЗЭ применяются нейтральные эфиры фосфорсодержащих кислот. Широко применяющийся экстрагент — трибутилфосфат (ТБФ) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$, образующий с РЗЭ сольваты $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$ при экстракции из HNO_3 ($< 7 \text{ M}$). Указанные соединения хорошо растворяются во многих неводных растворителях.

При экстракции РЗЭ из сильноокислых сред ($> 7 \text{ M HNO}_3$) образуется комплекс $\text{H}_n[\text{Ln}(\text{NO}_3)_{3+n}]_x \cdot \text{ТБФ}$. С другими нейтральными фосфорорганическими соединениями — дибутилбутилфосфонатом (ДББФ), триоктилфосфиноксидом (ТОФО) в азотнокислой среде предположительно образуется комплекс $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{S}$ (где S — молекула нейтрального фосфорорганического соединения). Во всех соединениях с РЗЭ связь указанных фосфорорганических реагентов осуществляется через фосфорильную группу $\text{P} = \text{O}$.

Соединения с кетонами. Соли РЗЭ вступают во взаимодействие с кетонами. Монокетоны $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ образуют с РЗЭ соединения типа сольватов. Попытки выделить комплексные соединения РЗЭ с монокетонами были безуспешными. β -Дикетоны с РЗЭ взаимодействуют по схеме



Для экстракционного разделения РЗЭ представляют интерес комплексные соединения с теноилтрифторацетоном (НТТА), нашедшие, кроме того, применение в технике. При экстракции теноилтрифторацетоном РЗЭ извлекаются в неводную фазу в виде сольватированных комплексов $\text{Ln}(\text{ТТА})_3\text{S}_x$ (где S — молекула нейтрального фосфорорганического соединения). Экстракционная способность резко повышается при добавлении нейтральных фосфорпроизводных соединений, что связано с образованием прочных смешанных комплексов [115].

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Meggers. Science, 105, 2733, 514 (1947).
2. R. C. Vickery. Chemistry of Lanthanous. London, 1953.
3. V. M. Goldschmidt. Geochemisches Verteilungsgesetze der Elemente, 2, 39 (1926).

4. Г. Б. Бокий. Кристаллохимия. Из-во МГУ, 1960.
5. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. «Мир», 1969.
6. Успехи химии и технологии редкоземельных элементов. Под ред. Л. Айринга. «Металлургия», 1970.
7. Д. Н. Трифонов. Редкоземельные элементы и их место в периодической системе. «Наука», 1966.
8. G. A. Marinsky, L. E. Glendenin and C. D. Coryell. Amer. Chem. Soc., 69, 2781 (1947).
9. В. В. Чердынцева. Распространенность химических элементов. Гостехиздат, 1956.
10. A. Spedding, S. Daan. The rare-earths elements. N.-Y., 1961.
11. Л. Г. Аренс. Сб. Успехи химии и технологии РЗЭ. «Металлургия», 1970.
12. К. А. Шнейдер. Физические свойства редкоземельных металлов, скандия и иттрия. Проблемы современной металлургии, № 2, 50, 53 (1960).
13. Е. М. Савицкий. Редкие металлы и сплавы. Дом техники, 1959.
14. F. H. Spedding, a. th. Metallurg Tuels, serv. 413 (1956)
15. Voghardt H. J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 711 (1964).
16. Б. И. Коган. Экономические очерки по редким землям. АН СССР, 1961.
17. А. Н. Зеликман. Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана. Металлургиздат, 1961.
18. Аломан. Изв. вузов. «Цветная металлургия», 4, 73—77 (1971).
19. Л. А. Внучкова, В. В. Серебренников. Сб. «Термодинамические свойства расплавов». Новокузнецк, 1969.
20. Л. А. Внучкова, А. П. Баянов, В. В. Серебренников. ЖФХ, 43, 2405 (1969).
21. Л. А. Внучкова, А. П. Баянов, В. В. Серебренников. Сб. «Второе Всесоюзное совещание по термодинамике металлич. сплавов». Киев, 1969.
22. F. Moeller, D. Aftandilian. J. Amer. Chem. Soc., 76, 20, 5249 (1954).
23. М. Н. Амброжий, Е. Ф. Лучникова. Редкоземельные элементы. АН СССР, 1963.
24. В. И. Спицын, И. А. Муравьева, Л. М. Ковба, И. И. Корчан. ЖНХ, 14, 6, 1451 (1969).
25. Eick H. A. J. Amer. Chem. Soc., 80, 43 (1958).
26. Achar d. J. C. Bull. Soc. Chim. France, 31 (1961).
27. R. Норре. Bull. Soc. Chim. France 4, 1115 (1965).
28. Н. В. Зубова и др. ЖНХ, 13, 3, 940 (1968).
29. Trombe F. et al. Neuvean Traite de Chemie Minerale Ed. P. Pascal Masson et Cie Paris, 1959.
30. Nuber E. J. a. o. Phys. Chem., 61, 497, 1021 (1957).
31. Н. Н. Миронов, Н. П. Черняев. Редкоземельные элементы. АН СССР, 1963, с. 48.
32. Б. Н. Иванов-Эмин. ЖНХ 8, 9, 1922 (1960).
33. Хари Дэв. Бхаргава, Л. М. Ковба, Л. М. Мартыненко, Викт. И. Спицын. ДАН СССР, 153, 6, 1318 (1963).
34. Н. В. Аксельруд. Успехи химии, 32, 800 (1963).
35. В. В. Серебренников. Химия редкоземельных элементов, т. 1. Томск, 1959.
36. E. G. Jones, F. G. Sorer. J. Chem. Soc., 802 (1935).
37. R. Moore, R. Anderson. J. Amer. Chem. Soc., 67, 167, (1945).
38. Г. В. Трофимов, В. И. Белокозов. ЖНХ, 13, № 1, 18, 260 (1968).
39. Г. В. Трофимов. ЖНХ, 10, 13, 2831 (1968).
40. Т. Н. Бондарева, В. Ф. Барковский, Г. В. Великанова. ЖНХ, 10, 1, 127 (1965).
41. Л. Д. Исхакова, В. Е. Плющев. Изв. вузов. Химия и химическая технология, 13, 7, 929 (1970); 13, 9, 1233 (1970).
42. Л. Д. Исхакова, В. Е. Плющев. ЖНХ, 15, 9, 2526 (1973).
43. И. В. Шахно и др. ЖНХ, 12, 9, 2500 (1967).

44. А. П. Белоусова, И. В. Шахно, В. Е. Плющев. ЖНХ, 13, 7, 1998 (1968).
45. В. С. Ильяшенко и др. ЖНХ, 14, 5, 1197 (1969).
46. J. K. Marsh. J. Chem. Soc., 395, II (1955).
47. З. Ф. Андреева. Редкоземельные элементы. АН СССР, 16 (1959).
48. Г. Г. Уразов, З. Н. Шевцова. ЖНХ, 2, 655 (1957).
49. В. В. Серебрянников и Л. А. Алексеенко. Курс химии РЗЭ. Томск, 1963.
50. Г. П. Аксельруд. Редкоземельные элементы. АН СССР, 84 (1959).
51. Ф. М. Перельман, И. З. Бабиевская. ЖНХ, 9, 4, 986 (1964).
52. И. З. Бабиевская, Ф. М. Перельман. ЖНХ, 10, 3, 681 (1965).
53. С. М. Петушкова, И. В. Тананаев, С. О. Самойлова. ЖНХ, 14, 5, 1155 (1969).
54. И. В. Тананаев, Н. А. Джабиров. Неорганические материалы, 1, 4, 514 (1965).
55. Д. И. Рябчиков, Н. С. Вагина. ЖНХ, 11, 5, 1038 (1965).
56. С. М. Петушкова и др. ЖНХ, 14, 4, 902 (1969).
57. Г. И. Васильев, В. В. Серебрянников. ЖНХ, 9, 7, 1613 (1964).
58. D. K. Marsh. J. Chem. Soc., 554 (1939).
59. И. Н. Целик, Г. Ф. Дейнека, В. Я. Шварцман, В. Д. Федоренко. ЖНХ, 13, 3, 669 (1968).
60. А. М. Голуб, Т. М. Майдукова. Неорганические материалы, 1, 7, 1166 (1965).
61. И. В. Шахно и др. ЖНХ, 13, 82, 241 (1968).
62. И. В. Шахно и др. Химия и химич. технология, 12, 10, 1311 (1969).
63. Б. Н. Иванов-Эмин, Л. А. Филатенко, Б. Е. Зайцев, А. И. Ежов. ЖНХ, 14, 5, 1168 (1969).
64. M. M. Schieber, L. Holmes. J. Appl. Phys., 35, 1004 (1964).
65. M. M. Schieber. J. Inorg. Chem., 4, 762 (1965).
66. L. G. Van Uitert. J. Appl. Phys., 31, 328 (1960).
67. L. G. Van Uitert. J. Electrochem. Soc., 110, 46 (1963).
68. C. Heindl, F. Dama. Compt. rend., 261, 17 (1965).
69. М. В. Мохосоев и др. ЖНХ, 14, 9, 2351 (1969); 11, 3205 (1969).
70. А. А. Калинин, В. В. Осико. Неорганические материалы, 1, 2063 (1965).
71. Е. И. Гетьман, М. В. Мохосоев. Неорганические материалы, 4, 1554, 1739 (1968).
- В. К. Вальцер и др. Там же, стр. 1201, 1303.
- П. В. Клевцова и др. Там же, стр. 1147, 1379.
72. М. В. Савельева, И. В. Шахно, В. Е. Плющев, А. А. Котляр. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 12, 85, 545, 1179 (1969).
73. М. В. Савельева и др. ЖНХ, 15, 835 (1970).
74. М. В. Савельева и др. Неорганические материалы. VI. 9, 1665 (1970).
75. М. В. Бобкова и др. Изв. вузов. Химия и химич. технология, 15, 5, 654 (1972).
76. Е. М. Авжиева, И. В. Шахно, В. Е. Плющев. Изв. вузов. Химия и химич. технология, 13, 5, 611 (1970).
77. Е. М. Авжиева и др. Изв. вузов. Химия и химич. технология, 14, 10, 1457 (1971).
78. Vogshardt H. J. J. Chem. Phys., 39, 504 (1963).
79. В. Е. Плющев, А. М. Амосов, Д. АН СССР, 157, 131 (1964).
80. В. Е. Плющев, В. М. Амосов. Неорганические материалы, 1, 7, 1155 (1965).
81. Vogshardt H. J. Inorg. Chem., 2, 170 (1963).
82. В. К. Трунов, Г. И. Тошевская, Н. С. Афонский. ЖНХ, 13, 3, 936 (1968).
83. В. Е. Плющев, В. М. Амосов. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1, 1155 (1965); 2, 1480 (1966).
84. В. Е. Плющев, В. М. Амосов. ЖНХ, 13, 2421 (1968).

85. В. В. Серебренников. Химия редкоземельных элементов, т. II. Томск, 1961.
86. З. Ф. Андреева, В. Н. Безуевская, И. В. Колосов, З. Н. Шевцова. Изв. ТСХА, 6, 200 (1967).
87. Н. А. Скорик, В. В. Серебренников. Сб. статей «Вопросы химии». Тр. Томского ун-та, 157, 307 (1963).
88. В. И. Плехеева, М. Е. Кост. Успехи химии, 2955 (1960).
89. Н. А. Скорик, В. В. Серебренников. ЖНХ, 2, 407, (1965).
90. F. H. Spedding, K. G. Schneider, A. H. Daane. Frans. Metallurg. Soc., АУМЕ, 215, 192 (1960).
91. Kirshenbaum A. D., Cahill J. A. J. Inorg. and Nucl. Chem., 14, 148 (1960).
92. Краткая химическая энциклопедия, т. 2, 1963.
93. Bode H., Voss E. Z. Anorg. Chem., 290, 51 (1957).
94. Clifford A. S. a. o. J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 57 (1957).
95. I. Kutcher, A. Schneider. Zeitschrift für anorg. und all. Chem., 386.38 (1971).
96. Д. В. Дробот, Б. Г. Коршунов, Л. В. Дуринина. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1, 12, 2189 (1965).
97. Д. В. Дробот, Б. Г. Коршунов. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 2, 6, 1093 (1966).
98. Д. В. Дробот и др. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1, 104 (1968).
99. З. Н. Шевцова и др. Химия и химич. технология, 4, 178 (1961).
100. З. Н. Шевцова и др. Научные доклады высшей школы. Химия и химич. технология, 417 (1958).
101. З. Н. Шевцова и др. ЖНХ, 13, 6, 1682 (1968).
102. А. Н. Зеликман, Н. В. Барышников, А. И. Хохлов. ЖНХ, 16, 7, 2023 (1971).
103. А. Н. Зеликман, Н. В. Барышников, А. И. Хохлов, В. Т. Волков. Изв. вузов. Цветная металлургия, 6, 89 (1971).
104. Н. В. Барышников, А. Н. Зеликман, А. И. Хохлов. ЖНХ, 17, 1, 278 (1972).
105. З. Н. Шевцова и др. Тр. МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 7, 117 (1958).
106. З. Н. Шевцова и др. Изв. вузов. Цветная металлургия, 3, 109 (1960).
107. З. Н. Шевцова и др. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1, 121 (1962).
108. З. Н. Шевцова и др. ЖНХ, 7, 2596 (1962).
109. Б. Г. Коршунов, Д. В. Дробот. ЖНХ, 10, 339, 1675 (1965).
110. Б. Г. Коршунов, Д. В. Дробот, И. Е. Галченко, З. Н. Шевцова. ЖНХ, 11, 2, 411 (1966).
111. Б. Г. Коршунов, Д. В. Дробот, З. Н. Шевцова. ЖНХ, 10, 1901 (1965).
112. N. N. Aageenwood, A. J. Osborn. J. Chem. Soc., 1775 (1961).
113. Р. Пришибил. Комплексоны в химическом анализе. ИЛ, 1960.
114. Б. В. Сеницын, Т. В. Уварова. ЖНХ, 15, 1140 (1970).
115. К. Б. Яцимирский и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. «Наукова Думка». Киев, 1966.
116. Mageziom., Remeika J. P., Degnier. P. D. Inorg. Chem., 7, 1337 (1968).
117. А. А. Исмаев. ЖНХ, 15, 12, 3371 (1970).
118. А. А. Исмаев, В. А. Колесова, М. М. Пироготко. Неорганические материалы, 6, 7, 1361 (1970).
119. Н. А. Торопов, А. А. Исмаев. Неорганические материалы, 5, 4, 808 (1969).
120. Е. С. Разгон, В. Е. Плюшев. Изв. вузов. Химия и химическая технология, 15, 1136 (1972).
121. К. И. Петров и др. ЖНХ, 173, 696 (1972).
122. Т. В. Терновая, Н. А. Костромина. ЖНХ, 10, 9, 2033 (1965).

ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Важнейшие области применения. Начало применения редкоземельных элементов относится ко второй половине прошлого столетия. Тогда они использовались в производстве газокалильных сеток и колпачков для осветительных газовых фонарей [1]. В последнее десятилетие XX в. в различных странах проведены многочисленные исследования, которые указывают на весьма перспективное использование соединений РЗЭ и самих металлов в черной и цветной металлургии, силикатной промышленности, радио- и электротехнике, квантовой электронике, ядерной технике и т. д. Внедрение новых современных методов, таких, как ионный обмен и экстракция, в практику разделения РЗЭ дало возможность получить достаточно чистые индивидуальные соединения и использовать во многих случаях их уникальные свойства. Применению РЗЭ и их соединений посвящено много статей в отечественной и зарубежной литературе. В них подробно рассмотрены эффективность и целесообразность использования редкоземельных элементов. Ниже приведены лишь наиболее важные и интересные области применения.

Черная и цветная металлургия. Все без исключения РЗЭ проявляют высокое химическое сродство к неметаллам (O, S, N, C, P, H), обычно присутствующим в черных металлах. В связи с этим возникает возможность применения РЗЭ в качестве эффективных раскислителей и десульфураторов различных сталей и сплавов. Значение приобрели наиболее дешевый церий и мишметалл (сплав церия и металлов цериевой подгруппы с небольшим, до 5%, содержанием железа), благоприятно влияющие на структуру стали, повышающие ее прочность и коррозионную устойчивость, а также жидкотекучесть и обрабатываемость [2]. Добавление 2 кг РЗЭ на тонну стали существенно увеличивает ее прочность и вязкость. В последнее время появились сообщения [3] о применении силицидов РЗЭ в производстве листовой трубной стали, улучшающих ее ударную вязкость и обрабатываемость.

Чрезвычайно важную роль играют РЗЭ в производстве высокопрочного чугуна; 0,15% Се существенно повышает его физико-механические свойства [4]. В качестве модификатора чугуна может быть также использован иттрий, обладающий рядом преимуществ по сравнению с применяемым для этой цели магнием [5].

В цветной металлургии сплавы РЗЭ могут с успехом применяться в качестве восстановителей в металлотермических реакциях, ибо РЗЭ более сильные восстановители, чем алюминий. Известны рекомендации по применению лантана в качестве восстановителя для получения чистых редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов. Существуют рекомендации по использованию РЗЭ в качестве раскислителей меди и медных сплавов [6]. Однако главное значение редкоземельных металлов для цветной металлургии определяется использованием их в различных сплавах. Наиболее широко применяются сплавы РЗЭ с алюминием и магнием. Легкие сплавы на основе алюминия, легированные церием, применяются в поршнях авиационных двигателей, головках и блоках цилиндров внутреннего сгорания.

Жаропрочные магнитные сплавы с редкоземельными металлами применяются для отливки деталей сверхзвуковых реактивных самолетов, управляемых снарядов и оболочек искусственных спутников Земли [7]. Имеются сведения [3] о промышленном использовании сплава 95% мишметалла и 5% магния для отливки заготовок деталей с высокими механическими характеристиками. В производстве легких авиационных магниевых сплавов используется неодим [8]. 0,5—6% Pr, Gd или Eu повышает стойкость хромовых сплавов к окислению [9]. Сплавы Sm-Co устойчивы против размагничивания и используются в аэрокосмическом оборудовании. Разработан состав сплавов РЗЭ с кобальтом для постоянных магнитов [3]. РЗЭ вводят в припой на основе меди для улучшения структуры припоев.

Стекольная и керамическая промышленность. РЗЭ приобрели большое значение в производстве стекла, керамических и абразивных материалов. В стекольной промышленности РЗЭ применяются как для окрашивания стекла (в желтый цвет — CeO_2 , красный — Nd_2O_3 , зеленый — Pr_2O_3 и т. д.), так и для обесцвечивания его (соли Nd, Er, Ce), для изготовления специальных стекол, поглощающих УФ-лучи (Nd — для защиты от солнечных лучей, Nd + Pr + Ce — в стекле очков для сварочных и других работ [10]). Чистая окись лантана применяется в оптических стеклах к объективам фотоаппаратов. В специальные стекла для призм Николя и приборов Тиндалля вводят окислы неодима и иттрия. Неодимовые стекла употребляются в качестве фильтров в рентгеноструктурных и астрофизических исследованиях [11]. Большое значение приобрело использование церия для изготовления стекол, не подвергающихся действию радиации, которые используются для защиты от излучения в ядерных реакторах [12]. Весьма перспективно применение РЗЭ в керамике для самых различных целей: специальные тиглы — для плавления металлов (CeS плавится при 2900°), высокотемпературные покрытия (CeS и Y_2O_3) — для ракет- и авиастроения [13]. На основе Y_2O_3 создана керамика, прозрачная, как стекло, пропускающая ИК-лучи, стойкая до 2200° [14]. Высокотемпературные керамические нагреватели на основе ZrO_2 , содержащие до 15% Y_2O_3 , выдерживают на воздухе нагревание выше 2000° [9, 15]. РЗЭ в глазури уменьшают ее растрескивание, усиливают блеск, придают ей различную окраску [4].

Широкое и важное применение нашли окислы РЗЭ в качестве абразивных материалов для полировки листового и зеркального стекла, телевизионных трубок, бинокулярных линз, прецизионных оптических стекол, объективов киносъёмочных аппаратов и т. д. Полирит: 40—47% CeO_2 , 41—58% ($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Pr}_6\text{O}_{11}$) и 2% ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}$) — обеспечивает высокую скорость и качество полировки, причем возможна почти полная регенерация РЗЭ [7].

Ядерная техника. Ядерная техника — одна из новейших областей применения редкоземельных элементов. В силу того, что некоторые изотопы Gd, Sm и Eu обладают очень высоким сечением захвата тепловых нейтронов (44 000 барн/атом у Gd, 6500 барн/атом у Sm, 4500 барн/атом у Eu), намного превышающим таковое бора, кадмия,

гафния, их можно применять в регулирующих стержнях атомных реакторов. Наиболее перспективен для этого Eu, т. к. его долгоживущие изотопы также поглощают тепловые нейтроны. Стоимость изготовления регулирующих стержней из сплава Ag-Cd-Eu (до 50%), обладающего всеми необходимыми для этой цели свойствами, ниже стоимости стержней из стали, обогащенной бором [9].

Металлический иттрий, имеющий небольшое сечение захвата тепловых нейтронов и не вступающий во взаимодействие с расплавленным ураном, является конструкционным материалом для атомных реакторов. Возможно также использование иттрия в качестве носителя водорода для твердых замедлителей [16]. Ce, La, Y могут служить разбавителями для окисных топливных материалов атомных реакторов. Молекулярные суспензии иттрия и урана дают устойчивую радиацию и сравнительно недороги [17]. Для защиты от радиации разработаны высокоэффективные материалы, в состав которых входят помимо свинца редкоземельные металлы, поглощающие нейтроны. Один из таких материалов содержит 35% Dy и 40% Pb. В состав других материалов входят Gd и Pb в сочетании с Dy и W. Материалы используются для защитных устройств в лабораториях, установках и реакторах [18].

В портативных рентгеновских аппаратах применяется радиоактивный изотоп тулия ^{170}Tl , являющийся γ -излучателем. С этой же целью может быть использован и ^{155}Eu . Считается, что радиоактивные изотопы $^{152-154}\text{Eu}$ для γ -дефектоскопии могут конкурировать с ^{60}Co . Практическое значение приобрели изотопы Sm и Y [9].

Электротехника, радиотехника и электроника. Редкоземельные металлы находят применение как газопоглотители (геттеры) в вакуумной технике и как эмиттеры. Их соединения весьма перспективны для изготовления катодов в электронных приборах. Используются также в счетно-решающих машинах, телевизионной и авиационной технике и радиотехнике. Особенно перспективны в этом отношении бориды и гексабориды PЗЭ [12]. Марганцевые соединения PЗЭ типа MnLnO_3 — хорошие сегнетоэлектрики. Окись неодима применяется в электронных приборах в качестве диэлектрика с малым коэффициентом линейного расширения. Хороший диэлектрик CeO_2 в смеси с TiO_2 . Смесь CeO_2 со SrO используется в радиокерамических материалах. Широкое применение нашли соединения PЗЭ как активаторы или как основа для люминофоров в люминесцентных лампах и ртутных лампах высокого давления [19]. Составная часть люминофоров, применяющихся в лампах для освещения, — диспрозий [20].

Сначала на основе ортованадата иттрия, а затем окиси иттрия, активированной европием, создан красный люминофор для кинескопов цветного телевидения с большой интенсивностью излучения [8]. Чрезвычайно перспективно использование неодима в фильтрах цветного телевидения. Важную роль играют соединения PЗЭ в создании квантовых усилителей и генераторов оптического диапазона, где они используются в качестве активаторов [21]. Для изготовления твердых лазеров находят применение окислы лантана, гадолиния,

неодима, церия и иттрия [8], а также молибдаты и вольфраматы РЗЭ [22].

Большой интерес представляют редкоземельные ферриты (гранаты), сочетающие полупроводниковые, диэлектрические и ферромагнитные свойства (микроволновые передатчики, резонаторы и т. д.). Особое внимание уделяется иттриево-железным гранатам типа $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, являющимся ценным материалом для магнитных сердечников в микроволновой и телевизионной аппаратуре [23]. Алюмо-иттриевые гранаты имитируют бриллианты [3]. Разнообразие магнитных свойств редкоземельных металлов и их сплавов представляет несомненный интерес с точки зрения использования их в электронике [2]. Окислы тяжелых РЗЭ применяются в запоминающих устройствах электронно-вычислительных машин [3]. Большое значение РЗЭ приобретают как полупроводниковые материалы. Принципиально возможно получить большое число соединений РЗЭ с Se, Te, S, Sb, Bi и др., имеющих широкий набор полупроводниковых свойств [13, 2].

Разработаны высокотемпературные термоэлектрические элементы на основе сульфидов самария, церия, работающие при температуре до 900° с высоким к. п. д. [24]. Для этих же целей предложен селенид гадолиния [15]. Известны термистеры на основе $BaTiO_3$ с добавлением ионов La^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} [9].

Прочие области. С давних пор известно применение РЗЭ в светотехнике. В настоящее время угольные электроды с редкоземельными наполнителями применяются в мощных зенитных прожекторах, киносьемочных и кинопроекторных аппаратах. Большую роль играют РЗЭ в синтезе кристаллофосфоров — веществ, которые преобразуют в свет различные виды энергии (ультрафиолетовые, катодные, рентгеновские лучи) и применяются в телевизионной, радиолокационной аппаратуре, электронно-оптических преобразователях.

Первые молекулярные усилители (мазеры) были созданы с использованием сульфатов лантана и гадолиния. В качестве активных веществ лазера могут быть применены Ti и Er [25]. Мазеры, содержащие ионы РЗЭ, обладают наибольшей остронаправленной флуоресценцией. Кристаллы CaF_2 , активированные ионами Sm^{2+} , потребляют всего 0,2% мощности, необходимой для рубинового кристалла, легированного хромом [2].

В химической промышленности соединения РЗЭ используются в производстве лаков, красок различных реактивов и катализаторов, особенно в нефтехимической промышленности. Применяются в текстильной промышленности для придания тканям водонепроницаемости и стойкости против кислот и паров, для окраски кожи и в качестве дубителей [2]. Известно применение РЗЭ в фармацевтических препаратах [2]. Возможно применение в сельском хозяйстве в качестве микроудобрений и инсектофунгисидов [12].

По объему применения редкоземельной продукции на первом месте в США стоит нефтехимическая промышленность, использующая смесь хлоридов (в природном соотношении или с добавлением лантана) для катализа. Применение в этих целях составляет 60% от общего использования соединений РЗЭ. Второе место по объему потребления (20%)

занимает стекольная промышленность [26]. С 1970 г. концентраты, содержащие окись церия, потребляет стекольная промышленность для обесцвечивания стекла [3]. Потребление РЗЭ в металлургии составляет 8%, а высокочистых окислов РЗЭ и иттрия в фосфóрах и электронике — 1% от общего количества [26].

В 1967 г. в капиталистических странах было продано редкоземельной продукции на 30 млн. долларов, в 1968 г. — на 35 млн. долларов. Основная доля стоимости падает на особо чистые окислы РЗЭ, применяемые в электронной промышленности [26]. В 1971 г. потребление чистых окислов и соединений в США увеличилось на 10—20% [3]. В результате роста спроса и увеличения производства, а также совершенствования технологии происходит, начиная с 1957 г., непрерывное и очень резкое снижение цен на индивидуальные РЗЭ и их соединения. И все же соединения многих РЗЭ и сами металлы остаются весьма дорогостоящими (табл. 25).*

Таблица 25

Цены на редкоземельные металлы и их окислы на мировом рынке в 1969 г. (в долларах за фунт*) [26]

Окислы		Металлы	
Ce	1,25—2,75	Ce	50—120
La	4,25—200	La	50—120
Pr	14,75—330	Pr	170—225
Nd	3,5—295	Nd	100—160
Sm	35—150	Sm	135—195
Eu	475—1900	Eu	2700—3400
Lu	3000—4500	Lu	6500—8350
Y	30—500	Y	145—200

* Значительные колебания цен связаны со степенью чистоты и продаваемым количеством.

Минералы, руды РЗЭ и их обогащение. Среднее суммарное содержание лантаноидов в земной коре ~0,01%, они более распространены, чем В, Си, Со. Даже такого элемента, как Ти, больше, чем Sb, Вi, I, Cd и др. В природе наблюдается чрезвычайно большое число типов редкоземельной минерализации. Однако значительные концентрации в земной коре образуют только некоторые собственные редкоземельные минералы (монацит, бастнезит, ксенотим, эвксенит и др.).

Месторождения минералов лантаноидов обычно образуются на поздних этапах дифференциации эндогенных образований и связаны преимущественно с щелочными и гранитными породами. Редкоземельные элементы концентрируются в различных типах магматогенных, осадочных и метаморфогенных месторождениях. Больше всего их в углях, золе растений, почвах, организме животных и человека. Очень редко встречаются месторождения РЗЭ, содержащие до 3—7% Ln_2O_3 . Эти месторождения возникают в результате таких процессов минералообразования, для которых характерна малая степень рассеяния лан-

танойдов. Такие условия достигаются обычно в образованиях, бедных кальцием, поскольку широко распространенные кальциевые минералы содержат наибольшую изоморфную примесь лантаноидов. В значительной степени концентрированию лантаноидов в природных условиях способствуют летучие минерализаторы (фтор), принимающие большое участие в их переносе. Известно более 200 минералов, содержащих 0,01% РЗЭ. Но собственных минералов, в которых более 5—8% Lp_2O_3 , всего около 60 (3 фторида, 11 окислов, 13 карбонатов, 1 сульфат, 6 фосфатов, 20 силикатов, 1 вольфрамат, 1 арсенат) [27]. В большинстве своем редкоземельные минералы содержат торий, иногда уран.

В породах и пегматитах преимущественно находятся минералы групп силикатов и сложных окислов, в гидротермалитах и корях выветривания — карбонаты, фосфаты, фториды. Обычно в редкоземельных минералах наблюдается преобладание элементов одной из подгрупп (цериевой или иттриевой), хотя в небольших количествах есть и остальные РЗЭ. Минералы такого типа относятся к селективным. Примеры селективных цериевых минералов: монацит $(\text{Ce}, \text{La} \dots)\text{PO}_4$ — фосфат РЗЭ и тория; бастнезит — $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Pr})(\text{CO}_3)\text{F}$ — фторокарбонат; лопарит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce} \dots)(\text{Ti}, \text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ — титано-танталониобат. К селективным иттриевым минералам относят: эвксенит $(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Pb}, \text{Ca})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{OH})_6$ — титано-танталониобат; ксенотим, YPO_4 — фосфат.

Образование селективных минералов связано с уменьшением ионного радиуса в ряду РЗЭ от La к Lu, что изменяет прочность комплексных соединений в том же направлении, благодаря чему в природе РЗЭ перераспределяются и избирательно концентрируются в минералах. Влияние размеров ионных радиусов сказывается и в избирательности изоморфного замещения ионами РЗЭ ионов других металлов. Так, в минералах с крупными катионами (Sr, Ba, Th) последние замещаются элементами преимущественно цериевой подгруппы, в минералах с небольшими катионами (Mn, Fe, U, Zr) — катионами элементов иттриевой подгруппы. Известно лишь очень немногие минералы, содержащих РЗЭ без резкого преобладания подгрупп. К таким «комплексным» минералам можно отнести: гадолинит $\text{Y}_2\text{FeBe}_2[\text{SiO}_4]_2\text{O}_2$, содержащий 30,7—46,5% Y_2O_3 и 5—23% $(\text{Ce}, \text{La})_2\text{O}_3$; ортит $(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Mn})_2(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Mg})\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{O}, \text{OH})$, содержащий до 6% Ce_2O_3 , до 7% La_2O_3 и до 8% Y_2O_3 .

Химический состав основных рудных минералов, являющихся в настоящее время промышленным сырьем на РЗЭ:

Монацит $(\text{Ce}, \text{La} \dots)\text{PO}_4$	50—68% Lp_2O_3 , 22—31,5% P_2O_5 , до 5% Y_2O_3 , до 7% ZrO_2 , до 6% SiO_2 , до 35% ThO_2 , 0,1—0,3% U
Бастнезит $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Pr})\text{CO}_3\text{F}$	36,9—40% Ce_2O_3 , 36,3% $(\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr})_2\text{O}_3$, 19,8—20,2% CO_2 , 2,2—8,5% F

Эвксенит* (Y, Er, Ce, U, Pb, Ca)(Nb, Ta, Ti) ₂ (O, OH) ₆	18,3—33% Nb ₂ O ₅ , 1,0—25,0% Ta ₂ O ₅ , 17—26,4% TiO ₂ , 2,6—16,0% UO ₂ , следы—12,0% UO ₃ , 1,5—4,7% ThO ₂ , 16,3—28,8% (Y, Fr) ₂ O ₃ , 0,4—9,5% Ce ₂ O ₃ , 0,1—2,3% CaO, 1,4—4,0% H ₂ O
Лопарит (Na, Ca, Ce...) (Ti, Nb) ₂ O ₆	39,2—40% TiO ₂ , 32—34% Ce ₂ O ₃ и La ₂ O ₃ , 8—10% Nb ₂ O ₅ + Ta ₂ O ₅ , 4,2—5,2% CaO, 7—9% Na ₂ O, примеси Sr, K, Si, 0,5—0,6% Th.

подавляющее большинство месторождений РЗЭ комплексные, разрабатываются с целью извлечения и других ценных компонентов (Ta, Nb, Zr, Th, U). Часто РЗЭ извлекают попутно [12].

Из зарубежных стран наиболее богаты ресурсами РЗЭ США (~48% запасов), затем Индия, Кения, Канада, Бразилия, ЮАР. На долю остальных стран приходится ~0,6% [27]. 99,9% всех учтенных запасов РЗЭ сосредоточена в монаците и бастнезите. Производство монацитовых концентратов в отдельных странах, по данным [26] в 1969 г. (в тоннах): Австралия — 3825, Индия — 3465, Бразилия — 1982,7, Малайзия — 2160, Тайланд — 64,8, Шри Ланка — 56,0, Нигерия — 13,0.

Данные по США за этот период не опубликованы, однако имеются сообщения об увеличении объема производства концентратов монацита и бастнезита на 17% в 1969 г. по сравнению с 1968 г. Предприятия редкоземельной промышленности в 1969 г. переработали бастнезитовых концентратов на 23% больше, чем в 1968 г., что вдвое превышает количество монацита, переработанное в том же 1968 г. [26]. С 1969 г. в США производство концентратов РЗЭ приостановлено в связи с тем, что накопленные запасы вполне удовлетворяли спрос. В настоящее время создается такое положение, что мощность предприятий капиталистических стран по добыче сырья и концентратов РЗЭ не менее чем вдвое превышает потребность в них [3].

Монацит до недавнего времени был основным источником и перерабатывался на торий и РЗЭ. Несколько лет назад положение изменилось. В связи с ростом спроса на европий возросла экономическая ценность бастнезита, благодаря большему содержанию в нем европия (~0,1% Eu₂O₃) по сравнению с монацитом (0,04% Eu₂O₃). Наряду с этим бастнезит имеет еще и то преимущество, что практически не содержит тория, осложняющего технологическую переработку вследствие его радиоактивности. Потребность в тории в настоящее время меньше, чем его уже произведено, и во многих странах он находится в государственном резерве.

Реальным источником иттриевых РЗЭ и европия могут считаться эвксенит, отходы от переработки урановых руд и ксенотим, извлекаемый попутно при разработке оловянных руд [22]. Известно лишь одно имеющее промышленное значение месторождение эвксенита, запасы которого составляют 0,1% от общих ресурсов РЗЭ.

В годы второй мировой войны РЗЭ в Германии извлекали из апатита. После войны работы по извлечению РЗЭ из апатитов производи-

* Если содержание TiO₂ преобладает над содержанием Nb₂O₅ и Ta₂O₅, то минерал носит название поликраз.

лись в ряде стран (ГДР, ПНР, ВНР). Технология извлечения РЗЭ из апатита освоена в Финляндии. Интерес к подобному виду сырья как источнику РЗЭ проявляют США и Канада [22].

Общие ресурсы редкоземельных элементов достаточно велики и по данным зарубежной печати запасы промышленно освоенных или пригодных к освоению месторождений составляют 15—20 млн. т, считая на Ln_2O_3 . В большинстве случаев месторождения расположены в доступных районах и могут эффективно разрабатываться [22].

Основной источник монацита — прибрежно-морские и аллювиальные россыпи, широко распространенные в США, Бразилии, Индии, Канаде, Конго, Шри Ланке, Малагасийской республике, Уругвае [12]. Чаще всего монацит встречается совместно с ильменитом, рутилом, цирконом, гранатом, магнетитом, турмалином [27]. Технически пригодны залежи, содержащие 0,1—5% монацита. Состав монацитовых месторождений настолько различен, что дать подробную общую схему обогащения невозможно. Тяжелые минералы (циркон, ильменит, монацит и др.) обычно отделяют от пустой породы грохочением. Полученный таким путем коллективный концентрат в дальнейшем обогащают, получая в конце процесса несколько ценных концентратов. Для отделения рутила и ильменита коллективный концентрат подвергают электростатической сепарации. Основу метода составляет разная способность частиц минералов, попадающих в электрическое поле, приобретать заряд. Необходимое условие электростатической сепарации — предварительное высушивание материала [29]. При электростатической сепарации неэлектропроводные циркон и монацит отделяются от электропроводных титановых минералов, концентрируясь в «хвостах». «Хвосты», содержащие монацит и циркон, переочищают на спиральных сепараторах, где от них дополнительно отделяется (по плотности) пустая порода. Затем их подвергают повторной электростатической сепарации для дополнительного отделения рутила. Монацит и циркон разделяют электромагнитной сепарацией, основанной на различной магнитной восприимчивости указанных минералов. Слабмагнитный монацит, попадая в магнитное поле, намагничивается и отделяется от немагнитного циркона, остающегося в хвостах. Для «доводки» концентратов в некоторых случаях применяют гравитационный метод обогащения или флотацию.

На рис. 22 представлена схема обогащения, принятая на одной из обогатительных фабрик в США [12]. Состав товарного монацитового концентрата из штата Айдахо, США [30]:

Состав	%	Состав	%
La_2O_3	17,0	ThO_2	3,5
Ce_2O_3	29,9	MgO	0,1
Pr_2O_3	3,9	CaO	0,3
Nd_2O_3	11,0	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,6
Sm_2O_3	1,3	TiO_2	0,2
Eu_2O_3	0,001	ZrO_2	0,1
Gd_2O_3	0,5	P_2O_5	28,0
Y_2O_3	0,9	SiO_2	1,0
Y_2O_3	0,3		
$\Sigma \text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$	64,8		

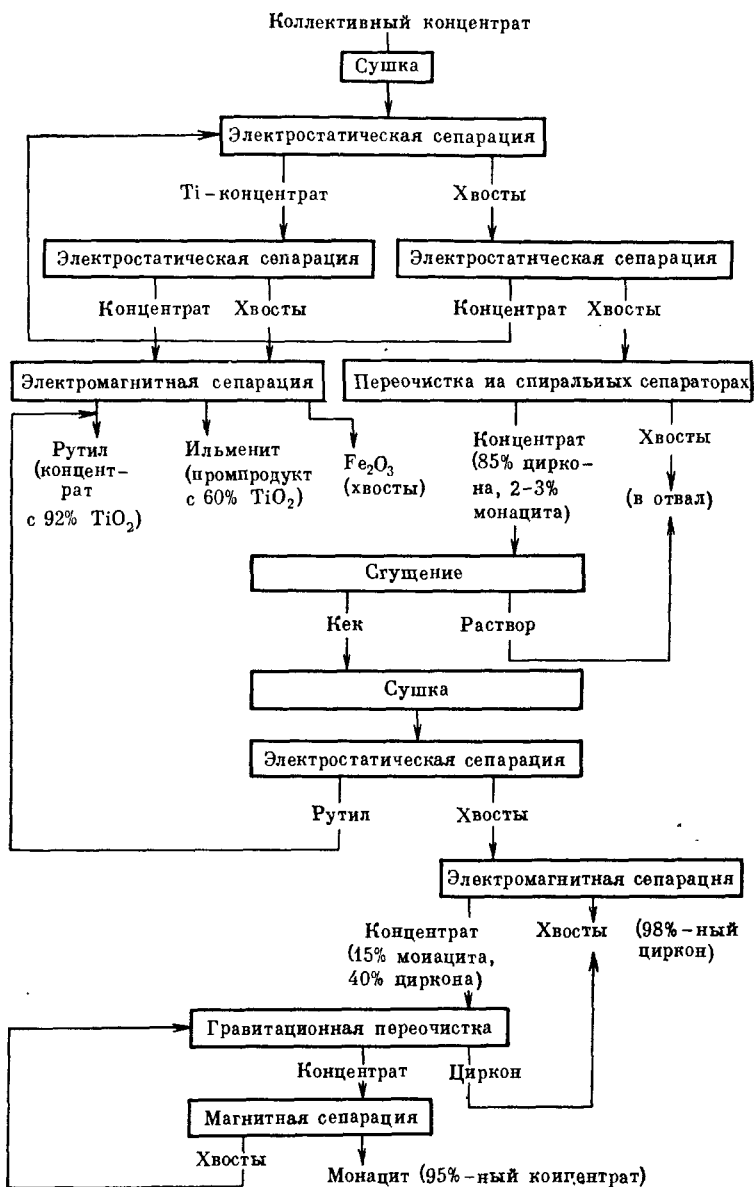


Рис. 22. Схема переработки коллективного концентрата (США, Флорида)

Промышленные месторождения бастнезита находятся в США (Маунтин Пасс), Швеции, Руанда-Урунди [12]. Бастнезит часто ассоциируется с баритом, кальцитом, плавиковым шпатом и кварцем. Руду, содержащую до 10% бастнезита, обогащают комбинированным способом с применением физических и химических методов. Вначале руду, измельченную до 19 мм, подвергают флотационному обогащению, в результате чего получают 60%-ный концентрат. Его высушивают и обжигают во вращающейся печи при 650°, затем обрабатывают соляной кислотой. После сгущения, фильтрации, сушки и обжига получают концентрат, содержащий ~90% Ln_2O_3 [12].

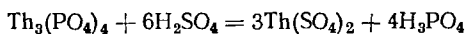
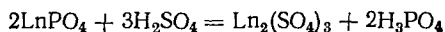
Предложено руды, содержащие карбонаты РЗЭ, после измельчения нагревать до 1000—1200°, затем обрабатывать водой. Полученную суспензию, содержащую 5—10% Ln_2O_3 , подвергают мокрому гравитационному обогащению для отделения более тяжелых окислов РЗЭ от отсутствующих им элементов [31].

Типичный состав технического бастнезитового концентрата [31] (%): La_2O_3 — 24,6, Ce_2O_3 — 47,1, Pr_2O_3 — 4,4; Nd_2O_3 — 12,6, Sm_2O_3 — 0,7, окислы остальных РЗ элементов — 0,5, ThO_2 — 0,1, ($\text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{F} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2 + \text{SO}_3$) — 10,0.

Известно о разработке лишь одного месторождения эвксенита в США, хотя его залежи найдены в ЮАР. Он залегает совместно с монацитом и колумбитом. При обогащении на начальных стадиях, включая первую магнитную сепарацию, концентрируется вместе с упомянутыми минералами в слабомагнитной фракции. При дальнейшем обогащении электростатической сепарацией происходит разделение на монацитовую и эвксенито-колумбитовую фракции. Эвксенито-колумбитовую фракцию доводят до нужной кондиции сначала на электровибрационном грохоте, затем на магнитном ленточном сепараторе. Среднее содержание в таком концентрате (%): ($\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Ln}_2\text{O}_3$) — 15—17; ($\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5$) — 32, ($\text{UO}_2 + \text{UO}_3$) — 10, ThO_2 — 2, TiO_2 — 21 [12].

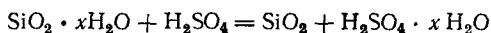
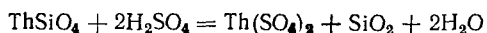
Переработка монацита. Методы разложения редкоземельного сырья весьма разнообразны, выбор их в каждом конкретном случае определяется прежде всего составом исходного сырья. Один из основных источников РЗЭ и тория в настоящее время — монацит. Технология его переработки разработана ранее другого сырья и внедрена в промышленность во многих странах. В настоящее время монацитовые коилцентраты перерабатывают двумя методами: 1) сернокислотным, 2) щелочным.

Сернокислотный метод. Метод наиболее старый и широко распространенный. Он основан на следующих реакциях [28, 34]:



В связи с присутствием в концентрате двуокиси кремния (иногда до 6%) при разложении монацита серной кислотой протекают следующие

щие реакции [33]:



Сернокислотному методу разложения монацита посвящено много работ. Есть несколько вариантов, отличающихся один от другого количеством применяемой кислоты и температурным режимом. Промышленное применение нашли два варианта: 1) при 230—250° и расходе концентрированной кислоты 1,5—2,5 на 1 т концентрата, 2) при 140—160° и расходе кислоты 1,2—1,4 т на 1 т концентрата. В первом случае при последующем водном выщелачивании в раствор переходят одновременно и РЗЭ и торий, по второму варианту РЗЭ остаются в осадке.

Более широко в промышленности распространен первый вариант [35]. По этому варианту измельченный до 100—200 меш концентрат вносят в концентрированную серную кислоту, взятую из расчета 1,5—2,5 т на 1 т концентрата (250—300% по отношению к теоретически необходимому количеству) и нагретую до 230—250°. Соблюдение температурного режима оказывает в дальнейшем существенное влияние на полноту перехода в раствор РЗЭ и Th. При повышении температуры в спеке образуется практически нерастворимый в сернокислых растворах безводный пиррофосфат тория ThP_2O_7 , остающийся при дальнейшей обработке в кеке вместе с отвальными продуктами. С понижением температуры уменьшается степень извлечения РЗЭ [36, 37].

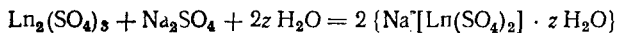
Сульфатизация длится 2—4 ч в стальных или чугунных аппаратах периодического действия, снабженных мешалками, или во вращающихся трубчатых аппаратах с автоматической подачей кислоты и концентрата и непрерывной выгрузкой продукта. Пары SO_3 улавливаются скрубберами или электрофильтрами. Для удаления выделяющегося радиоактивного газа торона необходима хорошая вентиляционная система. Все операции с материалами, содержащими торий, проводят в герметичной аппаратуре. Тщательно контролируют состав воздуха. Продукты, содержащие торий, перевозят и хранят в металлических контейнерах [38].

В результате сульфатизации получают спек, который подвергают водному выщелачиванию. В зависимости от количества воды на стадии выщелачивания различают два варианта. При соотношении $T : Ж = 1 : (9 \div 20)$ сульфаты РЗЭ и тория растворяются полностью [33, 39], при соотношении $T : Ж = 1 : (2 \div 5)$ в раствор переходит большая часть сульфатов РЗЭ и только часть (~50%) сульфата тория. Этим достигается отделение тория от РЗЭ [37]. Выщелачивать рекомендуется охлажденной (не выше 14°) водой в связи с тем, что растворимость сульфатов РЗЭ с повышением температуры падает. Процесс ведут в освинцованных, гуммированных или эмалированных реакторах с мешалками. В раствор переходят РЗЭ, Th, H_3PO_4 , избыточная H_2SO_4 . Если в растворе есть радиоактивный мезаторий, то добавляют BaCl_2 ; образующий осадок BaSO_4 , увлекает с собой мезаторий.

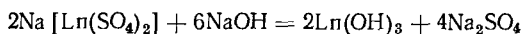
В нерастворившемся остатке содержатся двуокись кремния, циркон, рутил, гидратированная двуокись титана, часть ильменита и непро-

реагировавший монацит. Цель дальнейшей переработки растворов — наиболее полно выделить РЗЭ и по возможности лучше отделить их от примесей (в первую очередь от тория).

Есть много вариантов переработки сернокислых растворов. Выбор варианта определяется многими технологическими и экономическими факторами. Среди них немаловажную роль играют стоимость реагентов, аппаратурное оформление, концентрация разделяемых элементов и требования к чистоте и типу получаемых в конечном итоге продуктов. Довольно широкое применение нашел метод выделения РЗЭ в виде двойных сульфатов с щелочными металлами (чаще всего с Na_2SO_4 — более дешевым и менее дефицитным, чем K_2SO_4):



Различие в растворимости двойных сульфатов дает возможность одновременно грубо разделять РЗЭ на цериевую и иттриевую подгруппы, выделяя большую часть цериевых элементов в осадок и оставляя в растворе основную часть иттриевых. Торий частично соосаждается с элементами цериевой подгруппы; некоторая его часть остается в растворе вместе с ураном и иттриевыми элементами. Существенное влияние на полноту осаждения РЗЭ оказывает концентрация Na_2SO_4 , что наглядно демонстрируют диаграммы растворимости. Осадок двойных сульфатов разлагают щелочью:



Полученные гидроокиси переводят прокаливая, в окислы. Из раствора, содержащего торий (до 50% от исходного содержания в концентрате) и большую часть иттриевых элементов, выделяют оксалаты, вводя щавелевую кислоту при 80°. Осадок оксалатов — 90%-ный ториевый концентрат (в расчете на ThO_2), содержащий 10% Ln_2O_3 . Существенный недостаток метода — размазывание тория по фракциям. Более четко РЗЭ от тория отделяют с помощью двойных сульфатов состава $\text{NH}_4[\text{Ln}(\text{SO}_4)_2]$, нейтрализуя аммиаком разбавленные (1 : 10) растворы сульфатов до pH 0,6. Полученный таким путем осадок содержит 60—70% РЗЭ и 3—5% Th. Из раствора, обогащенного торием, при дальнейшей нейтрализации до pH 1,8 выделяют концентрат, в котором Th : РЗЭ = 2 : 3 [40].

Во многих промышленных вариантах кислотного метода переработки монацита торий стремятся выделить на начальных стадиях, с тем чтобы уменьшить опасность заражения радиоактивными веществами (торием и мезаторием — продуктом радиоактивного распада тория). Выделять торий можно в виде оксалатно-фосфатного осадка (в целях сокращения расхода щавелевой кислоты), либо в виде безводного сульфата или пиррофосфата тория. В первом случае осаждают в кислой (4—6 н. по H_2SO_4) среде, добавляя кристаллическую $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в четырехкратном избытке по отношению к ThO_2 в растворе. В выделенном осадке соотношение Th : PO_4^{3-} : $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ = 1 : 1 : 1. В осадок извлекается ~91% тория. Большая часть РЗЭ вследствие лучшей растворимости их оксалатов по сравнению с оксалатом тория (рис. 23) остается в растворе [33].

При значительном содержании тория в растворе (10—12 г/л ThO_2) рекомендуется выделять его в виде безводного сульфата, вводя в раствор, нагретый до 150° , концентрированную H_2SO_4 . После нагревания до 200° осадок $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ промывают холодной концентрированной кислотой для отделения иона PO_4^{3-} . Осадок — ториевый концентрат, в котором $\text{ThO}_2 : \text{Ln}_2\text{O}_3 = 1 : 1,3$. Достоинство способа — возможность получить концентрат тория, содержащий относительно мало нежелательной примеси фосфора (до 1%).

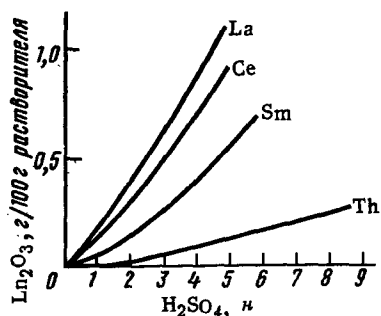
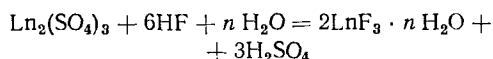
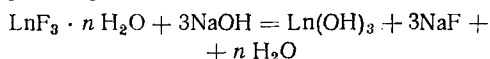


Рис. 23. Растворимость оксалатов некоторых РЗЭ и Th в H_2SO_4

Редкоземельные элементы извлекают из маточных растворов после отделения тория в виде двойных сульфатов описанным выше способом. В некоторых случаях РЗЭ осаждают в виде фторидов, вводя небольшой избыток HF :

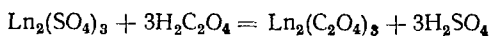


Фториды переводят в гидроксиды раствором NaOH :



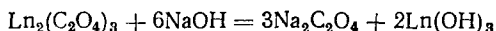
В промышленной практике распространено отделение РЗЭ от Th через малорастворимый пирофосфат тория, выпадающий в осадок при pH 1; фосфаты РЗЭ выпадают при pH 2,3—4,0. $\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вместе с $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2$ выделяют из растворов, нейтрализуя аммиаком или окисью магния до pH 1,4 при температуре кипения. Во избежание выпадения РЗЭ в виде двойных сульфатов с аммонием растворы предварительно разбавляют до концентрации РЗЭ не более 2 г/л. Осадок пирофосфата тория отделяют декантацией. После промывки он идет на получение чистых соединений тория. Тория извлекается 98—99%. Вместе с торием осаждается 5—7% РЗЭ. Чтобы улучшить эффективность разделения, можно вводить CaCl_2 , связывающий ионы SO_4^{2-} в CaSO_4 . Это дает возможность осаждать фосфат тория при более низкой pH , увеличивая тем самым разницу в pH осаждения Th и РЗЭ [40]. Редкоземельные элементы выделяют из маточного раствора либо дальнейшей нейтрализацией до pH 2,3 в виде главным образом кислых фосфатов $\text{Ln}_2(\text{HPO}_4)_3$, либо в виде двойных сульфатов. Последний путь более распространен. Недостаток метода — размазывание урана по всем фракциям.

При значительном содержании урана рекомендуется выделять РЗЭ из раствора в виде оксалатов. Для этого в разбавленный до 15 г/л по Ln_2O_3 раствор при pH 1,5 вводят 10%-ный раствор щавелевой кислоты:



Вместе с РЗЭ в осадок выпадает оксалат тория $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

уран остается в растворе. Осадок обрабатывают горячим 2,5 н. раствором NaOH для перевода его в гидроокиси:

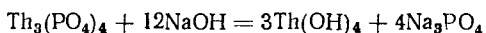
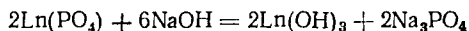


Раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ возвращают в процесс, сокращая до 15% потерю дорогостоящей щавелевой кислоты. Прокаливая гидроокиси, получают смесь окислов РЗЭ и тория. После растворения в 8 н. HNO_3 отделяют торий, экстрагируя трибутилфосфатом. Основной недостаток метода — большой расход дорогостоящей щавелевой кислоты [41]. На рис. 24 представлено несколько вариантов сернокислотной переработки монацита [35].

Щелочные методы. Щелочные методы разложения монацита, в частности сплавление и обработка растворами NaOH, предложены давно. Но из-за большого расхода дорогостоящих реагентов они долгое время не находили промышленного применения.

В настоящее время щелочное разложение монацита, основанное на обработке раствором NaOH, осуществляется в промышленных масштабах в США, Англии, Бразилии, Индии.

Для успешного осуществления процесса необходим высококачественный 98%-ный концентрат монацита [35]. Основу метода составляет перевод фосфатов в гидроокиси:



По технологической схеме, принятой в США, тонкоизмельченный (до 300 меш) монацитовый концентрат обрабатывают при непрерывном перемешивании 45%-ным раствором NaOH (300% по отношению к теоретически необходимому количеству) при 140—150° 3—4 ч. Процесс проводят в реакторах из нержавеющей стали или в автоклавах с никелевой футеровкой, снабженных мешалками и внешним обогревом. Вскрытие монацита достигает 96,5%.

Исследования, проведенные в Советском Союзе, показали, что можно сократить расход дорогостоящей NaOH вдвое при увеличении вскрытия до 99,9%, если разлагать в две стадии в обогреваемых шаровых мельницах [42]. В предложенном варианте измельчение и разложение совмещают, и тонкое измельчение исходного концентрата становится излишним. На первой стадии разложения расходуется 75% NaOH по отношению к массе концентрата. Образующиеся гидроокиси обрабатывают соляной кислотой. Неразложившиеся после кислотной обработки остатки от 10 партий вторично обрабатывают щелочью.

Продукт разложения монацита разбавляют водой. Чтобы перевести в раствор образовавшийся Na_3PO_4 , пульпу нагревают час при 100—110°. При 80°С отфильтровывают гидроокиси на непрерывных вакуум-фильтрах или чугуновых фильтр-прессах.

Из фильтрата упариванием выделяют $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — побочный продукт, пользующийся большим спросом.

Маточный раствор после отделения фосфата натрия упаривают и около 50% NaOH возвращают в процесс. Всю щелочь не возвращают

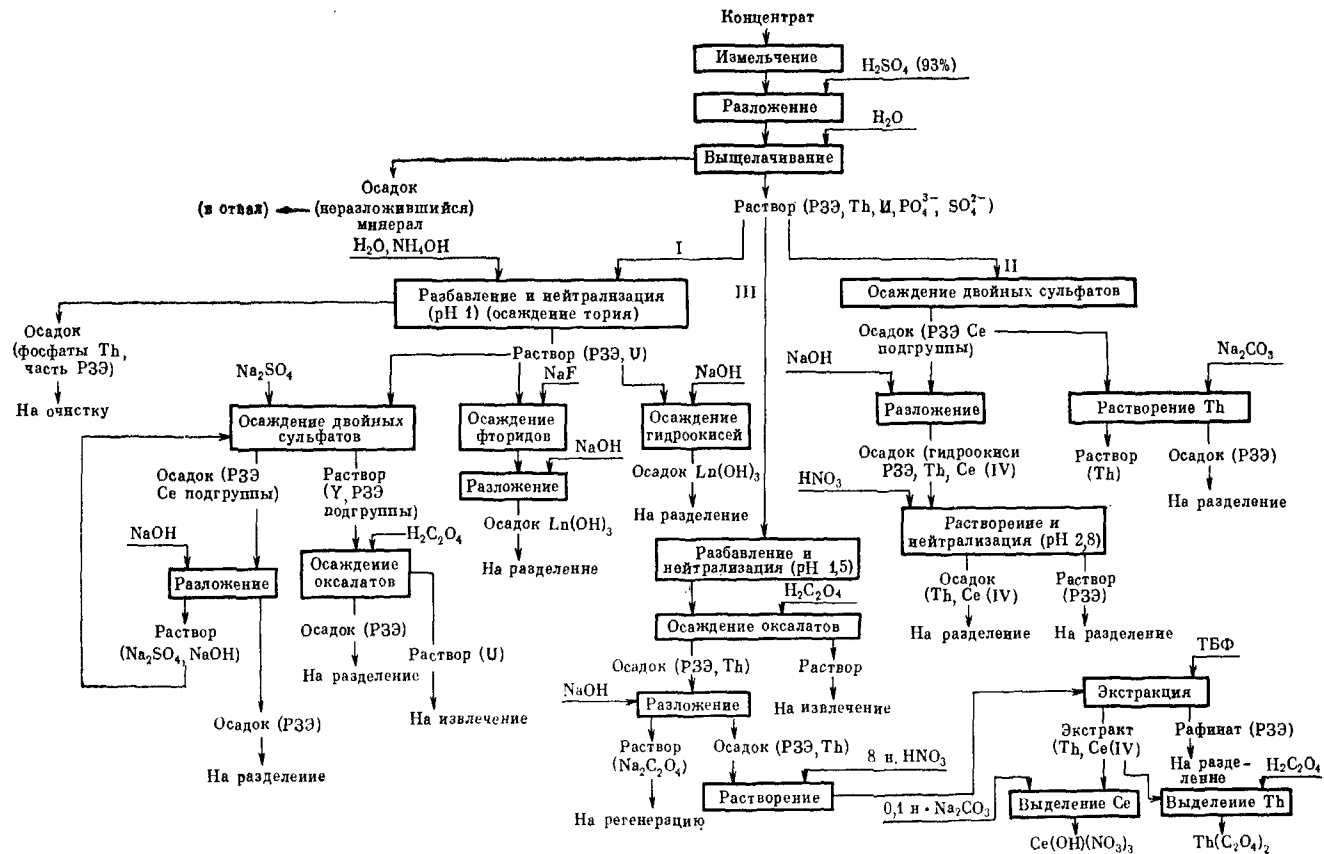


Рис. 24. Схема переработки монацитового концентрата по сернико-кислотному методу

в цикл вследствие накопления в ней примесей, в частности кремниевой кислоты. Осадки гидроокисей РЗЭ и Th тщательно промывают водой (до содержания $P_2O_5 < 0,4\%$) и обрабатывают чаще всего соляной кислотой. В других минеральных кислотах (H_2SO_4 , HNO_3) гидроокиси растворяют реже: в H_2SO_4 из-за низкой растворимости сульфатов и необходимости увеличения объема растворов, в HNO_3 — из-за неполного перехода в раствор тория и РЗЭ [33].

Перерабатывать гидроокиси можно несколькими способами (рис. 25). По одному из вариантов, смесь гидроокисей обрабатывают при $70-80^\circ$ соляной кислотой до pH 3,5—4, чтобы перевести в раствор РЗЭ. Нерастворившуюся гидроокись тория отфильтровывают на фильтр-прессах. В фильтрате содержатся РЗЭ (практически без тория), которые можно в дальнейшем выделить либо в виде смеси хлоридов, упаривая раствор, либо осадить в виде гидроокисей или карбонатов [35]. По другому варианту, осуществляемому на одном из заводов США, осадок гидроокисей растворяют в небольшом избытке (25%) концентрированной соляной кислоты. Доводят pH раствора до 5,8, в результате 99,7% Th выпадает в виде гидроокиси $Th(OH)_4$; гидроокиси РЗЭ при таком pH не выпадают. С торием соосаждаются уран (99,3%), железо, титан, остатки фосфора и ~3% РЗЭ. Осадок растворяют в HNO_3 . С помощью ТБФ экстрагируют уран и торий; РЗЭ извлекают из рафината [35]. РЗЭ выделяют из раствора дальнейшей нейтрализацией. Получается концентрат, содержащий 73% Ln_2O_3 и 0,05% ThO_2 .

Разработан и другой вариант процесса, в котором отделяют торий и уран на ранних этапах. Вместо солянокислого выщелачивания предложено обрабатывать гидроокиси растворами $(NH_4)_2CO_3$ и NH_4HCO_3 в автоклавах [43]. Торий и уран образуют комплексные соединения $(NH_4)_2[Th(CO_3)_3 \cdot 6H_2O]$, $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$, переходящие в раствор.

Предложено выделять из смеси гидроокисей сначала церий и торий. С этой целью окисляют церий, высушивая гидроокиси на воздухе или действуя хлором, пропускаемым во взмученную в воде смесь. Соляной кислотой при определенном pH переводят в раствор РЗЭ без церия и тория. Разделять торий и церий рекомендуется, восстанавливая церий метанолом и глюкозой, после перевода в раствор обоих элементов; торий при этом выпадает в осадок, в растворе остается церий [35].

Щелочной метод дороже сернокислотного; им можно перерабатывать только высокосортные монацитовые концентраты. Тем не менее метод прочно вошел в практику благодаря возможности относительно простым путем получать более чистые концентраты РЗЭ с хорошим извлечением.

Переработка бастнезита. В последние годы бастнезит приобрел большое значение в качестве источника получения РЗЭ. Судя по литературным данным [26], промышленная переработка его увеличивается. Однако действующие схемы переработки бастнезита в литературе не описаны. Большинство методов представлены патентами. По одному из методов предлагается обжигать бастнезитовые концентраты при $400-800^\circ$ с целью разложения основной массы минерала. Раз-

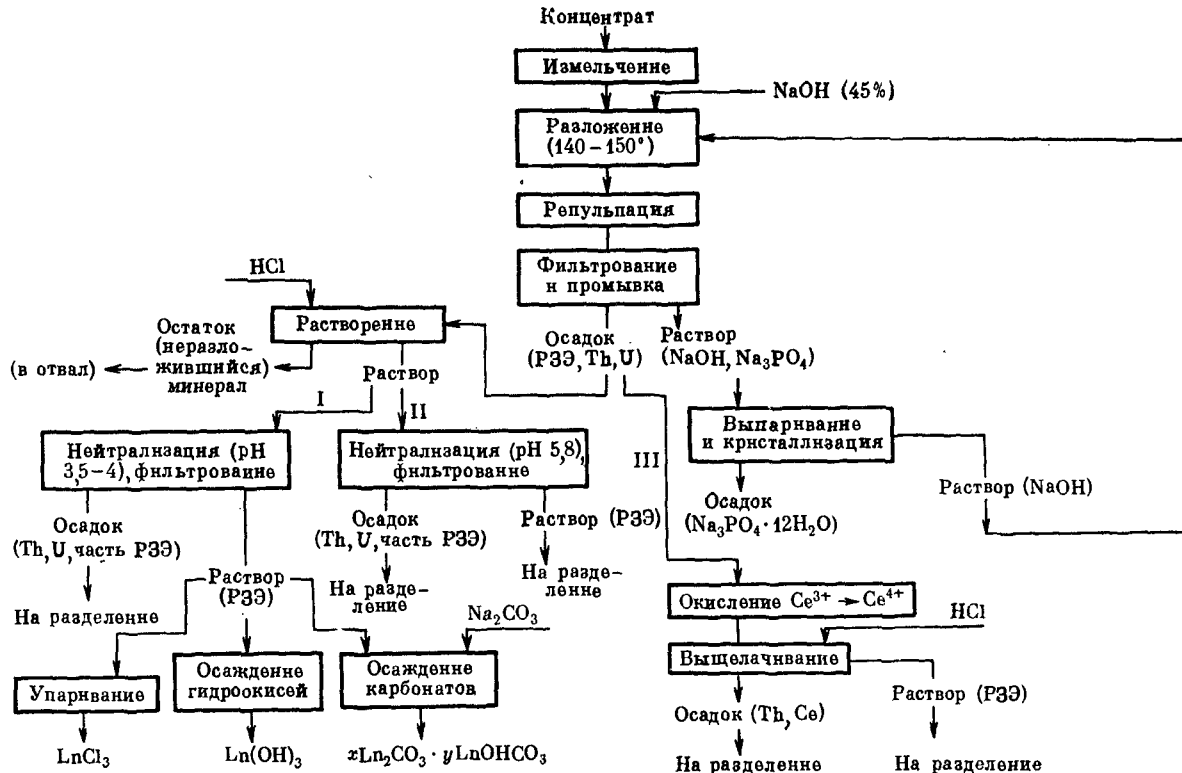
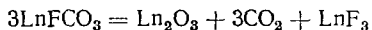
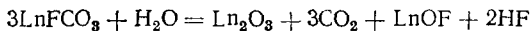


Рис. 25. Схема переработки монацитового концентрата по щелочному методу

ложение ориентировочно можно представить реакциями:



или в присутствии влаги:



При соблюдении рекомендуемых условий обжига получается пористая масса, легко растворимая в разбавленных серной и азотной кислотах. Из кислого раствора РЗЭ предложено выделять в виде фторидов, оксалатов или двойных сульфатов с натрием [44].

По другому варианту бастнезитовую руду, содержащую около 10% Ln_2O_3 , после предварительного прокаливания сначала при 900° в течение часа, затем 4 ч при 800° предложено обрабатывать 57%-ной HNO_3 , взятой в отношении $T : \text{Ж} = 1 : 2,2$. После разбавления раствора водой во избежание выделения в осадок двойных нитратов РЗЭ с кальцием (обычно сопутствующим РЗЭ в бастнезите) извлекают РЗЭ четырехстадийной противоточной экстракцией ТБФ; соотношение объемов водной и органической фаз на каждой стадии 1 : 2. Органическую фазу промывают водой на каждой промежуточной стадии, и реэкстракт, содержащий РЗЭ, направляют на следующую стадию экстракции. К рафинату добавляют серную кислоту; дистилляцией регенерируют $\sim 80\%$ HNO_3 [45].

В США бастнезит крупнейшего месторождения Маунтин-Пасс (Калифорния) обогащают флотационным методом, доводя содержания Ln_2O_3 до 60% и обжигают во вращающейся печи при 650° . В процессе обжига окисляется церий. При последующем выщелачивании обожженной массы водой, подкисленной 30%-ной соляной кислотой, растворяются хлориды всех РЗЭ, за исключением церия, остающегося в виде двуокиси и фторида [46].

Разработана схема переработки 60%-ного концентрата бастнезита по серноокислотному методу [35]. Концентрат смешивают с горячей концентрированной серной кислотой ($\text{Ж} : \text{T} = 1 : 1,3$), нагревают до 100° и выдерживают при этой температуре до полного удаления фтора. Получающиеся сухие гранулы сульфата обжигают при $650\text{--}750^\circ$. Большинство компонентов при этом переходит в нерастворимые в воде соединения, в то время как сульфаты РЗЭ сохраняют растворимость и при обработке огарка холодной водой практически полностью переходят в раствор. После отделения нерастворившегося осадка примесей в раствор вводят кипящую 50%-ную щелочь — осаждаются чистые гидроокиси РЗЭ [35].

По одному из патентов [22] бастнезитовый концентрат после измельчения и прокаливания подвергают кислотному вскрытию. Из отстоявшегося раствора осаждают церий (IV), добавляя соду. Затем экстракцией ди-2-этилгексилфосфорной кислотой отделяют лантан, остатки церия и празеодима от остальных РЗЭ. В результате многоступенчатой экстракции из рафината получают чистый лантан и концентрат празеодима. Из реэкстракта после отделения железа выделяют европий экстракцией на шестиступенчатом экстракторе с использованием того же экстрагента. Получают концентрат европия (извлечение 98%), из

которого его выделяют, используя способность восстанавливаться до Eu (II).

Одной из фирм ФРГ разработан и применяется в промышленном масштабе способ высокотемпературного хлорирования бастнезита [47]. Бастнезитовый концентрат после измельчения до 0,2 мм смешивают с активным углеродистым восстановителем и связующим (сульфитный щелок, патока, крахмал и т. д.). Из шихты прессуют брикеты. После высушивания их хлорируют при 1000—1200° в хлораторе специальной конструкции. Из аппарата периодически выводят плав хлоридов РЗЭ и большей части щелочноземельных металлов. Остальные хлориды примесей удаляются с отходящими газами. Из плава хлоридов получают мишметалл или направляют его на получение индивидуальных РЗЭ.

Метод рекомендуется применять для переработки не только бастнезита, но и других высококачественных концентратов РЗЭ, содержащих незначительное количество примесей щелочных и щелочноземельных металлов, которые могут загрязнять хлориды РЗЭ. Преимущество метода: возможность получить в качестве конечного продукта безводные хлориды, не содержащие окислов и оксихлоридов, которые могут быть использованы непосредственно для получения металла; удаление в ходе процесса всех примесей, за исключением щелочных и щелочноземельных элементов.

Переработка других видов сырья. РЗЭ, присутствующие в лопарите, пирохлоре, извлекают попутно при переработке этих минералов на титан, ниобий и тантал, для которых они являются важным сырьевым источником. Для разложения подобного сырья предложен ряд методов, но наиболее распространено хлорирование. Подробно переработку лопарита и пирохлора см. в технологии Ti, Nb и Ta. Здесь укажем лишь на то, что при хлорировании РЗЭ остаются в зоне хлорирования в виде плава хлоридов, из которого их извлекают, обрабатывая водой. Из полученных растворов РЗЭ выделяют в виде гидрооксидов аммиаком. Затем их очищают от примесей и разделяют с целью получения соединений индивидуальных РЗЭ методами, приведенными ниже.

Для переработки эвксенита предложены несколько вариантов хлорирования. По одному из них рекомендуется хлорировать в присутствии углерода, взятого в количестве 15—20% к массе исходной руды, при 500°. В процессе хлорирования и конденсации можно получить три фракции: ниобиево-танталовую, титановую и редкоземельную. Извлечение (%): (Nb, Ta)₂O₅ — 99; TiO₂ — 96; Ln₂O₃ — 99 [48].

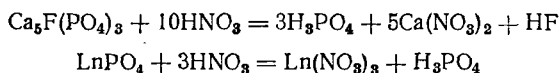
При разработке метода хлорирования эвксенитового концентрата было уделено большое внимание отделению урана и железа. Получающиеся в результате хлорирования летучие хлориды U и Fe было вначале предложено связывать хлоридом натрия. В дальнейшем более целесообразным оказалось улавливание хлоридов вне зоны хлорирования — в колонке, заполненной сильвинитом (KCl·NaCl). В зоне хлорирования остается плав хлоридов РЗЭ и Th, который после обработки водой дает возможность получить раствор с концентрацией Ln₂O₃ ~ 100 г/л. Торий, остатки железа и урана удаляют, нейтрализуя

раствор аммиаком до pH ~ 4,8. Из раствора, содержащего РЗЭ, выделяют в виде двойных сульфатов элементы цериевой подгруппы, вводя Na₂SO₄. Далее из маточного раствора осаждают (в виде карбонатов) РЗЭ иттриевой подгруппы и иттрий [2, стр. 59—60].

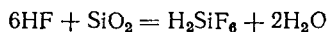
Можно также разлагать эвксенит сернокислотным методом. Разлагать рекомендуется при 250° концентрированной серной кислотой (Ж : Т = 3 : 1). Полученную массу обжигают при 650° для перевода примесей в нерастворимое состояние и обрабатывают холодной водой, извлекая до 90% РЗЭ [35].

Извлечение РЗЭ из апатита. В связи с большими масштабами переработки апатитов на фосфорные удобрения представляет интерес попутное извлечение из них РЗЭ, содержание которых в некоторых случаях составляет 0,8—0,9% (иногда 5%). Для переработки апатитов и фосфоритов предложено разложение их кислотами серной, фосфорной и азотной. Более рационально извлекать РЗЭ, разлагая апатиты и фосфориты азотной кислотой. Метод дает возможность одновременно с получением концентрата РЗЭ получать фосфорное и азотное удобрения [49].

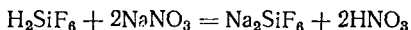
Разлагают апатиты 50%-ной HNO₃ в реакторе из специальной стали. Протекают реакции:



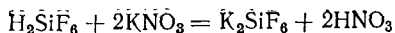
Выделяющаяся плавиковая кислота взаимодействует с присутствующей всегда в растворе (в большем или меньшем количестве) SiO₂:



Это отрицательно сказывается на полноте перехода РЗЭ в раствор из-за возможного образования плохо растворимых фторидов. В связи с этим, чтобы увеличить степень извлечения РЗЭ, в раствор вводят двукратный избыток NaNO₃ или Na₂CO₃, осаждающий ион F⁻ на 60—70% в виде плохо растворимого кремнефторида натрия:



Более полно удалить фтор можно, вводя в раствор нитрат калия; растворимость образующегося K₂SiF₆ по сравнению с Na₂SiF₆ в 6 раз меньше. Чтобы устранить образование в этом случае двойной соли Ca(NO₃)₂·KNO₃·3H₂O, препятствующей осуществлению реакции



рекомендуется до введения KNO₃ вымораживанием удалить соль Ca(NO₃)₂·4H₂O. После этого вводят KNO₃ и осаждают K₂SiF₆. Указанным методом удается осадить до 92—95% фтора [50]. После осаждения K₂SiF₆ раствор нейтрализуют до pH 2,5 суспензией CaCO₃, аммиаком или Ca(OH)₂, выделяя фосфаты РЗЭ. После многократной промывки водой (декантация) выделенные фосфаты представляют собой технический продукт, содержащий 25—30% Ln₂O₃, 30% P₂O₅, 10% SiO₂, 5—8% Ca(NO₃)₂, 3% Fe₂O₃, 1,5% и менее F, 5—10% H₂O.

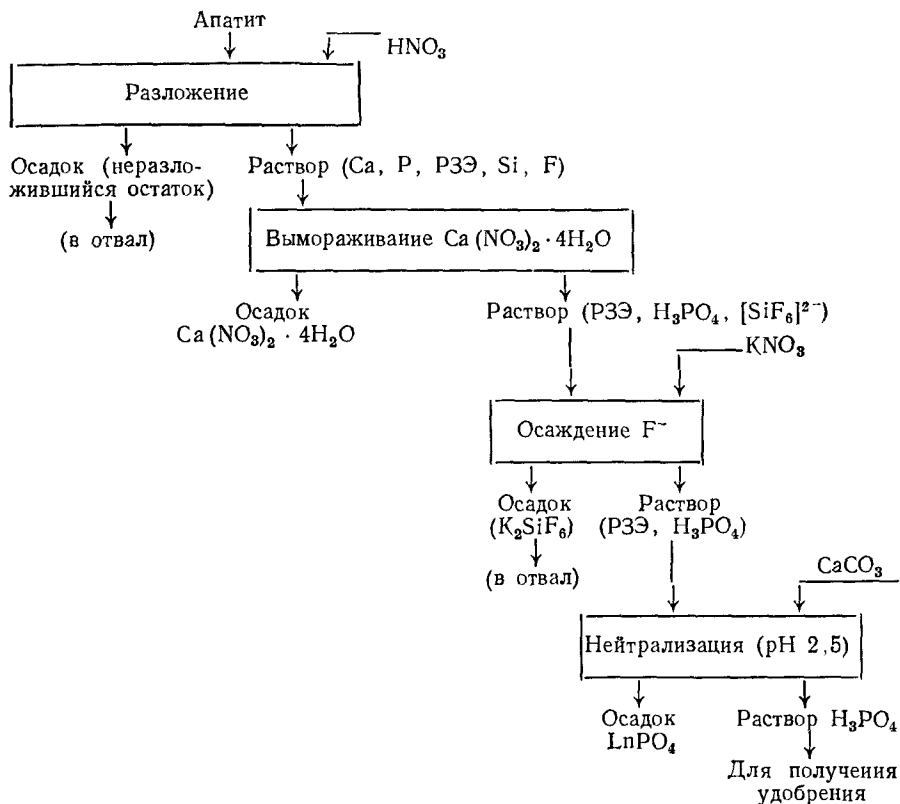


Рис. 26. Схема переработки апатита с извлечением PЗЭ

Дальнейшую очистку можно осуществить, растворяя осадок в HNO_3 и осаждая PЗЭ щавелевой кислотой. В промытом осадке после прокаливания содержится 93—95% Ln_2O_3 , в том числе 50—52% CeO_2 . Из 1 т апатита, содержащего 0,8—0,85% PЗЭ, удастся получить 25 кг их концентрата указанной чистоты [51].

Схема одного из вариантов азотнокислой переработки апатитов с извлечением PЗЭ приведена на рис. 26 [52].

Методы разделения PЗЭ. Вследствие чрезвычайной близости свойств PЗЭ разделение их и получение соединений индивидуальных элементов — одна из самых сложных задач химической технологии. Особенно трудно получить элементы иттриевой подгруппы, так как у цериевых элементов различия в свойствах проявляются более заметно и, кроме того, часть элементов цериевой подгруппы обладает ярко выраженной переменной валентностью, что дает возможность использовать это и выделять их чисто химическими способами.

В настоящее время получены высокой степени чистоты все без исключения PЗЭ. Такие успехи в разделении PЗЭ достигнуты благодаря применению современных методов разделения — ионного обмена

и экстракции. Однако до сих пор на многих предприятиях, производящих РЗЭ, применяются наряду с новыми и старые, так называемые классические методы разделения — дробная кристаллизация, дробное осаждение, методы, использующие изменение валентности. Классические методы менее эффективны, но благодаря своей простоте и использованию недефицитных и дешевых реагентов сохраняют свое значение на начальных стадиях разделения, где получают отдельные концентраты, из которых уже методами экстракции и ионного обмена выделяют соединения индивидуальных РЗЭ высокой степени чистоты.

Несмотря на обилие разнообразных вариантов разделения РЗЭ общим для них является стремление выделить в начале процесса наиболее распространенные, присутствующие в преобладающих количествах элементы Ce, La, Y. Как правило, церий удаляют после предварительного окисления его до Ce (IV); затем удаляют лантан. Из концентратов иттриевой подгруппы прежде всего отделяют иттрий, после чего получают концентраты, а затем и чистые индивидуальные соединения РЗЭ. Для разделения РЗЭ применимы следующие методы: 1) дробная кристаллизация и дробное осаждение; 2) избирательное окисление — восстановление; 3) термическое разложение солей; 4) ионный обмен; 5) экстракция.

Дробная (фракционная) кристаллизация. В этом методе предложено использовать много различных соединений. Однако многие из них в связи с малой эффективностью и использованием в ряде случаев дорогостоящих реагентов потеряли практическое значение. Наиболее эффективной для отделения лантана, получения концентратов празеодима, разделения неодима и празеодима [54] считалась дробная кристаллизация двойных нитратов РЗЭ с аммонием и магнием. Применение двойных нитратов с аммонием для отделения лантана было предложено еще Д. И. Менделеевым [53]. Для разделения РЗЭ на подгруппы иттриевую и цериевую можно применять дробную кристаллизацию двойных нитратов с магнием, используя довольно большую разницу в растворимости в ряду РЗЭ, возрастающей от La к Lu (рис. 27).

Двойные нитраты «легких» РЗЭ с магнием кристаллизуются из водных растворов, самария, европия и гадолиния — из азотнокислых растворов. В маточных растворах при этом остаются «тяжелые» РЗЭ. Для разделения тяжелых РЗЭ (от Gd до Tu) до применения ионного обмена лучшим был метод дробной кристаллизации броматов. Этим методом получали богатые концентраты отдельных элементов, используя уменьшение растворимости соединений в ряду от La к Lu [55].

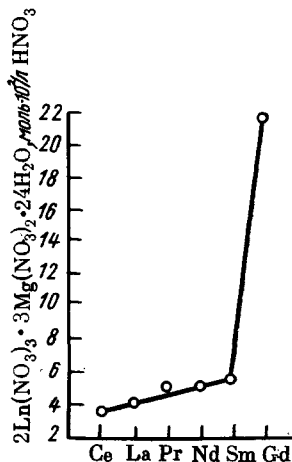


Рис. 27. Растворимость некоторых двойных нитратов РЗЭ и Mg при 16° в HNO₃ (d = 1,325)

На основе изучения системы $(\text{NH}_4)[\text{LaV}] - (\text{NH}_4)[\text{SmVI}] - \text{H}_2\text{O}$ была разработана схема разделения элементов цериевой подгруппы [54]. Кристаллизация этилендиаминтетраацетатов считалась более эффективной, чем кристаллизация броматов.

Дробное осаждение. По сравнению с дробной кристаллизацией дробное осаждение дает более высокий коэффициент обогащения, хотя само осаждение сложнее, ибо необходимо фильтровать и промывать. Основной недостаток метода, снижающий эффективность разделения, — образование местных пересыщений в момент добавления осадителя. Для предотвращения подобных явлений прибегают к различным приемам: вводят буферные смеси, добавки, селективно повышающие растворимость. В последнее время довольно широкое распространение получил метод «гомогенного» осаждения, при котором осадитель образуется в самом растворе.

Так же, как и метод дробной кристаллизации, в настоящее время дробное осаждение применяется, главным образом, для получения концентратов РЗЭ. Доочистка производится ионообменным и экстракционным методами.

Осаждение гидроокисей. Наиболее распространено осаждение РЗЭ в виде гидроокисей. В основу метода положено различие в рН осаждения гидроокисей, возрастающее от Lu к La в связи с увеличением в этом направлении основных свойств. рН осаждения РЗЭ зависит от среды, из которой проводят осаждение (табл. 26); это связано с тем, что наряду с гидроокисями образуются основные соли РЗЭ.

Таблица 26

рН осаждения гидроокисей РЗЭ [56]

Элемент	Элемент				Элемент	Элемент			
	Нитраты	Хлориды	Сульфаты	Ацетаты		Нитраты	Хлориды	Сульфаты	Ацетаты
La	8,35	8,03	7,61	7,93	Sm	6,92	6,83	6,70	7,40
	8,71		7,41		Eu	6,82		6,68	7,18
Ce	7,82	7,41	7,07	7,77	Cd	6,83	—	6,75	7,10
	8,1		7,35		Y	7,39	6,78	6,83	6,83
Pr	7,60	7,05	6,98	7,66	Er	6,95	—	6,50	6,59
	7,35		7,17		Tu	6,76	—	6,21	6,53
Nd	7,00	7,02	6,73	7,59	Lu	6,40	—	6,18	6,46
	7,31		6,95			6,30	—		

Несмотря на небольшую разницу в рН осаждения гидроокисей, этот метод не потерял своего значения и до настоящего времени в связи с простотой дальнейшей переработки получаемых соединений и небольшой стоимостью применяемых реагентов [58, 59].

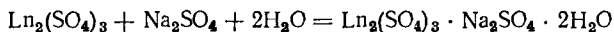
Видоизменением этого метода является осаждение гидроокисей газообразным аммиаком, сильно разбавленным воздухом (1 : 200). Барботажем такой смеси через раствор, содержащий соли РЗЭ и

NH_4NO_3 , удалось за восемь фракционирований получить $\text{La}(\text{OH})_3$ чистотой 99% с выходом 77% [57]. В настоящее время воздушно-аммиачной смесью осаждают гидроокиси лишь для грубого разделения элементов цериевой и иттриевой подгрупп.

Общим недостатком метода фракционного осаждения гидроокисей является необходимость работать с очень разбавленными растворами. Кроме того, процесс сильно осложняется в ряде случаев плохой фильтруемостью и высокой абсорбционной способностью осадков.

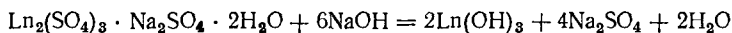
Осаждение двойных сульфатов. Метод сохранил свое значение до настоящего времени и широко применяется во многих технологических схемах для грубого разделения РЗЭ на подгруппы. Осаждение двойных сульфатов основано на различии в растворимости соединений РЗЭ в насыщенных растворах сульфатов щелочных элементов. Наименьшей растворимостью обладают двойные сульфаты РЗЭ цериевой подгруппы (La — Sm), плохо, но несколько лучше растворимы соединения элементов от Eu до Tb. Элементы иттриевой подгруппы от Dy до Lu и Y имеют наибольшую растворимость. Двойные сульфаты РЗЭ обладают отрицательным коэффициентом растворимости, причем соединения с калием по сравнению с соединениями с натрием и аммонием растворимы хуже. Наибольшей растворимостью обладают двойные сульфаты РЗЭ с аммонием.

Двойные сульфаты осаждают обычно из серноокислых или азотно-кислых растворов на холоду, добавляя чаще всего сульфат натрия (сухой или насыщенный раствор):



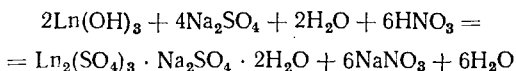
Вследствие изоморфизма соединений по ряду РЗЭ вместе с цериевыми элементами возможно соосаждение значительного количества элементов иттриевой подгруппы. Для уменьшения степени соосаждения выделяют двойные сульфаты из очень разбавленных растворов (1—2%). Чаще всего осадитель добавляют до полного выделения из раствора неодима, что контролируется спектральными методами анализа. После отделения осадка, нагревая раствор, выделяют среднюю фракцию лантаноидов; иттриевая подгруппа остается в маточном растворе.

Разработано много вариантов метода осаждения двойных сульфатов РЗЭ с щелочными металлами, где указаны пути выделения концентратов и даже получение отдельных элементов довольно высокой степени чистоты [60, 61]. В одном из предложенных вариантов рекомендуется вводить сульфат натрия в нагретый до 70—80° раствор в количестве, обеспечивающем полное выделение неодима. Осадок двойных сульфатов элементов цериевой подгруппы, загрязненный иттриевыми элементами, обрабатывают 40—50%-ным раствором NaOH для перевода в гидроокиси:



Пульпу разбавляют водой до первоначального объема. От добавления азотной или соляной кислоты (до слабокислой реакции) за счет присутствующих в растворе ионов SO_4^{2-} вновь выделяются двойные

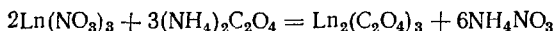
сульфаты с меньшим содержанием элементов иттриевой подгруппы:



К раствору добавляют дополнительное количество сульфата натрия; выделяют двойные сульфаты так же, как и в первом случае, при 70—80° до полного выделения неодима. Повторение операций 5—10 раз обеспечивает полное разделение элементов цериевой и иттриевой подгрупп. Преимущество этого метода: отпадает необходимость отмывать ионы SO_4^{2-} , уменьшается расход сульфата натрия [60].

Осаждение оксалатов. Разделение РЗЭ путем фракционного растворения оксалатов в разбавленных минеральных кислотах и дробного осаждения из сильноокислых растворов основано на уменьшении растворимости оксалатов РЗЭ в ряду La — Lu. Этот метод один из самых старых. Наиболее эффективный его вариант — выделение оксалатов в присутствии комплексообразователей: трилона А (натриевая соль нитрилтриуксусной кислоты) и трилона Б (двунариевая соль ЭДТА). рН выделения оксалатов некоторых РЗЭ в присутствии трилона А [28]:

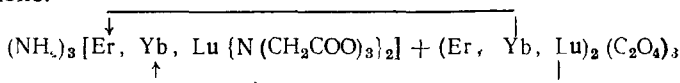
La — 6,0, Pr — 5,5, Nd — 5,5, Sm — 5,0, Gd — 4,5, Er — 4,0. Легче всего этим методом получить чистый лантан. Из исходного концентрата, содержащего до 10% окислов празеодима и неодима, за 3—4 операции фракционирования получали чистейший лантан. Процесс осуществляли следующим образом [58]. Смесь окислов растворяли в HNO_3 ; вводя $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, выделяли оксалаты РЗЭ:



Осадок оксалатов растворяли в слабощелочном растворе трилона А; образовывались комплексные соединения предположительного состава $\text{Na}_3[\text{Ln}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_3\}_2]$ [62]. При подкислении раствора 30%-ной азотной кислотой до рН 6,6 выделялся оксалат лантана, практически не содержащий празеодим, в котором обнаруживали только следы неодима.

Хорошо разделяются этим же методом Sm и Gd. Метод не пригоден для разделения РЗЭ иттриевой подгруппы ввиду необходимости сильного понижения рН среды для разрушения комплексов, в результате нарушается последовательность выделения оксалатов в ряду РЗЭ из-за заметного растворения самих оксалатов в кислой среде.

Для разделения РЗЭ иттриевой подгруппы предложено применять метод «вытеснения», позволяющий выделить все РЗЭ вплоть до лютеция [58]. Исходную смесь оксалатов РЗЭ делят на две части. Одну часть растворяют в минимальном количестве раствора нитрилтриацетата аммония, добавляют к полученному раствору вторую часть осадка оксалатов. В результате различной способности к комплексообразованию более легкие РЗЭ вытесняются в осадок, а более тяжелые связываются в комплекс:



РЗЭ цериевой подгруппы успешно разделяются также в присутствии трилона Б. Полное отделение лантана, концентрирование самария и некоторое разделение празеодима и неодима из смеси элементов цериевой подгруппы было достигнуто растворением оксалатов в растворе аммонийной соли ЭДТА; образуются соединения $(\text{NH}_4)_3\text{Ln}[(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_7)\text{C}_2\text{O}_4]$. Затем фракционированием выделяли оксалаты при подкислении раствора.

Для разделения элементов иттриевой подгруппы и отделения иттрия разработан двухстадийный процесс [63].

Вначале вводят комплексобразователь ЭДТА; РЗЭ связываются в комплексы. Далее фракционно осаждают их. В табл. 27 приведено распределение РЗЭ в осадке и растворе при осаждении $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Таблица 27
Распределение РЗЭ в осадке и растворе при осаждении $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ [63]

Содержание, %	Y	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
В исходной смеси	73,8	0,6	0,3	4,3	1,4	5,2	1,0	6,8	1,1
В осадке	95,9	100,0	100,0	83,8	54,4	34,4	28,4	6,6	16,1
В фильтрате	4,1	—	—	16,2	45,6	65,6	71,6	93,4	83,8

Для разделения РЗЭ на цериевую и иттриевую подгруппы метод дает лучшие результаты по сравнению с двойными сульфатами. Но он более дорог, поэтому его рекомендуется применять для получения концентратов внутри подгрупп [64].

Осаждение карбонатов. Фракционным осаждением двойных, а также комплексных карбонатов РЗЭ и щелочных металлов удастся грубо разделить РЗЭ на цериевую и иттриевую подгруппы. Метод основан на различной устойчивости (возрастающей от La к Lu) образующихся комплексных соединений, которым предположительно приписывается состав $\text{Me}_3[\text{Ln}(\text{CO}_3)_3]$ (где Me — Na^+ , K^+ , NH_4^+). Наименее растворимы соединения с аммонием, наиболее — с калием. Различие в растворимости калиевых соединений и рекомендуется использовать для разделения (табл. 28) [65].

Таблица 28
Растворимость карбонатов РЗЭ в растворе K_2CO_3 [65]

Концентрация добавляемого раствора K_2CO_3 , н.	Растворимость Ln_2O_3 , г/л				Концентрация добавляемого раствора K_2CO_3 , н.	Растворимость Ln_2O_3 , г/л			
	La	Nd	Y	Er		La	Nd	Y	Er
2,0	0,46	0,50	1,19	3,24	5,5	—	4,13	73,03	81,30
3,0	0,55	0,56	13,68	14,30	7,0	1,56	80,00	82,80	—
5,0	0,89	3,24	69,57	74,47	17,0	25,20	—	—	—

Аномально высокую растворимость в воде карбоната иттрия предложено использовать для отделения его от остальных элементов при

значительном содержании его в исходной смеси [66]. При фракционированном осаждении карбонатов иттрий вместе с иттербием и лютецием концентрируется в хвостовых фракциях. Из исходной смеси, содержащей 72 мольн. % Y_2O_3 , получали за 10 фракционирований 98%-ную Y_2O_3 с выходом 80%.

Осаждение двойных хроматов. Для разделения элементов иттриевой подгруппы и отделения иттрия применяют осаждение двойных хроматов РЗЭ с калием, растворимость которых повышается по ряду La — Lu. Наиболее эффективное разделение наблюдается при осаждении двойных хроматов из хлоридных растворов. Осадки хорошо фильтруются. Осаждение происходит в следующем порядке: Nd, Gd(Tb), Dy, Ho, Y [34]. Из исходной смеси, содержащей 76% Y_2O_3 , 13% Dy_2O_3 , 3,8% Er_2O_3 , 3,2 Gd_2O_3 , 1,8% Ho_2O_3 , 0,4% Tu_2O_3 и 0,14% Nd_2O_3 , после трех фракционирований из маточного раствора получена Y_2O_3 чистотой 98,4% [67].

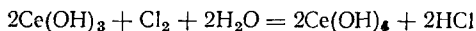
Осаждение феррицианидов. Дробное осаждение феррицианидов предложено для отделения иттрия от эрбия и для получения отдельных концентратов РЗЭ иттриевой подгруппы. В основе метода лежит различная растворимость $Ln[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$ в воде. Метод рекомендован для получения спектрально чистого иттрия в лабораторных масштабах [68].

Методы окисления — восстановления. Способность некоторых РЗЭ переходить из одной степени окисления в другую используется в технологии разделения, так как в этом случае проявляется гораздо большая разница в свойствах одностепенных соединений. Электродные потенциалы РЗЭ с изменением степени окисления следующие (E_{298}^0 , В) [69]: $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ 1,74, $Pr^{3+} \rightarrow Pr^{4+}$ 2,86, $Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3+}$ —2,0, $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$ —0,47, $Yb^{2+} \rightarrow Yb^{3+}$ —1,15.

Методы окисления применимы к элементам, способным переходить в состояние Me^{4+} . Это церий, празеодим, тербий.

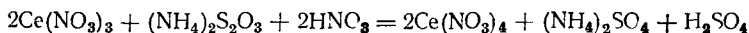
Отделение церия. Церий во многих минералах РЗЭ является преобладающим элементом, и в технологических схемах предусматривается его отделение на ранних стадиях. Используется легко осуществимый переход $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$. Свойства же соединений Ce^{4+} значительно отличаются от аналогичных соединений РЗЭ в степени окисления 3+ и приближаются к свойствам соединений тория и титана. Церий в промышленности отделяют главным образом двумя способами. Первый способ — окисление гидроокисей при 120—130° и высушивание в аппаратах, изготовленных из шамота, фарфора, нержавеющей стали, со свободным доступом воздуха. За 2—6 ч окисляется 96—98% церия. Существенно влияет на полноту окисления степень предварительного обезвоживания гидроокисей. Второй способ — окисление барботажем воздуха в суспензию гидроокисей. Принципиальное окисление $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ кислородом возможно при $pH > 2$ (рис. 28), однако оптимальными условиями являются pH 10 и температура 130°. Скорость окисления заметно увеличивается с повышением давления; при 5—10 атм в указанных условиях церий полностью окисляется за 30 мин [70].

Помимо указанных методов, можно окислять церий также хлором, пропуская его в суспензию гидроокисей:

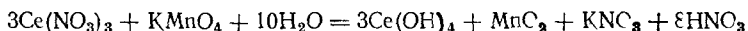


Более полное окисление достигается в щелочной среде и в растворе ацетата натрия, они нейтрализуют выделяющийся HCl.

Церий от прочих РЗЭ отделяют, обрабатывая гидроокиси или окислы разбавленной серной или азотной кислотой. Ce^{4+} обладает особенно повышенной склонностью к гидролизу и остается в осадке в виде плохо растворимой основной соли. Однако из-за большой абсорбционной способности основных солей получение указанным путем чистых соединений церия осложняется. Для получения особо чистого церия рекомендуется выделять его из азотнокислых растворов в виде $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ [71]. Окислять церий можно персульфатом аммония при pH 2,5—4 и 90—95°:



Катализатор — небольшое количество AgNO_3 . При нейтрализации раствора до pH 1—2,8 аммиаком, окисью магния или мелом церий выпадает в осадок в виде $\text{Ce}(\text{OH})_4$ или $\text{Ce}(\text{OH})_n(\text{NO}_3)_{4-n}$. В препаративных целях, а иногда и в промышленных масштабах окисляют перманганатом калия:

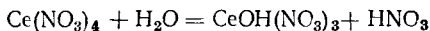


Выделяющуюся HNO_3 нейтрализуют содой. Раствор кипятят. Осадок, содержащий церий и марганец, растворяют в концентрированной HCl. Марганец отделяют при осаждении церия щавелевой кислотой [28].

Более эффективно для получения чистого церия в лабораторных масштабах окисление перекисью водорода в слабокислой среде:



Затем протекает гидролиз:



Азотную кислоту, выделяющуюся при гидролизе, нейтрализуют, вводя Na_2CO_3 , NH_3 или MgCO_3 [72].

Предложено также окислять церий озоном [73]. С этой целью смесь окислов РЗЭ после растворения в H_2SO_4 , HCl или HNO_3 разбавляют водой до концентрации 12 г/л (считая на Ln_2O_3), пропускают озон и осаждают $\text{Ce}(\text{OH})_4$ аммиаком при pH 4,5. Наиболее чистая CeO_2 (98%) получается из растворов хлоридов, менее чистая — (92—93%) из азотнокислых и сернокислых растворов. Степень осаждения церия

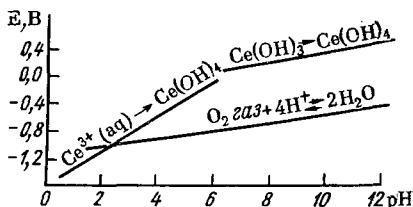


Рис. 28. Зависимость окислительно-восстановительных потенциалов $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ от pH среды

~99%. Дальнейшую очистку CeO_2 осуществляют, растворяя ее в соляной кислоте, повторно обрабатывая раствор озоном и осаждая аммиаком при pH 4,5. После повторной очистки чистота выделенной CeO_2 повышается до 99,5% и более.

Окислять церий можно и электролизом растворов сульфатов или нитратов, из которых в дальнейшем выделяют его одним из известных способов.

Склонность Ce^{3+} к окислению можно использовать также при термическом разложении оксалатов, карбонатов, ацетатов и др. При обработке полученной таким путем смеси окислов разбавленными кислотами церий остается в осадке в виде CeO_2 . В лабораторных масштабах опробован метод отделения церия от лантана, основанный на различии в термической устойчивости нитратов РЗЭ и церия. Смесь нитратов сплавляют со смесью KNO_3 и NaNO_3 . При 250—300° разлагается только нитрат церия; образуются основные нитраты церия и CeO_2 , плохо растворимые в воде. Разработан метод отделения церия от остальных РЗЭ, основанный на разной термической устойчивости тиосульфатов [74].

Отделение празеодима и тербия. Pr^{3+} и Tb^{3+} окисляются с большим трудом, чем Ce^{3+} . Для окисления их также разработаны методы, основанные на способности к переходу $\text{Me}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{4+}$. Однако промышленного применения они не нашли в связи с трудностями осуществления процессов и недостаточно высокой эффективностью. Один из таких методов — разложение нитратов в смеси с KNO_3 и NaNO_3 . В результате получают концентрат, содержащий 60—70% PrO_2 [58]. Для окисления тербия можно применить двукратное щелочное плавление с добавлением окислителя — бертолетовой соли. Однако отделение тербий от диспрозия и гадолиния полностью не удается [75].

Методы восстановления. Восстановление используется до настоящего времени для отделения Sm, Eu и Yb от прочих РЗЭ. Восстановить эти элементы до Ln^{2+} можно различными путями: 1) восстановление Eu^{3+} цинком; 2) образование амальгам; 3) электролитическое восстановление; 4) восстановление LnHal_3 кальцием; 5) восстановление углеродом.

Европий восстанавливают цинком в водном растворе при pH 3. Самарий и иттербий в этих условиях не восстанавливаются. В присутствии иона SO_4^{2-} в осадок выпадает плохо растворимый EuSO_4 . При переработке материалов с малым содержанием европия сульфат европия рекомендуется выделять сульфатом бария, используя последний в качестве носителя (EuSO_4 изоморфен BaSO_4). Таким путем из продукта, содержащего 0,1% Eu_2O_3 , получен 80%-ный концентрат [76].

Способность РЗЭ образовывать амальгамы при контактировании их ацетатных растворов с амальгамами щелочных металлов используется для выделения Sm, Eu и Yb. Разделение идет довольно легко: Sm, Eu, Yb более склонны переходить в амальгаму по сравнению с остальными РЗЭ и в то же время их амальгамы менее устойчивы.

При извлечении самария из 70%-ного концентрата неодима путем 1—2-минутного встряхивания ацетатного раствора с 0,2%-ной амаль-

гамой натрия в амальгаму перешло 30% Sm. При обработке амальгамы разбавленными минеральными кислотами в раствор перешла большая часть самария и 0,1% Nd. Неодим из амальгамы извлекается лишь при обработке ее более концентрированными растворами кислот.

При наличии в разделяемом материале европия он также переходит в амальгаму вместе с самарием, ибо способность образовывать амальгаму у них одинакова. Несмотря на это разделение самария и европия не представляет особых трудностей [77]. Смешанную амальгаму Sm и Eu обрабатывают смесью разбавленной CH_3COOH и небольшого количества H_2SO_4 . В осадок выпадает EuSO_4 , содержащий ~20% SmSO_4 . Добавляя разбавленную HNO_3 , удается избирательно окислить самарий и перевести его в раствор; осадок — 90%-ный концентрат EuSO_4 . Схема процесса представлена на рис. 29.

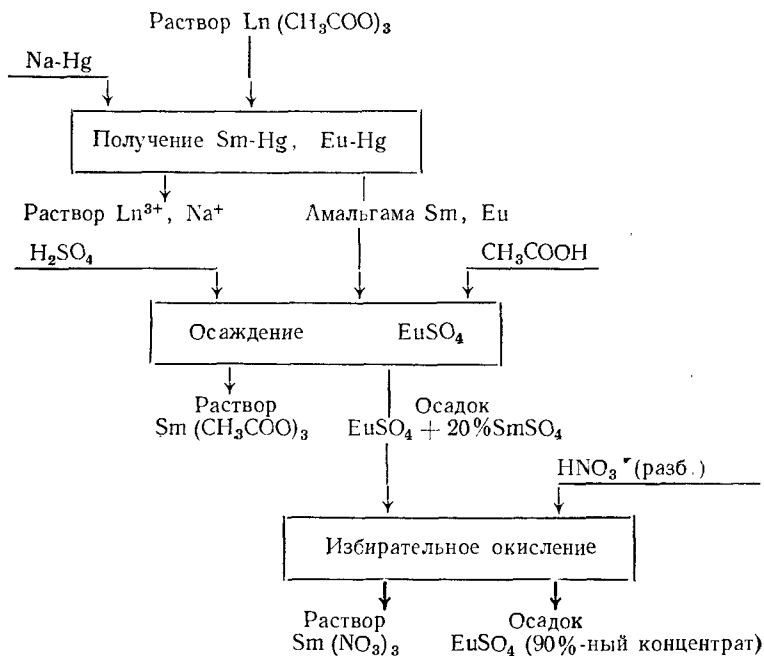


Рис. 29. Схема разделения самария и европия

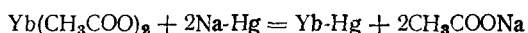
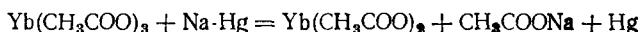
Амальгамную экстракцию можно осуществить в виде периодического и непрерывного процессов. Непрерывной противоточной экстракцией амальгамой натрия удалось извлечь 85—95% самария и иттербия из ацетатных растворов смеси РЗЭ, полученной в результате разложения монацитовых и ксенотимовых концентратов [78]. Разделяли в трех колонках насадочного типа. В первой колонке амальгама натрия контактировалась с водным раствором ацетатов РЗЭ (27,6—49,6 г/л) при рН 4. Образующаяся амальгама Sm (Eu, Yb) во второй колонке промывалась 1%-ным раствором CH_3COOH . В третьей колонке осуществлялась реэкстракция 4 н. HCl при 90°.

Вследствие меньшей устойчивости амальгам указанных элементов по сравнению с остальными РЗЭ удавалось отделить от них Sm, Eu и Yb. Подробно о факторах, влияющих на эффективность экстракции РЗЭ амальгамами щелочных металлов, см. в [79].

Электролитическое восстановление применяется для разделения самария и европия, очистки их от примесей других РЗЭ и для выделения иттербия. Эффективное отделение самария от гадолиния и европия от самария происходит при электролизе их цитратных растворов на катоде из амальгамы лития [80]. Меньшая прочность цитратных комплексов самария по сравнению с гадолинием способствует более легкому электролитическому выделению самария и европия в амальгаме. Заметно влияет на разделение рН электролита. Коэффициент разделения колеблется в широких пределах: от 340 до 6220. При оптимальном режиме возможно весьма успешное разделение гадолиния и самария.

При электролизе цитратных растворов самария и европия ртутная фаза обогащается европием, самарий концентрируется в электролите. В выделенном из электролита самарии окиси европия не более 0,005% при содержании в исходном препарате 1,5% Eu_2O_3 . Из амальгамы, обогащенной европием, можно получить фракции с 87—99% Eu. Двух- трехкратным электролизом обогащенного продукта получен европий чистотой 99,9% [80].

Лучшим электрохимическим методом выделения иттербия считается восстановление его из ацетатных растворов амальгамой натрия. Метод дает возможность получить (с 98%-ным выходом) спектрально чистый иттербий при 7—8-кратном повторении процесса. Схема восстановления:

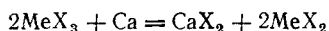
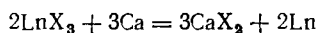


Недостаток метода — сложное аппаратное оформление [81].

Электролитическое восстановление может быть проведено на ртутном катоде и использовано для выделения не только РЗЭ переменной валентности, но и остальных РЗЭ [82]. В основе метода разделения электролизом с ртутным катодом лежит способность РЗЭ в растворах цитрата лития наряду с обычными комплексами $[\text{LnCit}_2]^{3-}$ образовывать комплексы $[\text{LnHCit}]^+$, способствующие переходу РЗЭ в Hg-фазу. Эффективность разделения зависит от относительного распределения РЗЭ между ртутной фазой и раствором электролита. Существенную роль играет комплексообразование в водной фазе. Образование $[\text{LnCit}_2]^{3-}$ затрудняет электролиз. Вследствие меньшей прочности комплексов у РЗЭ с меньшими атомными номерами они в Hg-фазу переходят легче, «легкие» РЗЭ концентрируются в Hg-фазе, «тяжелые» — в растворе. Степень разделения для наиболее «трудной» пары Pr — Nd равна трем при использовании 0,5 М раствора. При разделении РЗЭ разной валентности, в частности Tl^{3+} и Yb^{2+} , степень разделения достигает 1000.

Высказано предположение о возможной конкуренции электролитического восстановления с таким широко распространенным методом, как ионный обмен, благодаря ряду преимуществ, в частности большей производительности. Недостаток метода — низкий выход по току и высокий расход электроэнергии [82].

При восстановлении смеси хлоридов или фторидов РЗЭ кальцием образуются те редкоземельные металлы, которые не проявляют валентности 2. Соединения Sm, Eu и Yb восстанавливаются только до Me^{2+} и в виде галогенидов вместе с галогенидом кальция переходят в шлак:



(Ln — трехвалентные РЗЭ; Me — Sm, Eu, Yb).

Процесс ведут в атмосфере аргона при 600—800° и заканчивают выше 1200° для агломерации получающихся металлов. Металл легко отделяется от шлака, а самарий и европий могут быть разделены избирательным окислением. Метод дает возможность работать с большими количествами веществ и считается перспективным [77].

Предложен «сухой метод» восстановления Sm, Eu, Yb. В его основе лежит восстановление Ln_2O_3 до LnO и частично до металла при высокой температуре в вакууме углеродом (25—30% от исходной смеси) [84]. Благодаря более высокой упругости паров образующихся SmO, EuO, YbO и самих металлов по сравнению с остальными РЗЭ (о чем можно судить по величине ΔH испарения, табл. 29), происходит возгонка окислов, иногда с примесью тех же металлов [84].

Таблица 29

Теплота испарения редкоземельных металлов [83]

Элемент	$\Delta H_{\text{исп}}'$ ккал/моль	Элемент	$\Delta H_{\text{исп}}'$ ккал/моль	Элемент	$\Delta H_{\text{исп}}'$ ккал/моль
La	96	Eu	42	Er	67
Ce	95	Gd	72	Tu	59
Pf	79	Tb	70	Yb	38
Nd	69	Dy	67	Lu	99
Sm	46	Ho	67	Y	93

Разделение методом ионообменной хроматографии. Ионообменная хроматография основана на сорбции разделяемых ионов смолой с последующим дифференциальным вытеснением индивидуальных ионов вымывающим раствором-десорбентом. Ионообменной хроматографией были получены чистейшие препараты РЗЭ. В настоящее время этот метод является промышленным. Им получают значительные количества солей всех без исключения РЗЭ высокой степени чистоты.

При пропускании раствора смеси солей РЗЭ через колонку, наполненную катионитом, происходят сорбция ионов РЗЭ и некоторое их разделение в соответствии с различной способностью к сорбции, уменьшающейся с возрастанием атомного номера элемента. Однако в связи с необычайной близостью свойств значительного разделения при сорбции не происходит. Успешное разделение достигается лишь в процессе десорбции, когда в качестве десорбентов используют комплексобразователи, дающие с ионами РЗЭ комплексы различной прочности. Как правило, прочность комплексных соединений в ряду РЗЭ

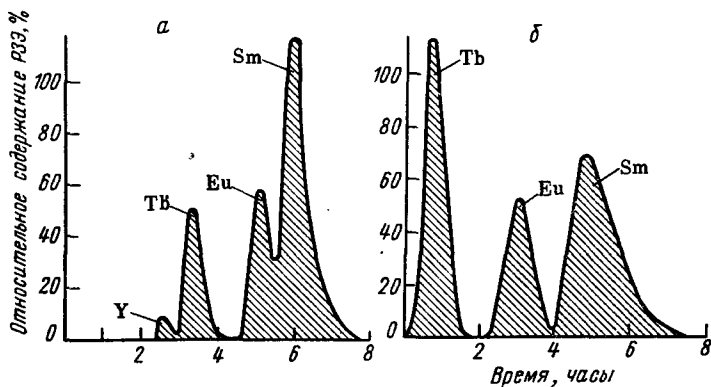


Рис. 30. Кривые вымывания РЗЭ:
 а — 0,5 М раствором лимонной кислоты (рН 3,04); б — раствором ЭДТА (рН 3,62)

растет с увеличением порядкового номера элемента. Увеличение прочности комплексов в ряду La — Lu в сочетании с уменьшением способности к сорбции на катионитной смоле в том же направлении приводит к разделению в процессе ионообменной хроматографии; коэффициент разделения зависит от константы устойчивости комплексных ионов [85]. Успешно разделить РЗЭ можно при $\alpha > 1,2$. Разделение РЗЭ производят, пропуская раствор смеси солей через ионообменную колонку с таким расчетом, чтобы ионы поглощались катионитом только в определенной верхней части колонки. После этого проводят десорбцию комплексобразователем (элюантом). При движении раствора в процессе десорбции с ионами РЗЭ, связанными в комплексы, смесь РЗЭ разделяется на отдельные зоны вдоль колонки, передвигающиеся с различной скоростью. Ионы РЗЭ, образующие более прочные комплексы, продвигаются быстрее и вымываются в первую очередь. Распределение РЗЭ по зонам наглядно иллюстрируется выходными кривыми вымывания (элюирования), приведенными на рис. 30 [86]. Кривые характеризуют изменение концентрации РЗЭ в растворе на выходе из колонки во времени. В промышленных масштабах применяют обычно серию колонок, в которых сорбируются ионы РЗЭ. В колонки подают раствор смеси РЗЭ (хлориды, нитраты), содержащие 3—5%

Ln_2O_3 ; рН 2,5—3,0. Эти колонки после сорбции и промывки водой соединяют с разделительными колонками, куда и вымываются РЗЭ при пропускании раствора комплексобразователя, где, собственно, и разделяются ионы РЗЭ на зоны.

В зависимости от количества разделяемой смеси применяют колонки различной высоты и диаметра из стекла, пластмассы и стали (внутри гуммированные). В некоторых случаях для улучшения разделения процесс проводят при повышенной температуре, применяя колонки специальной конструкции [87].

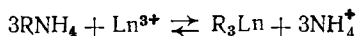
Существенную роль в процессе вымывания играет рН раствора, так как прочность комплексов РЗЭ падает с увеличением кислотности. Оптимальный рН элюирующего раствора тем ниже, чем прочнее комплексное соединение. Обычно при высоком рН лучше разделяются легкие РЗЭ, при низких — тяжелые.

Для каждого выбранного типа смолы и комплексобразователя на эффективность разделения, помимо рН, влияют: 1) размер зерна катионита (более тонкое измельчение способствует лучшему разделению вследствие увеличения поверхности адсорбции); 2) удельная загрузка катионита, определяемая как отношение массы разделяемой смеси к массе катионита (эффективность разделения увеличивается с уменьшением удельной загрузки при снижении производительности); 3) скорость вымывания (разделение улучшается при малой скорости, но падает производительность); 4) отношение высоты смолы колонки к диаметру (чем больше отношение, тем лучше разделение) [28].

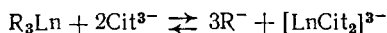
Разделяют РЗЭ главным образом на катионитах. Наиболее широко применяют за границей дауэкс-50, амберлит IR-120, в СССР КУ-2, СДВ и др. Они содержат активную группировку SO_3H , в которой водород способен к обмену на любой катион. В качестве комплексобразователей (элюантов) испытывалось большое число органических производных, относящихся к различным классам соединений: карбоновые оксикислоты (лимонная, молочная, α -оксимасляная), аминокислоты (аминоуксусная), аминокислоты (этилендиаминтетрауксусная, нитрилтриуксусная), сложные кетоны (теноилфторацетон) и др. Один из первых комплексобразователей, примененных в полупромышленном масштабе в качестве элюанта, была лимонная кислота.

Элюирование лимонной кислотой. Применявшиеся вначале для разделения малых количеств РЗЭ 5%-ные растворы лимонной кислоты при рН ~ 3 для разделения больших количеств РЗЭ оказались неприемлемыми, так как большая часть вводимой кислоты (90—95%) расходовалась непроизводительно в связи с небольшой устойчивостью комплексов. Концентрация РЗЭ в выходящих из колонок растворах (элюатах) не превышала 1 г/л. Применение растворов лимонной кислоты и ее натриевых и аммониевых солей с рН 5—8 и концентрацией 0,1% дало возможность повысить степень использования комплексобразователя и увеличить концентрацию РЗЭ в элюатах. Разделение производилось на катионитах в NH_4^+ - и H^+ -формах. Процесс схематично можно представить следующим образом [87]. При пропускании раствора через сорбционную колонку со смолой в NH_4^+ -форме сорби-

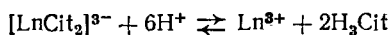
руются ионы РЗЭ на катионите:



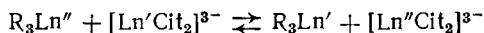
Разделение при этом незначительное из-за небольшой разницы в сорбционной способности ионов РЗЭ. При промывании колонки раствором лимонной кислоты (или ее соли) образуются комплексы РЗЭ, вымывающиеся во вторую колонку, заполненную смолой в H^+ -форме. В указанных условиях разделения преобладает комплекс $[\text{LnCit}_2]^{3-}$ [87, 87]:



При попадании раствора в разделяющую колонку ион водорода со смолы лучше вытесняется сорбирующимися ионами $\text{NH}_4^+(\text{Na}^+)$, в результате чего понижается рН раствора и разрушаются в первую очередь наименее устойчивые комплексы («легких» РЗЭ). Они сорбируются на смоле:



Вследствие различной способности РЗЭ к комплексообразованию по мере пропуска раствора через разделительную колонку будут протекать процессы перераспределения ионов РЗЭ на смоле и в растворе:



что приводит к получению чистых зон разделения. На ионообменной установке, работающей в США, были получены индивидуальные РЗЭ чистой 99—99,99% с выходом 40—90%. На 45 колонках диаметром 15 см и 100 колонках диаметром 10 см (общая высота слоя сорбента 120 см) за 10—15 дней перерабатывали до 22,6 кг смеси РЗЭ [89].

Недостаток лимонной кислоты, помимо высокой стоимости, — склонность к брожению. Поэтому приходится вводить дополнительные реагенты. В настоящее время в промышленности при разделении РЗЭ методами ионообменной хроматографии в качестве комплексообразователя применяют более эффективные реагенты — аминокполиуксусные кислоты, в частности ЭДТА, нитрилтриуксусную кислоту [90, 91] и др. Сопоставление разделяющей способности этих комплексообразователей и лимонной кислоты приведено в табл. 30 [92].

Элюирование этилендиаминтетрауксусной кислотой. Полиаминоксусные кислоты образуют с ионами РЗЭ более устойчивые комплексы, чем лимонная кислота. Устойчивость комплексов представлена на рис. 31. Наибольшие различия констант устойчивости наблюдаются у комплексов РЗЭ с ЭДТА и *o*-диаминциклогексантетрауксусной кислотой. Благодаря относительной простоте синтеза в настоящее время широко применяются ЭДТА, НТА и НЭДТА [90].

Способность РЗЭ образовывать более прочные комплексные соединения с ЭДТА, чем с лимонной кислотой, дает возможность использовать ЭДТА большей концентрации и получать элюаты, содержащие РЗЭ несколько граммов в литре. Заметная разница устойчивости указанных комплексных соединений в ряду РЗЭ способствует высокой степени разделения при использовании ЭДТА в качестве элюанта.

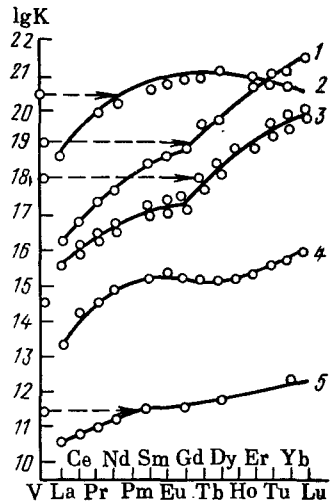
Таблица 30

Коэффициенты разделения β
для некоторых пар лантаноидов

Элементы	Tu—Yb	Er—Tu	Er—Yb
H ₂ Cit	1,18	1,28	1,50
НТА	1,60	1,61	2,58
ЭДТА	1,85	2,00	3,66

Рис. 31. Константы устойчивости комплексов РЗЭ:

1 — о-диаминоциклоксантетрауксусная кислота;
2 — ДТРА; 3 — ЭДТА; 4 — НЭДТА; 5 — НТА



В табл. 31 приведены коэффициенты разделения РЗЭ при использовании ЭДТА в качестве элюанта [93].

Таблица 31

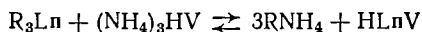
Коэффициенты разделения пар РЗЭ, полученных при использовании ЭДТА

РЗЭ	α	РЗЭ	α	РЗЭ	α
Lu—Yb	1,9	Tb—Gd	4,2	Pr—Ce	2,5
Yb—Tu	1,8	Gd—Eu	1,05	Ce—La	3,7
Er—Ho	1,8	Eu—Sm	1,5	La—Y	1,6
Ho—Dy	2,6	Sm—Nd	3,2	Y—Tb	1,5
Dy—Tb	2,3	Nd—Pr	1,8		

Элюировать можно различными путями. В некоторых случаях добавляют ЭДТА в таком количестве, чтобы связать в комплексные соединения лишь часть РЗЭ, присутствующих в смеси («фронтальный» метод). В этом случае в колонку вводят уже раствор с элюантом, смола является как бы фильтром: более прочные комплексы «тяжелых» РЗЭ проходят через колонку, менее прочно связанные «легкие» РЗЭ адсорбируются на смоле и в дальнейшем извлекаются из смолы отдельными фракциями элюированием ЭДТА соответствующей концентрации. Такой метод элюирования существенно ускоряет разделение РЗЭ, т. е. увеличивает производительность. За одну операцию можно получить большое количество двойных и тройных смесей. Введение смеси РЗЭ в виде уже заранее приготовленного раствора с элюантом делает работу колонки более устойчивой, ибо процесс первоначального комплексообразования проводится вне ее. Смола используется более полно и процесс легко можно преобразовать в непрерывный. Иногда

удобно первую стадию адсорбции с целью предварительного обогащения проводить в статических условиях, что осуществляют в обычных чанах с мешалками. Недостаток ЭДТА как элюанта при разделении РЗЭ тот, что в кислой среде, наиболее пригодной для разделения, выпадает в осадок ЭДТА. В связи с этим обычно применяют в качестве элюирующего 0,5%-ный раствор аммонийной (или натриевой) соли ЭДТА с высоким рН (8—8,5). Смола также находится в аммонийной (натриевой) или смешанной аммонийно-водородной форме [95].

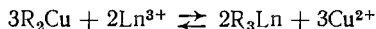
В зоне адсорбции поглощаются РЗЭ смолой аналогично тому, как это было описано при разделении с использованием лимонной кислоты. В процессе десорбции РЗЭ переходят в раствор, образуя комплексные соединения преимущественно состава $H[LnV]$ [94, 96]:



где R — смола; V — кислотный остаток ЭДТА.

$H[LnV]$ — сильная кислота, благодаря чему рН элюата резко понижается по сравнению с исходным раствором. Низкий рН элюата сохраняется и после прохождения через зону разделения, где разрушаются наименее устойчивые комплексы [94]. Освободившиеся ионы Ln^{3+} сорбируются на катионите. Однако на катионите в этом случае не образуется сплошной полосы одного какого-нибудь иона, так как ионы РЗЭ не успевают задержаться в таком количестве, чтобы заполнить значительный отрезок катионита. Картина резко меняется, если перед вымываемыми ионами РЗЭ поместить катионит с ионами, способными замедлить движение ионов Ln^{3+} [95]. Попадая на катионит с ионом-замедлителем, например с Cu^{2+} , ионы Ln^{3+} сорбируются на нем, вытесняя Cu^{2+} . Комплексы РЗЭ, попадая в ту же зону, также вступают во взаимодействие с ионами Cu^{2+} , которые являются конкурентами для ионов Ln^{3+} , вытесняящими их из комплексов [96].

Ионы Cu^{2+} имеют очень большое сродство к H_4V и образуют соединение $Cu[CuV] \cdot 5H_2O$, плохо растворимое. Во избежание его выделения в осадок, для создания устойчивой работы колонки иногда применяют смолу в разделяющей зоне в смешанной медно-водородной форме (на одну часть смолы в H^+ -форме две части смолы в Cu^{2+} -форме). Это переводит указанное соединение в хорошо растворимое $H_2[CuV]$ [97]. Обменное равновесие в разделяющей зоне можно представить так [94]:



Катионы РЗЭ при адсорбции на смоле образуют полосы отдельных ионов Ln^{3+} с высокой плотностью. Полосы располагаются одна за другой в порядке, соответствующем устойчивости комплексных соединений. В этом же порядке и вымываются РЗЭ из колонки. Таким образом, в первых порциях элюата концентрируются ионы-замедлители, затем «тяжелые» РЗЭ и в самых последних фракциях — легкие. Хорошо разделяются бинарные смеси РЗЭ при соотношении длины сорбционного и задерживающего слоев смолы 1 : 3, а такая труднораз-

деляемая пара, как Gd — Eu, — при 1 : 10 [89]. ЭДТА регенерируют, подкисляя раствор до pH 0,5—1, в результате чего выделяется мало-растворимая H_4V . Медь выделяют либо осаждением в виде сульфида, либо электролитически; РЗЭ осаждают в виде оксалата.

Применение ионов-замедлителей в процессе разделения РЗЭ методом ионообменной хроматографии существенно ускоряет разделение благодаря возможности проводить процесс при более высоком pH, не боясь возможности образования комплексов всеми РЗЭ. Это, в свою очередь, в значительной степени повышает концентрацию РЗЭ в элюатах и в то же время усиливает четкость разделения [98]. В качестве замедлителей используют ионы металлов, обладающие способностью давать прочные комплексные соединения с полиаминоуксусными кислотами. Как правило, применяют в качестве замедлителей ионы, обладающие большей склонностью к комплексообразованию, чем РЗЭ. Однако из-за того, что зависимость степени закомплексованности от pH у РЗЭ и ионов-замедлителей разная, а также разная прочность связи катионов со смолой, в ряде случаев могут быть использованы в роли замедлителей элементы с меньшей константой устойчивости, чем у РЗЭ. Примером может служить применение Zn^{2+} и Cu^{2+} при разделении элементов иттриевой подгруппы, наиболее часто использующихся на практике [99]. В табл. 32 показана устойчивость комплексных соединений некоторых ионов-замедлителей и РЗЭ с ЭДТА.

Таблица 32

Логарифмы констант образования комплексов с ЭДТА при 20° и ионной силе 0,1 (KNO_3 или KCl) [100]

Элемент	Ig K	Элемент	Ig K	Элемент	Ig K
Ca	10,96 ± 0,4	La	15,50 ± 0,05	Er	18,85 ± 0,06
Co	16,31 ± 0,05	Ce	15,98 ± 0,05	Tu	19,32 ± 0,06
Ni	18,62 ± 0,06	Nd	16,61 ± 0,05	Yb	19,51 ± 0,07
Cu	18,80 ± 0,14	Sm	17,14 ± 0,05	Lu	19,83 ± 0,07
Zn	16,50 ± 0,02	Eu	17,35 ± 0,06	Y	18,09 ± 0,04
Cd	16,46 ± 0,02	Gd	17,37 ± 0,05	Fe ³⁺	25,01 ± 0,1
Pb	18,04 ± 0,14	Tb	17,93 ± 0,05	Th	23,2 ± 0,1
Fe ²⁺	14,33 ± 0,5	Dy	18,30 ± 0,05	Sc	23,1 ± 0,15
Mn	14,04 ± 0,2	Ho	18,74 ± 0,07		

Последовательность вымывания катионов 0,015 M раствором ЭДТА при pH 8,4 следующая: Co^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Th^{4+} , Pb^{2+} , Lu^{3+} , Yb^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} , Y^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Fe^{2+} , UO_2^{2+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Mn^{2+} , Ce^{3+} , La^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Be^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} [101]. В качестве замедлителей в некоторых случаях применяют Fe^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и другие ионы. Для разделения элементов цериевой группы предложено использовать ионы подгруппы иттрия [94]. Однако задерживающий эффект в этом случае невелик, но он возрастает, когда дополняется влиянием ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} и т. д.

ЭДТА оказалась весьма эффективным элюантом в ионообменных процессах получения чистейших препаратов РЗЭ цериевой подгруппы, иттрия и концентратов РЗЭ иттриевой подгруппы [101, 102]. При использовании ЭДТА в качестве элюанта и Cu^{2+} в роли иона-замедлителя удалось разделить даже такие трудноразделяемые пары, как Pr и Nd, и получить их чистотой 99,9%.

При пропускании раствора со смесью РЗЭ, полученной при разложении ксенотима, она была разделена на легкую (от La до Tb), среднюю (главным образом Y) и тяжелую (от Dy до Lu) фракции. Раствор сначала пропускали через смолу в NH_4^+ -форме,

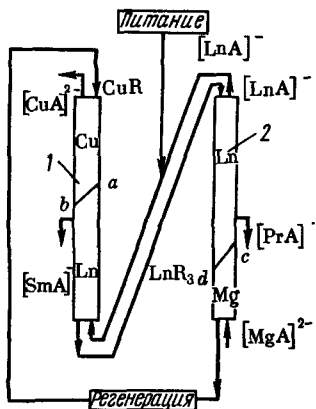


Рис. 32. Схема разделения РЗЭ непрерывным противоточным методом

загруженную в четыре последовательно соединенные колонки диаметром 76 см и высотой 305 см, а затем — через восемь колонок тех же размеров со смолой в Cu^{2+} -форме. Элюирование проводилось 0,0153 М раствором этилендиаминтетраацетата аммония при pH 8,4. При пропускании элюатов через дополнительную систему разделительных колонок получены Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 и окислы других РЗЭ чистотой более 99,9%. Одновременно осуществлялось полное отделение от Pb, Zr, Co, Th, U [103].

Описанные циклические ионообменные методы, будучи периодическими, страдают недостатками: низкой производительностью, громоздкостью оборудования, сложностью контроля за ходом процесса. В связи с этим для получения большого количества чистых РЗЭ разрабатываются и предложены методы непрерывной противоточной хроматографии [104, 105]. По указанному методу работают на установке из двух противоточных колонок, в одной из которых непрерывно фронтально разделяется смесь, а в другой непрерывно вытесняются ионы из ионообменника (рис. 32).

В верх колонки 1 подают ионит в Cu^{2+} - или смешанной NH_4^+ - Cu^{2+} -форме. При пропускании раствора РЗЭ с ЭДТА в колонке 1 постепенно накапливаются РЗЭ, образующие более прочные комплексы. В выходящем из колонки обменнике в РЗ-форме наблюдается обогащение РЗЭ, обладающими меньшей прочностью комплексов. В колонку 2 навстречу ионообменнику подают раствор Mg-соли ЭДТА. Вследствие большей прочности комплексов РЗЭ они вытесняются из смолы и переходят в раствор. За счет различной устойчивости комплексов в нижней части колонки 2 накапливаются следующие по устойчивости комплексы РЗЭ, а выходящий из колонки раствор подают в нижнюю часть колонки 1. На этой же стадии осуществляется питание исходным раствором. Из нижней части колонки 2 ионит в Mg-форме направляется на регенерацию. При разделении технической смеси РЗЭ цериевой подгруппы (68% Nd, 20% Pr, 7% Sm, 2% Gd) в колонке 1 накапливаются Gd и Sm, повышается концентрация Nd, удаляет-

ся Pr. В нижней части колонки 2 накапливается Pr, в верхней накапливается Nd и удаляется Sm. Метод предложено использовать для получения больших количеств PЗЭ [105].

Заслуживает внимания предложенный комбинированный метод разделения PЗЭ, основанный на различной скорости окисления их комплексных сульфитов и последующем поглощении освободившихся катионов PЗЭ ионитом [77].

Элюирование нитрилтриуксусной кислотой. Наравне с ЭДТА в промышленной практике разделения PЗЭ широко применяется нитрилтриуксусная кислота (НТА), также являющаяся комплексообразователем. Ионы Ln^{3+} образуют с НТА комплексы типа LnX и в ее избытке комплексные ионы $[LnX_2]^{3-}$ (где X — кислотный остаток НТА, т.е. $N(CH_2COO)_3^{3-}$).

В табл. 33 приведены данные об устойчивости комплексных соединений PЗЭ с НТА.

Таблица 33

Логарифмы констант устойчивости комплексных соединений PЗЭ с НТА при 20°, ионной силе 0,1 (KCl, KNO₃) [106]

Элемент	lg K		
	$\frac{[Ln^{3+}X]}{[Me^{2+}X]^-}$	$[LnX_2]^{3-}$	
		метода а	метода б
La	10,47	7,37	
Ce	10,70	7,98	
Pr	10,88	8,18	
Nd	11,11	5,43	8,45
Sm	11,33	9,20	9,10
Gd	11,43	9,35	9,37
Dy	11,61		9,40
Yb	12,08		9,22
Lu	12,20		
Y	11,41		
Ni ²⁺	11,54		9,02
Cu ²⁺	12,96		
Zn ²⁺	10,66		
Fe ³⁺	15,87		
Fe ²⁺	8,83		

НТА, как и ЭДТА, при низком pH может выпадать в осадок. Однако ее растворимость несколько выше ЭДТА. В этой связи разделение можно проводить при более низком pH, чем с ЭДТА, что имеет особо важное значение при получении «тяжелых» PЗЭ [107].

Механизм ионообменного разделения с НТА в качестве комплексообразователя аналогичен описанному выше с ЭДТА. В сорбционной колонке смола находится в Na⁺- или NH₄⁺-форме, в разделяющей — в Cu²⁺- или Zn²⁺-форме. Для элюирования применяют растворы НТА от 1 до 3% при pH 2,5—8,0 [108]. Растворы малой концентрации улучшают разделение, но уменьшают производительность. НТА приме-

няют для разделения как «легких» РЗЭ, так и «тяжелых». С помощью НТА при работе на двух последовательно соединенных колонках в Na^+ - и Cu^{2+} -формах удастся разделить все РЗЭ, получаемые в виде смеси из минерала гадолинита. Более эффективно разделяются элементы цериевой подгруппы, удовлетворительно — от Tb до Lu и несколько хуже — Sm, Eu, Gd и Y [108]. НТА по сравнению с ЭДТА проявляет меньшую селективность действия, а следовательно, и дает худшее разделение РЗЭ.

Существенный недостаток как НТА, так и ЭДТА — образование в присутствии ионов H^+ труднорастворимых соединений. В связи с этим значительно осложняется регенерация элюанта, так как возникают дополнительные операции, связанные с выделением иона-замедлителя, роль которого вполне мог бы играть ион H^+ . Более благоприятна в этом отношении гидроксоэтилендиаминтриуксусная кислота (НЭДТА); она растворяется в воде и является хорошим комплексообразователем [101]. Логарифмы констант устойчивости комплексов РЗЭ с НЭДТА имеют следующие значения [95]: La — 13,22, Ce — 14,08, Pr — 14,39, Nd — 14,79, Sm — 15,15, Eu — 15,21, Gd — 15,10, Tb — 15,10, Dy — 15,08, Ho — 15,07, Er — 15,17, Tm — 15,38, Yb — 15,64, Lu — 15,79, Y — 14,49.

Применение НЭДТА позволяет использовать смолу в H^+ -форме; в качестве иона-замедлителя может быть применен ион H^+ . Это упрощает регенерацию. В то же время комплексные соединения Tm, Yb и Lu плохо растворимы, поэтому, элюируя при обычной температуре, рекомендуется применять разбавленные растворы ($< 0,018 \text{ M}$); при температуре выше 90° возможно применение $0,072 \text{ M}$ раствора НЭДТА [93]. Коэффициенты разделения РЗЭ с использованием НЭДТА в качестве элюанта имеют следующие значения: Gd — Eu — 0,7; Ho — Dy, Dy — Tb, Tb — Gd, Eu — Sm — 1,0; Er — Ho — 1,2; Lu — Yb — 1,3; Yb — Tm, Sm — Nd — 1,6; Nd — Pr — 1,8; Tm — Er — 2,0; Pr — Ce — 2,8; Ce — La — 5,0. Как видно из приведенных данных, хорошие результаты получаются при разделении смесей La — Ge — Nd — Y — Sm и Ho — Er — Tm — Yb — Lu. Разделить смеси Sm — Eu — Gd — Tb — Dy — Ho не удастся.

Последовательность вымывания катионов с помощью $0,018 \text{ M}$ НЭДТА при pH 7,4 следующая: Co^{3+} , Bi^{3+} , H^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Lu^{3+} , Yb^{3+} , Th^{4+} , Tm^{3+} , Al^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , UO_2^{2+} , Y^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} , Mn^{2+} , La^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Be^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} [101].

При разделении РЗЭ иногда рекомендуется использовать последовательно разные элюанты в связи с тем, что положение отдельных элементов в зависимости от природы комплексообразователя при десорбции может меняться. Особенно это проявляется у иттрия [109].

Для отделения иттрия в промышленных масштабах рекомендуется применять $0,015 \text{ M}$ раствор аммонийной соли диэтиленнитрилпентауксусной кислоты (ДТРА) в связи с тем, что в этом случае по порядку вымывания иттрий располагается между Nd^{3+} и Sm^{3+} (табл. 34). ДТРА более растворима, чем ЭДТА и НТА, поэтому возможно применение катионита в H^+ -форме [110].

Константы устойчивости комплексов [Ln ДТРА]²⁻

La ³⁺	lg K	Ln ³⁺	lg K	Ln ³⁺	lg K	Ln ³⁺	lg K
La	19,5	Dy	22,8	Sm	22,3	Yb	22,6
Ce	20,5	Ho	22,8	Eu	22,4	Lu	22,4
Pr	21,1	Er	22,7	Gd	22,5	Y	22,05
Nd	21,6	Tu	22,7	Tb	22,7		

Таблица 35

Коэффициенты распределения РЗЭ при экстракции 100%-ным ТБФ [69, стр. 123]

Элемент	Коэффициент распределения (α)		Элемент	Коэффициент распределения (α)	
	из 15,6 М	из 6 М		из 15,6 М	из 6 М
La	0,25	0,08	Tb	60	0,75
Pr	0,9	0,17	No	120	0,9
Pm	4	0,35	Tu	250	1,0
Eu	16	0,54	Lu	460	1,3

Экстракционное разделение РЗЭ. Первые сообщения о разделении РЗЭ с помощью экстракции органическими растворителями появились в 30-х годах нашего столетия. В настоящее время экстракционный метод прочно вошел в промышленную практику получения как концентратов, так и индивидуальных РЗЭ. Экстракционное разделение РЗЭ имеет ряд преимуществ перед другими способами и сочетает возможность получения высококачественных соединений с большой производительностью процесса. В большинстве известных экстракционных систем коэффициенты разделения β соседних РЗЭ, как правило, невелики (1,06—2,5), и для разделения необходимо применять многоступенчатые каскады. Исключение — отделение РЗЭ, проявляющих переменную валентность (например, Ce⁴⁺, Eu²⁺). В этих случаях разделить их можно в одну или несколько ступеней благодаря большим коэффициентам разделения, достигающим иногда величины ≥ 1000. В качестве экстракторов для разделения РЗЭ чаще всего применяют смесители-отстойники ящичного типа [111, 112].

Для разделения РЗЭ испытывалось большое количество органических соединений различных классов, образующих простые комплексные соединения со значительным различием в константах устойчивости по ряду РЗЭ. Однако низкая растворимость многих образующихся комплексов как в водной, так и в органической фазах ограничивает их применение лишь аналитическими целями и делает непригодными для разделения больших количеств РЗЭ в промышленных масштабах.

В последние годы проведены обширные и глубокие исследования экстракционного разделения РЗЭ фосфорорганическими экстрагентами и карбоновыми кислотами. В результате во многих случаях выявлен механизм процесса и найдены оптимальные условия проведения экстракции.

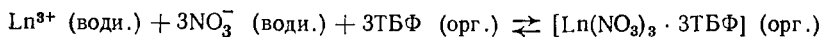
Часть изучаемых экстракционных систем с участием соединений РЗЭ нашли практическое применение в промышленности.

Экстракция эфирами фосфорсодержащих органических кислот. В экстракционных процессах широко применяются эфиры фосфорорганических кислот. Эти соединения широко применяются в экстракционных процессах и для разделения РЗЭ [113]. В них активность кислорода группы фосфорила усиливается в ряду: фосфат $(\text{RO})_3\text{PO} < < \text{фосфонат } (\text{RO})_2\text{R}'\text{PO} < \text{фосфинат } (\text{RO})\text{R}_2'\text{PO} < \text{фосфиноксид } \text{R}_3\text{PO}$ (где R и R' — органические группы). В этом же направлении увеличивается и прочность связи соединений с РЗЭ.

Одним из реагентов, широко применяемым для разделения РЗЭ в промышленных масштабах, является ТБФ $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4$. В практике находят применение чистый ТБФ и в смеси с разбавителями. В табл. 35 приведены коэффициенты распределения некоторых РЗЭ при экстракции ТБФ из азотнокислых растворов.

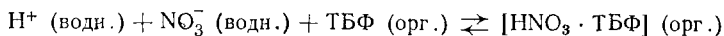
Коэффициенты разделения β между соседними элементами 1,5—2,5. Коэффициенты распределения α нитратов от La до Sm (Eu) возрастают по мере увеличения порядкового номера РЗЭ вне зависимости от концентрации кислоты и самих РЗЭ в водной фазе. У элементов итриевой подгруппы зависимость коэффициентов распределения от концентрации кислоты и РЗЭ более сложная. При экстракции из растворов, содержащих более 6 моль/л HNO_3 , коэффициенты распределения от Ho(Er) до Lu растут с увеличением порядкового номера элемента. При экстракции из растворов, содержащих менее 5 моль/л HNO_3 , α уменьшается с повышением порядкового номера РЗЭ [114].

Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ от порядкового номера приведена на рис. 33 [115]. Изменение наклона прямой графической зависимости α от Z при низкой концентрации HNO_3 в растворе указывает на изменение порядка экстрагируемости (инверсию) у тяжелых элементов. В результате РЗЭ с меньшими Z экстрагируются лучше. Установлено, что α зависит от концентрации РЗЭ в растворе и при очень высокой концентрации уменьшается (рис. 34). Это связано с ограниченной емкостью экстрагента [113]. При концентрации $\text{HNO}_3 \leq \leq 12 \text{ M}$ РЗЭ экстрагируются в виде сольватов с ТБФ. Механизм процесса можно представить реакцией



При более высокой концентрации HNO_3 экстракция происходит в виде комплексной кислоты $\text{H}_n\text{Ln}(\text{NO}_3)_{n+3} \cdot 3\text{ТБФ}$. Рост коэффициентов распределения РЗЭ с увеличением порядкового номера элемента при высокой кислотности раствора объясняется увеличением прочности комплекса в ряду РЗЭ и уменьшением диссоциации его, подавляемой при большом содержании кислоты [116, 117]. При экстрагировании из

кислых растворов наряду с РЗЭ экстрагируется и HNO_3 , образующая комплексное соединение с ТБФ:



Если концентрация HNO_3 более 7 М, то экстрагируемость ее повышается, и она конкурирует с РЗЭ за экстрагент, т. е. усложняется экстракционная система [76].

При ограниченной концентрации HNO_3 редкоземельные элементы экстрагируются ТБФ хуже, чем азотная кислота. Однако при создании определенной для каждого РЗЭ кислотности наступает момент, когда

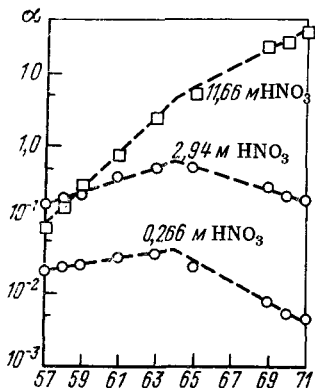


Рис. 33. Зависимость коэффициента распределения (α) РЗЭ от порядкового номера элемента при экстракции ТБФ

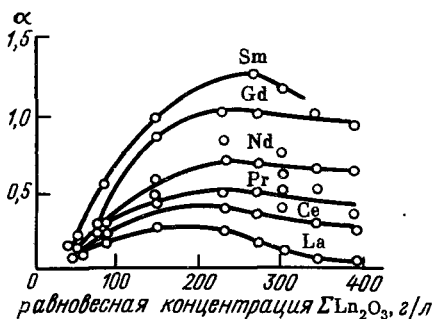


Рис. 34. Зависимость коэффициента распределения (α) РЗЭ от равновесной концентрации их в водной фазе при экстракции ТБФ

элемент образует кислую соль и экстрагируется лучше, чем HNO_3 . Для Lu предельная концентрация 25%, для La 60%. В результате в зависимости от концентрации кислоты и способности РЗЭ к образованию комплексных кислотных солей, имеющих большую склонность к экстракции, меняется положение отдельных элементов в экстракционном ряду [118].

На практике экстракционное разделение приобретает еще более сложный характер. Это происходит в связи с тем, что экстракционная способность соединений индивидуальных РЗЭ существенно меняется при совместном присутствии нескольких элементов. Подобно электрохимическому ряду напряжения можно расположить РЗЭ в следующий ряд экстракционной способности: La, Pr, Sm, Y, Ho, Yb, Lu, Ce (IV), где склонность к вытеснению в органическую фазу возрастает в направлении от La к Ce (IV). Присутствие 5% РЗЭ иттриевой группы вдвое снижает извлечение в органическую фазу не только элементов цериевой подгруппы, но и Y, Ho; присутствие церия (IV) вдвое снижает извлечение Ho и т. д. [119].

Рассмотрим отделение церия от РЗЭ (III). Способность к экстракции у Се(IV) намного выше, чем у Се (III) и остальных РЗЭ. Се (IV) экстрагируется ТБФ практически полностью в очень широком интервале концентраций HNO_3 (1—10 моль/л) в виде комплексных кислот $\text{H}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{ТБФ}$ и $\text{HСе}(\text{NO}_3)_5 \cdot \text{ТБФ}$. Успешному отделению Се (IV) способствует тот факт, что, лучше экстрагируясь, он вытесняет прочие РЗЭ из органической фазы. Отделять большое количество Се (IV) от РЗЭ рекомендуется 100%-ным ТБФ из растворов, содержащих 3—5 моль/л HNO_3 , при концентрации Се (IV) ~200 г/л и полном насыщении церием органической фазы. В указанных условиях переход в органическую фазу элементов иттриевой подгруппы минимален и незначителен — цериевых [120]. При очистке экстракцией небольшого количества церия применяют ТБФ с разбавителем. В этом случае РЗЭ экстрагируются еще меньше, чем Се (IV), так как коэффициенты распределения РЗЭ уменьшаются с разбавлением экстрагента в большей (3-й) степени, чем церия (IV) (во 2-й степени). Эффективность извлечения церия из концентратов РЗЭ цериевой подгруппы, содержащих > 50% Се, см. табл. 36.

Таблица 36

Извлечение Се (IV) из концентрата РЗЭ 40%-ным ТБФ в керосине [121]

Исходный раствор		Извлечение Се(IV), %	Чистота, %
Lp_2O_3 , г/л	HNO_3 , моль/л		
105	4,0	98,0	>99,85
250	3,1	90,9	>99,85
336	3,8	86,5	100
390	3,8	92,5	100

Экстракция церия (IV) в виду большого коэффициента разделения (> 1000) может быть однократной — непрерывной или периодической. В качестве промывного раствора рекомендуется применять 3—4 М HNO_3 . Соотношение фаз в промывной и экстракционной частях 1 : 1. Реэкстракцию осуществляют раствором H_2O_2 в разбавленной HNO_3 ; при этом восстанавливается Се (IV) до Се (III). ТБФ для экстракции Се(IV) очищают от восстановителей контактированием с каким-либо окисляющим агентом либо перегонкой [121].

Более высокая экстракционная способность Th по сравнению с РЗЭ дает возможность эффективно отделять его с помощью ТБФ. Лучшие результаты получаются при экстракции 40%-ным раствором ТБФ в керосине из 4 М HNO_3 ; коэффициент разделения ~100. В табл. 37 приведены сведения об отделении тория от РЗЭ на 12-ступенчатом экстракторе типа «смеситель — отстойник» [122].

Отделение Th от РЗЭ экстракцией 40%-ным ТБФ в керосине [122]

Исходный раствор			Соотношение потоков — исходный р-р: орг. фаза: промывн. р-р	Извлечение Th, %	Содержание РЗЭ в экстракте, % к Th
ThO ₂ , г/л	$\frac{[ThO_2]}{Lp_2O_3}$	HNO ₃ , М			
72,5	10:1	3,9	1:1,9:0,5	99	Nd < 2·10 ⁻⁴ Sm < 2·10 ⁻⁴ Gd < 2·10 ⁻⁴
44,0	1:2	4,0	1:1,5:0,7	97,5	Nd < 10 ⁻³ Sm < 10 ⁻³ Gd < 10 ⁻³

С помощью ТБФ разделяют РЗЭ на подгруппы. Осуществляют это при сравнительно низкой кислотности раствора (7—9 М HNO₃), когда коэффициенты распределения и разделения достаточно высоки. Экстракцией на 24-ступенчатом экстракторе из раствора, содержащего 160 г/л Lp₂O₃ и 8,4 моль/л HNO₃, получен концентрат цериевой подгруппы практически без элементов иттриевой подгруппы и концентрат иттриевых РЗЭ, в котором содержание Nd уменьшилось с 23 до 0,1%. Эффективность разделения иттриевого концентрата на подгруппы на 34-ступенчатом экстракторе из раствора, содержащего 265 г/л Lp₂O₃ и 8,16 М HNO₃, иллюстрирует табл. 38.

Таблица 38

Содержание РЗЭ (%) во фракциях при экстракции ТБФ из 8,16 М HNO₃ на 34-ступенчатом экстракторе [120]

Элемент	Исходный концентрат	Водная фаза	Органическая фаза	Элемент	Исходный концентрат	Водная фаза	Органическая фаза
La	11	25	—	Dy	8,7	—	8,7
Ce	12,5	48,9	—	Ho	1,3	—	2,3
Pr	1,6	3	—	Er	2,4	—	4,4
Nd	5	12	—	Tu	0,15	—	0,6
Sm	1,4	4,5	—	Yb	1,7	—	2,2
Eu	—	—	—	Lu	0,5	—	0,25
Gd	7,5	8	1	Y	45	—	79,4
Tb	1,4	0,8	0,85				

Экстракцией 80%-ным ТБФ можно выделить до 76% РЗЭ из азотнокислых растворов, полученных при переработке апатита и содержащих много фосфата кальция [123].

Экстракционный процесс может быть использован и для получения индивидуальных РЗЭ. Для разделения элементов цериевой подгруппы

экстрагировать рекомендуется в слабокислых растворах в присутствии высаливателей — веществ, введение которых в систему способствует увеличению коэффициентов распределения и разделения (рис. 35). В качестве высаливателей применяют обычно вещества, склонные к гидратации (LiNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и т. д.). Их действие сводится к подавлению гидратации и диссоциации соединений РЗЭ (действие одноименного иона), что способствует образованию экстрагируемых форм соединений РЗЭ. Если ввести высаливатель, создав 2—6 М его концентрацию, то коэффициенты разделения элементов цериевой подгруппы увеличиваются от 1,5—1,6 до 1,8—2 [114]. С ростом концентрации высаливателей и самих РЗЭ коэффициенты разделения β между соседними элементами возрастают. По эффективности высаливатели можно расположить в ряд: LiNO_3 (6 М) \sim $\sim \text{HNO}_3$ (15,6 М) $>$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (2,5 М) $>$ $> \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (2,5 М) $>$ NH_4NO_3 (9 М). При экстракции из раствора, содержащего 90—

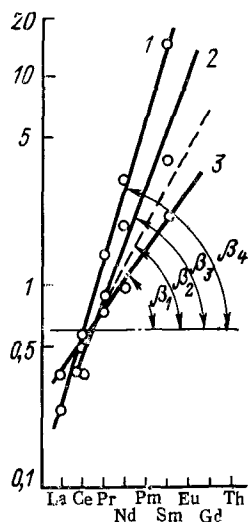


Рис. 35. Зависимость коэффициентов распределения (α) и разделения (β) от концентрации LiNO_3 при экстракции ТБФ из растворов с 200 г/л Ln_2O_3 :

1 — 8 М LiNO_3 ; 2 — 5 М LiNO_3 ; 3 — без LiNO_3

160 г/л Ln_2O_3 в присутствии 6 М LiNO_3 , коэффициенты разделения $\text{Pr} - \text{La}$, $\text{Sm} - \text{Nd}$ и $\text{Pr} - \text{Nd}$ соответственно 4,6; 3,5; 1,95 [124]. Разделение РЗЭ иттриевой подгруппы лучше осуществляется из более кислых растворов (12—18 М HNO_3). Иттрий экстрагируется лучше элементов средней части ряда РЗЭ в широком интервале концентраций HNO_3 (8—14 М). Средний коэффициент разделения $\text{Y} - \text{Gd}$ равен 2—3; он тем больше, чем меньше содержание иттрия в исходной смеси [117]. Получение индивидуальных РЗЭ иттриевой подгруппы в значительной мере осложняется зависимостью коэффициентов распределения от концентрации РЗЭ в водной фазе, что изменяет закономерность порядка экстракции элементов и концентрацию отдельных РЗЭ по экстракционным ячейкам [120].

Экстракционное разделение РЗЭ можно проводить и другими нейтральными фосфорсодержащими реагентами. Природа заместителей в эфирах фосфорной кислоты существенно влияет на экстракционную способность реагента. Экстракционные свойства диизоамилметилфосфата (ДАМФ) значительно выше, чем ТБФ. При экстракции РЗЭ цериевой подгруппы с помощью ДАМФ органическая фаза насыщается при более низких равновесных концентрациях в водной фазе, чем в случае применения ТБФ. Это дает возможность использовать более низкую концентрацию высаливателя [125].

Экстракционное разделение РЗЭ можно проводить и другими нейтральными фосфорсодержащими реагентами. Природа заместителей в эфирах фосфорной кислоты существенно влияет на экстракционную способность реагента. Экстракционные свойства диизоамилметилфосфата (ДАМФ) значительно выше, чем ТБФ. При экстракции РЗЭ цериевой подгруппы с помощью ДАМФ органическая фаза насыщается при более низких равновесных концентрациях в водной фазе, чем в случае применения ТБФ. Это дает возможность использовать более низкую концентрацию высаливателя [125].

При использовании 5 н. раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в процессе экстракции из 0,1—0,2 н. раствора по HNO_3 коэффициенты разделения $\text{La} - \text{Ce}$, $\text{Nd} - \text{Sm}$ достигают 2,5—3 [125]. При экстракции ДАМФ из 8 М

HNO_3 коэффициенты распределения церия более чем в 2 раза выше, чем при экстракции ТБФ. Особенно велико различие в емкости экстрагента при высокой концентрации (до 10 М) HNO_3 . В этих условиях коэффициенты разделения соседних элементов цериевой подгруппы изменяются от 1,6 до 2,0; Sm — Nd — 3,76, что дает возможность эффективно разделять элементы цериевой подгруппы. Экстракция с помощью ДАМФ осуществляется в виде трисольватов: $\text{Lp}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ДАМФ}$. При концентрации $\text{HNO}_3 > 10$ М коэффициенты распределения РЗЭ уменьшаются в связи с повышением экстракции самой кислоты [126].

Наибольшей экстракционной способностью в ряду нейтральных фосфорорганических соединений обладают триалкилфосфиноксиды. Изучение экстракции триалкилфосфиноксидом (ТАФО с $\text{C}_7 - \text{C}_9$) из азотнокислых растворов показало, что зависимость коэффициентов распределения РЗЭ и Y от кислотности раствора выражается кривой с максимумом. Наилучшее извлечение в органическую фазу элементов цериевой подгруппы получено при экстракции из 0,5 М HNO_3 , элементов иттриевой подгруппы — из 0,3 М HNO_3 [127]. Экстракция ТАФО осуществляется по сольватному механизму. РЗЭ экстрагируются в виде $\text{Lp}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ТАФО}$ [128].

Коэффициенты распределения некоторых РЗЭ при экстракции нейтральными фосфорорганическими производными в сопоставлении с ТБФ приведены в табл. 39.

Таблица 39

Коэффициенты распределения РЗЭ при экстракции фосфорорганическими (нейтральными) экстрагентами [69, стр. 126]

Экстрагент	HNO_3 , моль/л	Коэффициенты распределения РЗЭ			
		La	Pr	Eu	Tb
ТБФ, 100%	3,00	0,12	0,22	0,43	0,43
	12,00	0,09	0,30	2,7	7,3
ДББФ*, 100%	2,89	0,30	0,60	1,41	1,47
	12,36	0,03	—	1,84	4,15
ТАФО**, 9% в керосине . .	0,316	—	—	20,6	—

* ДББФ — дибутылбутилфосфат; ** ТАФО — триалкилфосфиноксид.

Один из путей, повышающих коэффициенты разделения РЗЭ при экстракции нейтральными фосфорорганическими экстрагентами, — введение в систему комплексообразователя. Особенно эффективно это для иттриевой подгруппы. При pH 4,5—5 наблюдается инверсия коэффициентов распределения, т. е. с повышением атомного номера они падают; устойчивость комплексов с введением комплексообразователя растет. В результате уменьшается экстракция РЗЭ из водной фазы и увеличиваются коэффициенты разделения. У элементов цериевой

подгруппы область инверсии очень мала, коэффициент распределения увеличивается в том же направлении (от La к Lu), в каком возрастает прочность комплексных соединений. Введение комплексообразователя в связи с этим не влияет на фактор разделения [112].

Экстракцию с комплексообразователем можно проводить двумя путями. По первому из них РЗЭ вводят в органическую фазу в количестве, превышающем содержание комплексообразователя в водной фазе. Если в качестве комплексообразователя берут ЭДТА, то процесс проводят при определенном рН водной фазы (1,5—3). При недостатке ЭДТА РЗЭ из органической фазы переходят в водную фазу в соответствии с их константами устойчивости и концентрациями. Примером может служить получение концентрата тяжелых РЗЭ экстракцией ТБФ с применением ЭДТА на 50-ступенчатой экстракционной установке. Состав полученных фаз приведен в табл. 40. По этому же способу рекомендуется получать Er — Lu — концентрат из бедных по их содержанию концентратов иттриевой подгруппы [129].

Таблица 40

Состав экстракта и объединенных водных фаз при экстракции РЗЭ ТБФ в присутствии ЭДТА (в %) [120]

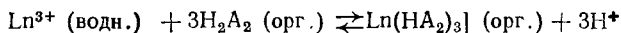
Элемент	Исходный раствор	Органическая фаза	Водная фаза	Элемент	Исходный раствор	Органическая фаза	Водная фаза
La	0,8	1,4	—	Dy	3,7	4	—
Ce	1,6	2,5	—	Ho	1,2	1,2	—
Pr	0,3	0,5	—	Er	2,8	2	20,4
Nd	0,9	1,9	—	Tu	0,3	—	7,4
Sm	0,3	0,3	—	Yb	2,5	—	61,4
Eu	—	—	—	Lu	0,2	—	4,9
Gd	1,7	2,6	—	Y	82,6	81,6	5,9
Tb	1,1	2	—				

По второму способу разделяют при рН 3,5, когда все РЗЭ практически полностью связаны ЭДТА в комплекс. В этом случае РЗЭ, связанные с ЭДТА, находятся первоначально в водной фазе. Вводя в систему посторонние ионы, например Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , вытесняют РЗЭ из соединений и переводят их в органическую фазу. Экстрагируя в присутствии Cu^{2+} , можно получить за одну ступень фракцию Tu, практически не содержащую иттрия. При использовании в качестве вытеснителя Fe^{3+} значительно упрощается разделение РЗЭ: можно добиться высокого обогащения тяжелых РЗЭ и в конечном итоге полностью разделить все элементы иттриевой подгруппы. Целесообразно Fe^{3+} применять при использовании в качестве экстрагента диизоамилового эфира метилфосфоновой кислоты (ДАМФ) или смеси его с другими экстрагентами. Экстракцией разделяют РЗЭ в присутствии комплексообразователей, как правило, одновременно вводя в систему высаливатели (NH_4NO_3 , $LiNO_3$ и др.). Это объясняется тем, что процесс осуществляют при относительно низком содержании кислоты

в растворе, при котором α РЗЭ невелики. Высаливатели же повышают α [112].

Предпринимаются попытки использовать для разделения РЗЭ смешанные экстрагенты. Так, установлено, что добавление небольшого количества ТБФ к бензолному раствору теноилтрифторацетона (ТТА) резко увеличивает коэффициенты распределения РЗЭ. Подобные факты открывают возможность применения ряда новых экстракционных систем [130].

Экстракция кислыми экстрагентами. Весьма эффективны диалкилфосфорные кислоты. Закономерности экстракции РЗЭ довольно хорошо изучены для кислот ди-2-этилгексилфосфорной (ДЭГФК), дибутилфосфорной (ДБФК), диамилфосфорной (ДАФК). При экстракции РЗЭ алкилфосфорными кислотами из водных растворов в присутствии минеральных кислот (HNO_3 , HCl , HClO_4) коэффициенты распределения РЗЭ прямо пропорциональны концентрации экстрагента в третьей степени и обратно пропорциональны концентрации ионов H^+ тоже в третьей степени [131]. Экстрагируют по катионообменному механизму. Экстракцию можно описать (с учетом димеризации кислоты в неполярном растворителе, обычно используемом в экстракционных процессах для разбавления экстрагента) следующим уравнением реакции [131, 132]:



Наиболее широко применяют ДЭГФК, оказывающуюся в ряде случаев более эффективной, чем ТБФ. Средние коэффициенты разделения соседних РЗЭ при экстракции ДЭГФК 2,5—2,6 [133, 131]. С увеличением концентрации кислоты в растворе значения коэффициентов распределения проходят через минимум (рис. 36). Выявленные закономерности связаны с изменением механизма экстракции РЗЭ ДЭГФК при высокой концентрации минеральной кислоты в водной фазе. Экстракция РЗЭ в этих случаях происходит уже в виде сольватов типа $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с мономерами ДЭГФК.

Исследованиями последних лет установлено, что на коэффициенты разделения РЗЭ существенно влияют многие факторы: состав исходной смеси и концентрация РЗЭ, природа и концентрация минеральной кислоты. Эффективность разделения как в солянокислых, так и в азотнокислых растворах повышается при разделении смесей, содержащих

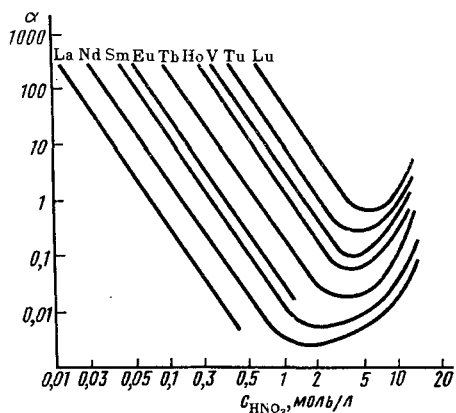


Рис. 36. Зависимость коэффициента распределения (α) РЗЭ от концентрации HNO_3 в водной фазе при экстракции 1 М ДЭГФК

меньшее количество более тяжелых и легче экстрагируемых элементов [132]. Разделение РЗЭ иттриевой подгруппы происходит более эффективно из солянокислых растворов, чем из азотнокислых [132]. ДЭГФК можно применять для получения чистых индивидуальных РЗЭ и отдельных концентратов.

Ce (IV) от остальных РЗЭ рекомендуется отделять, экстрагируя из 6 М HNO_3 . При этом коэффициент распределения Ce (IV) не менее 10^4 , в то время как Nd — 0,0066; Tu — 0,316; Lu — 0,725. Церий экстрагируется предположительно в виде $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2\text{A}_2$. Из препарата, содержащего 90—99% Ce, экстракцией 1 М ДЭГФК в бензоле с применением 13 промывных ступеней в противоточном экстракционном каскаде можно получить церий, содержащий менее 10^{-5} других РЗЭ. Органическую фазу промывают 6М HCl, реэкстрагируют 2М HCl [134]. В процессе экстракции церий очищается также и от ряда других примесей. С помощью ДЭГФК разделяют церий и РЗЭ, содержащиеся в продуктах деления. Экстрагируют 0,4М ДЭГФК в керосине при pH 1—4, добавляя 0,2М ТБФ (чтобы не образовывалась третья фаза). РЗЭ³⁺ легко реэкстрагируются разбавленной (2М) HNO_3 , содержащей $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и AgNO_3 , которые окисляют Ce (III) в Ce (IV). Последний остается в органической фазе и реэкстрагируется разбавленной кислотой с добавлением микроколичеств восстановителя [135].

Европий от остальных РЗЭ можно отделить, используя меньшую способность к экстракции Eu (II). В процессе экстракции ДЭГФК образуется комплексное соединение Eu(II) состава $\text{Eu}(\text{HA}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{A}_2$, плохо экстрагирующееся. Eu(III) в Eu(II) восстанавливают с помощью Cr^{2+} в момент выделения при восстановлении Cr^{3+} цинковой амальгамой. При экстракции из водного раствора, содержащего 0,1% Eu_2O_3 , и последующей трехкратной промывке органической фазы водным раствором, содержащим 0,5 г/л Zn-Hg, 0,05 моль/л HCl и 0,01-г-ион/л Cr^{2+} , в водную фазу переходит 90% Eu. Коэффициент очистки Eu от Gd и Sm в этом случае выше 10^5 [76].

Используя в качестве экстрагента 1М ДЭГФК из смеси хлоридов РЗЭ, полученных при переработке монацита, после удаления церия на экстракционной установке с 12 ступенями на первом каскаде и 14 ступенями на втором получили 99,8%-ный концентрат лантана; извлечение 60%. В качестве промывного раствора на первом каскаде применяли 1М HCl, на втором — 0,5М HCl. Реэкстрагировали 6М HCl [136]. Экстракцией 0,45М ДЭГФК на 40-ступенчатом экстракторе с применением для реэкстракции 4М HCl получены концентраты: 95%-ный Sm, 97%-ный Gd, 80%-ный Dy, 34%-ный Tb, 23%-ный Ho, 95—97% Y [137].

Экстракцию ДЭГФК рекомендуется применять для извлечения РЗЭ и из сернокислых растворов. При экстракции из 0,1 н. H_2SO_4 при соотношении органической и водной фаз 1 : 5 за одну операцию извлекается 97% РЗЭ [138].

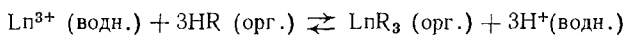
Иттрий от «легких» РЗЭ предложено [139] отделять экстракцией диалкилфосфорными кислотами (дибутилфосфорной и диоктилфосфорной) из 0,3—0,5 н. растворов по минеральной кислоте. В этом случае в органическую фазу переходят иттрий и «тяжелые» РЗЭ, откуда их

реэкстрагируют 5—6 н. минеральной кислотой. В водной фазе остаются «легкие» РЗЭ.

Экстракция карбоновыми кислотами. В последние годы возрос интерес к карбоновым кислотам ($C_nH_{2n-1}COOH$), как доступным и дешевым экстрагентам. В этой связи проводились и проводятся исследования возможности использования их для разделения РЗЭ. Исследование экстракции микроколичеств РЗЭ нафтеновыми кислотами ($C_nH_{2n-1}COOH$, где $n = 12-13$) и свойств нафтенов РЗЭ выявило хорошую растворимость последних в большинстве неполярных растворителей и некоторое различие в рН для оптимальных условий экстракции. Установлено, что рН полуэкстракции РЗЭ в ряду La — Yb уменьшается от La к Eu, а затем, начиная с Gd, к концу ряда РЗЭ вновь увеличивается. Высказано предположение о возможности использования нафтеновых кислот для разделения РЗЭ. В то же время выявлено, что коэффициенты разделения невелики, максимально $\sim 1,4$. В связи с этим высказано мнение о необходимости применять комплексообразователи [140].

Карбоновые кислоты можно применять для разделения РЗЭ, очистки от редкоземельных примесей, концентрирования РЗЭ из разбавленных растворов. Экстракционные свойства карбоновой кислоты не зависят от длины ее радикала; они определяются функциональной группировкой — COOH. Больше всего применяется техническая смесь кислот ($C_7 - C_9$). Нафтеновые кислоты ($C_{12} - C_{13}$) хотя и более дешевые, менее эффективны, так как образующиеся соединения намного труднее растворяются в органической фазе.

Экстракция РЗЭ карбоновыми кислотами идет по ионообменному механизму:



Обычно в систему вводят щелочь, что улучшает экстракцию. В этом случае ионы Na^+ или NH_4^+ образовавшегося мыла обмениваются с катионом РЗЭ [141]:



Содержание лантаноида в экстракте определяется количеством щелочи, которое вводится в систему для получения мыла РЗЭ. Концентрация РЗЭ в органической фазе определяется растворимостью самого мыла РЗЭ. Наиболее благоприятен для экстракции РЗЭ рН 2,0—3,5. При рН $> 3,3$ РЗЭ экстрагируются практически полностью; это дает возможность очищать их от ряда примесей (табл. 41).

Эффективность разделения РЗЭ при экстракции карбоновыми кислотами увеличивается с введением высаливателей (табл. 42).

Значительно повышаются коэффициенты разделения при экстракции РЗЭ в присутствии комплексообразователей. Лучшие результаты получены при введении НТА, рН 5,5—6,0. Коэффициент разделения в этом случае повысился для La — Ce до 5—6, для Ce — Pr — до 2—3, для Pr — Nd — до 2—2,2. Комплексообразователь улучшает разделение благодаря тому, что в ряду РЗЭ устойчивость комплексных соединений с НТА значительно различается. Образующиеся комплек-

Экстракционный ряд элементов и pH полуэкстракции для карбоновых кислот [141]

Элементы	pH полуэкстракции	Элементы	pH полуэкстракции
Bi^{3+}	0,46	Ag^+	3,5
Fe^{3+}	0,99	Cd^{2+}	3,73
Sb^{3+}	2,3	Zn^{2+}	0,32
Pb^{2+}	2,5	Ni^{2+}	4,56
Ln^{3+}	2,6	Co^{2+}	4,68
Cu^{2+}	3,14	Mn^{2+}	4,74
Al^{3+}	3,19	Mg^{2+}	4,93
		Na^+	5,1

Таблица 42

Коэффициенты разделения РЗЭ цериевой подгруппы при экстракции карбоновыми кислотами [141]

Равновесный водный раствор	Коэффициент разделения β				
	Lв	Ce	Pr	Nd	Sm
150 г/л Ln_2O_3 в 6 н. растворе NH_4NO_3	←1,74→	←1,44→	←1,75→	←1,23→	←2,32→
150 г/л Ln_2O_3 в 4 н. растворе NH_4Cl	←1,40→	←1,32→	←1,43→	←1,25→	
300 г/л LnCl_3 в воде (в пересчете на Ln_2O_3)	←0,94→	←1,20→	←1,33→	←1,34→	

сы не экстрагируются, и создается возможность обменных реакций между РЗ ионом карбоксилата и ионом РЗЭ с более кислотными свойствами в комплексе, находящимся в водной фазе. В этих условиях экстракционный ряд следующий: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Ln}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$. РЗЭ в указанном ряду занимают среднее положение между элементами, переходящими в органическую фазу, и неэкстрагируемыми [141].

Принципиальные схемы разделения РЗЭ. Технологические схемы разделения РЗЭ отличаются большим разнообразием и включают в себя целый комплекс различных методов. Однако для большинства схем характерна одна и та же последовательность выделения отдельных элементов. На рис. 37 представлена обобщенная принципиальная

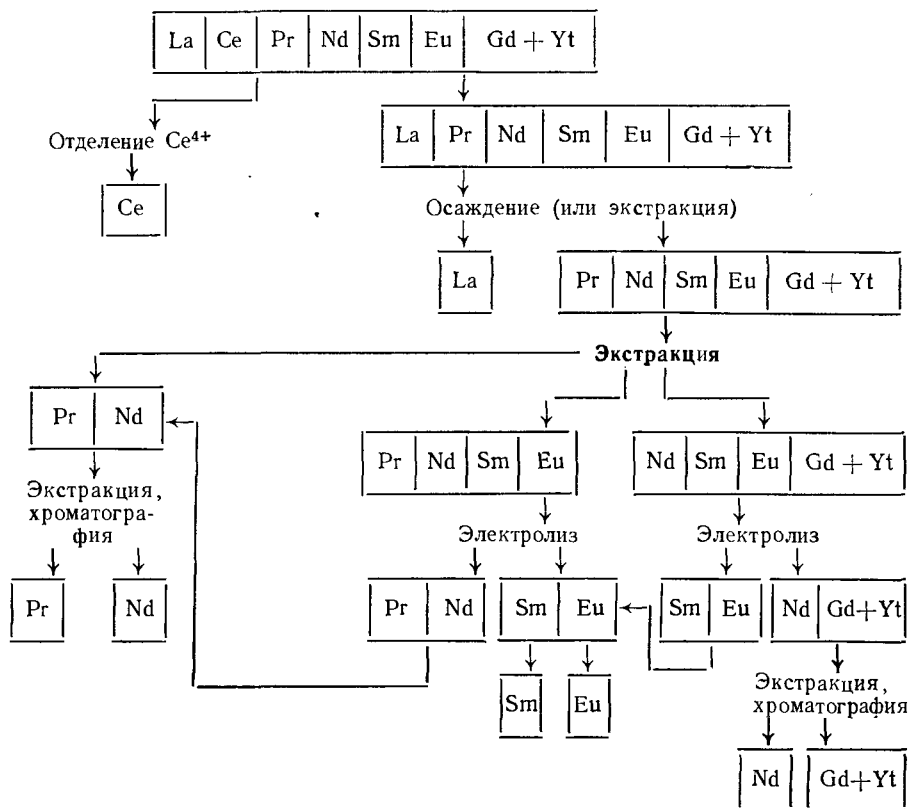


Рис. 37. Принципиальная схема разделения РЗЭ цериевой подгруппы

схема разделения РЗЭ цериевой подгруппы. В начале из смеси РЗЭ выделяют наиболее распространенные, присутствующие в преобладающем количестве Се и La. Церий удаляют после предварительного окисления его в Ce^{4+} . Из оставшейся массы осаждают или экстракцией выделяют La. Затем разделяют РЗЭ на три фракции. Электролизом выделяют из средней и последней фракций Sm и Eu. Экстракцией или хроматографией разделяют Pr и Nd, отделяют Gd вместе с элементами иттриевой подгруппы. Схема разделения элементов иттриевой подгруппы представлена на рис. 38. В связи с большим числом элементов в смеси предусматривается предварительное разделение ее на фракции и отделение иттрия. Экстракция и ионообменная хроматография в этом случае используются вначале для получения концентратов элементов, затем уже для выделения индивидуальных соединений Иттербий выделяют электролизом.

При переработке сырья, содержащего много элементов обеих подгрупп, предварительно разделяют РЗЭ на подгруппы, после чего каждую из них делят по вышеприведенным схемам.

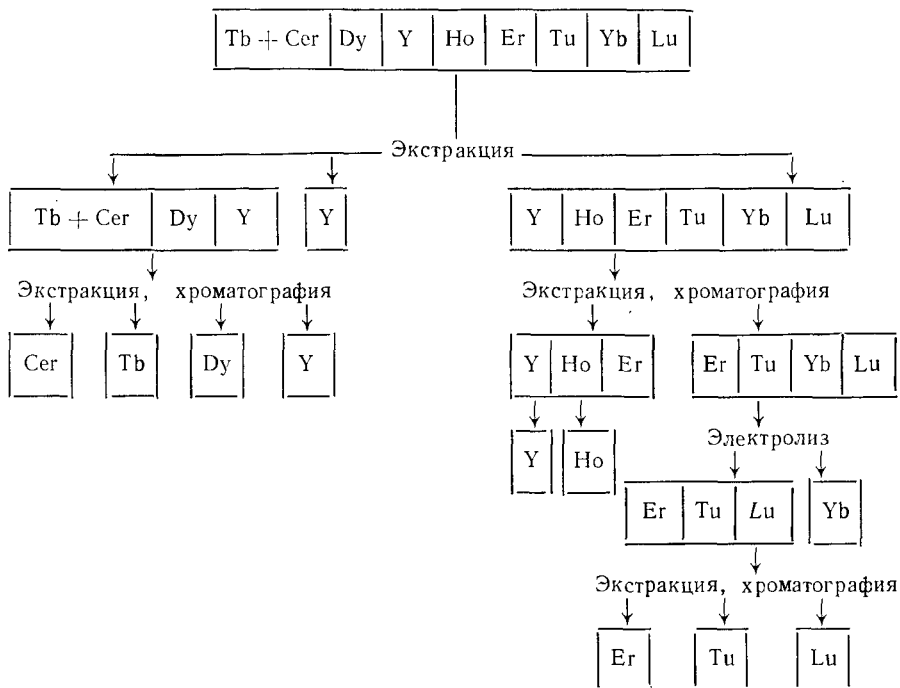
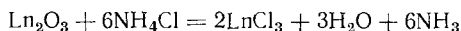


Рис. 38. Принципиальная схема разделения РЗЭ иттериевой подгруппы

Получение редкоземельных металлов. Получение РЗЭ, особенно тугоплавких, сопряжено с рядом трудностей из-за их большой активности при высокой температуре. Особая сложность возникает при подборе материала аппаратуры. В настоящее время лучшим материалом считается тантал, хотя и он при высокой температуре взаимодействует с РЗЭ, загрязняя их. Основные промышленные способы получения РЗЭ: 1) металлотермическое восстановление безводных хлоридов или фторидов; 2) электролиз расплава безводных хлоридов или фторидов.

Получение безводных галогенидов РЗЭ. Для получения чистых металлов с хорошим выходом большое значение имеет степень обезвоживания исходных галогенидов. Получение безводных галогенидов РЗЭ, особенно хлоридов,— задача непростая. Стабильность оксигалогенидов в ряду РЗЭ повышается с увеличением порядкового номера. В связи с этим особенно большие трудности возникают при получении безводных хлоридов тяжелых РЗЭ. Разработке и усовершенствованию методов получения безводных галогенидов РЗЭ уделяется серьезное внимание. Некоторые из методов имеют промышленное значение и внедрены в производство. Одним из промышленных методов получения безводных хлоридов РЗЭ является обезвоживание в токе HCl при пониженном давлении (~ 40 мм рт. ст.) и медленном подъеме температуры до 400° [95].

Более чистый хлорид получается при обезвоживании в присутствии избытка NH_4Cl в атмосфере хлористого водорода или в вакууме. В ходе нагревания отгоняется NH_4Cl , что препятствует образованию оксихлорида. В промышленности безводные хлориды РЗЭ получают при 190° взаимодействием их окислов (за исключением Pr_6O_{11} , CeO_2 и Tb_4O_7) с NH_4Cl , взятом в двукратном избытке:

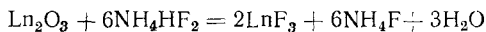


Избыточный NH_4Cl удаляют нагреванием до $300\text{--}350^\circ$ в вакууме. Выход безводного хлорида $85\text{--}95\%$ [142].

Безводные фториды РЗЭ в промышленных масштабах можно получать несколькими путями. Хорошие результаты достигнуты при фторировании окислов РЗЭ и Y_2O_3 фтористым водородом. Процесс ведут при постоянном подъеме температуры от 150 до 750° , расход HF 250% от стехиометрии. Успешно процесс идет, если создать большое разре-

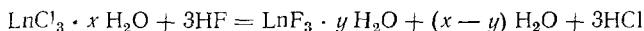
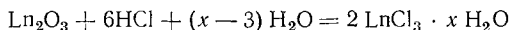


жение над слоем образующегося фторида, чтобы обеспечить необходимый поток HF . Около 80% полученного таким путем YF_3 содержало $0,04\text{--}0,1\%$ кислорода. Для фторирования Y_2O_3 фтористым водородом созданы и испытаны различные установки, в том числе печи вращающиеся и кипящего слоя [143]. Фторировать окислы РЗЭ можно также, нагревая их с NH_4HF_2 при 300° :



Степень фторирования окислов различных РЗЭ и иттрия в этом случае $99,17\text{--}99,99\%$ [143]:

Для получения безводных фторидов РЗЭ и иттрия можно обезвоживать гидратированные фториды при нагревании в вакууме или в токе HF . Фториды в этом случае получают из хлоридов, выделенных упариванием из раствора. Для этого хлориды обрабатывают 48% -ной плавиковой кислотой; полученные фториды после высушивания при $100\text{--}150^\circ$ на воздухе обезвоживают при 300° в вакууме либо при 600° в токе HF . Процессы при этом можно представить так:



Указанным путем получают фториды РЗЭ чистотой $95\text{--}99\%$. Окончательно очищают, плавя соль в атмосфере HF и пропуская через расплав смеси LnF_3 и LiF фтористый водород при 1000° [143].

Металлотермическое получение редкоземельных металлов. Металлотермией можно получить более чистые РЗЭ, чем электролитически, так как во втором случае металлы загрязняются материалом электродов. Восстановление окислов РЗЭ связано с большими трудностями из-за их устойчивости (табл.43). Поэтому в качестве исходных материа-

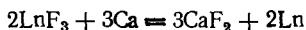
Теплота и стандартный изобарный потенциал образования некоторых соединений РЗЭ и металлов-восстановителей, ккал/г-атом [144]

Элемент	Оксиды		Хлориды		Фториды	
	$\Delta H_{298^\circ\text{K}}$	$\Delta Z_{298^\circ\text{K}}$	$\Delta H_{298^\circ\text{K}}$	$\Delta Z_{298^\circ\text{K}}$	$\Delta H_{298^\circ\text{K}}$	$\Delta Z_{298^\circ\text{K}}$
La	-148,9	-142,3	-85,3	-79,4	-138,3	—
Ce (III)	-145,0	-137,1	-84,3	-79,9	-136,7	—
Pr (III)	-146,7	-141,0	-84,03	-79,96	-134,0	127,6
Nd	-144,05	-140,2	-81,87	-78,90	—	—
Sm	-143,30	-136,8	-82,6*	-77,3	-135,0*	—
Eu	—	—	-79,6	-76,4	-100*	—
Gd	-144,6	—	-80,03	-74,16	-134,6*	—
Tb	-145,6	—	-79,0	-74,93	-133,3*	—
Dy	-148,6	-118,6	-78,7*	-73,1	-132,6*	—
Ho	-149,15	—	-77,7*	-72,06	-131,6*	—
Er	-151,19	—	-76,5	-70,46	-130,6*	—
Tm	-150,46	—	-76,3*	-70,60	-130,3*	—
Yb	-144,56	-137,03	-76,7	-70,30	-93,3*	—
Lu	-149,63	—	-77,0*	-70,00	-130,6*	—
Sc	-137,00	-129,6	-77,6	-68,80	-123,3	—
Y	-151,85	-143,2	-77,56	-71,7	-127,3	—
Na	62,1	-51,8	-98,6	-92,06	-136,3	-129,93
Ca	-75,32	-71,62	-93,9	—	-145,1*	-139,28
Mg	-71,85	—	-76,6	—	-133,0	-126,20
Al	-133,4	—	-56,12	—	-118,8	—

* По данным [145].

лов для получения РЗЭ используют безводные фториды и хлориды. Восстановителем служит чаще всего кальций. Можно применять и другие металлы (Mg, Al, Na), но в этом случае получаются сплавы с небольшим содержанием РЗЭ. В последнее время стали применять литий [145].

До 1966 г. при металлотермическом получении РЗЭ в качестве исходных веществ использовали главным образом фториды; они менее гигроскопичны, чем хлориды [146]. Восстанавливали при 800—1000°:

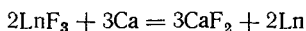


Шихта содержала фторид РЗЭ, очищенный вакуумной дистилляцией металлический кальций, взятый с 10%-ным избытком от стехиометрии. Шихту помещали в танталовый тигель, закрытый перфорированной танталовой крышкой, и медленно нагревали в индукционной печи при 600° для дегазирования. При той же температуре в печь вводили аргон, чтобы создать давление 500 мм рт. ст. Заканчивали процесс несколько выше 1418° (температура плавления CaF_2) для лучшего отделения металла от шлака. После охлаждения металл легко отделяется от шлака. Чистота полученного в виде губки редкоземельного металла 97—99% [147]. Основная примесь — кальций, который удаляется при плавлении металла в вакууме.

Для получения металлического иттрия широкое применение нашли три способа. В двух из них исходным сырьем служит фторид. Первый метод заключается в прямом восстановлении YF_3 литием описанным выше способом при 1575° . После переплавки в дуговой печи в вакууме содержание кислорода $0,14-0,20\%$. Основной фактор, влияющий на содержание кислорода в металле, — качество исходного фторида. 99% -ный металл получен из YF_3 , очищенного пропусканием газообразного HF через расплав смеси YF_3 и LiF при 1000° , восстановлением парами лития [148].

Второй метод получения металлического иттрия основан на обработке промежуточного сплава $Y-Mg$ при восстановлении YF_3 кальцием. Процесс ведут в титановом тигле при $900-960^\circ$ в атмосфере аргона. В состав шихты, помимо YF_3 и 10% -ного избытка Ca , вводят безводный $CaCl_2$ и Mg . Получается сплав, содержащий 24% Mg . Выход металла $> 99\%$. Mg и Ca удаляются в вакууме ($3 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) при $900-950^\circ$. Содержание их после этого в иттрии $\sim 0,01\%$. Компактный металл получают, переплавляя губку в дуговой печи в атмосфере гелия; остаточное давление 10^{-2} мм рт. ст. Содержание кислорода в конечном продукте $0,12-0,25\%$. Уменьшить содержание кислорода до $0,1\%$ можно, используя в качестве восстановителя литий или сплав $Ca-Li$. Еще более чистый металл получается, если брать шихту из YF_3 , MgF_2 , LiF и восстановитель — литий. Смесь фторидов после обработки фтористым водородом восстанавливают при 1000° , в результате получается сплав $Y-Mg$ и шлак из LiF . После отгонки магния содержание кислорода в иттрии $0,05-0,15\%$. Рекомендуется также рафинировать сплавы $Y-Mg$, экстрагируя расплавленными солями кислородсодержащие примеси. С этой целью сплав $Y-Mg$ расплавляют и перемешивают со смесью YF_3 и $CaCl_2$ в атмосфере инертного газа при 950° . Содержание кислорода в конечном продукте $0,05\%$ [148, стр. 136—148].

Для получения мишметалла предложено смесь фторидов $P3Э$ восстанавливать кальцием в стальных бомбах с набойкой из CaF_2 . Для снижения температуры плавления мишметалла и повышения теплового эффекта реакции, а также для лучшего отделения шлака в шихту вводят различные добавки. Лучшая добавка — $FeCl_3$ ($0,23$ моля на моль $P3Э$). Образующийся $CaCl_2$ повышает текучесть CaF_2 , который выделяется в основном процессе восстановления



что приводит к хорошему отделению шлака. Процесс проходит быстро при $375-425^\circ$, выход $75-80\%$ [149].

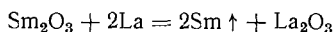
В настоящее время более распространено получение редкоземельных металлов методом металлотермии из хлоридов. Этим методом удается получить более чистый металл. Основной недостаток хлоридов — гигроскопичность — устраняется при нагревании в вакууме. Металл получается в виде губки, выход $77-86\%$ [146]. В качестве восстановителя чаще применяют Ca и Li . Кальцием восстанавливают в атмосфере аргона в индукционной печи. В печь загружают танталовые тигли с шихтой из безводного $LnCl_3$ и Ca , взятого с 10% -ным избыт-

ком по отношению к стехиометрии. Температура поддерживается в зависимости от получаемого металла. Лантан, например, восстанавливают при 525°. После окончания процесса шлак отделяют от металла обработкой водой. Металлы, содержащие 1—5% Са, рафинируют в вакууме при 1400°. Содержание кальция после этого снижается до 0,015% [150].

Для повышения теплового эффекта восстановления в шихту вводят иод, который при взаимодействии с кальцием образует CaI_2 , что сопровождается выделением 128,5 ккал/моль. В процессе восстановления образуется эвтектическая смесь $\text{CaCl}_2\text{-CaI}_2$, понижающая температуру плавления шлака. Восстановление начинается при 400° и заканчивается при 1400°. Металл получается в виде слитка и легко отделяется от шлака.

Относительно чистый иттрий получают, восстанавливая YCl_3 литием или натрием. Хлорид предварительно очищают вакуумной дистилляцией. Восстанавливают в инертной атмосфере в молибденовом или танталовом тигле при 800—850° натрием или при 850—900° литием. Избыточное количество восстановителя и образующегося NaCl или LiCl отгоняют в вакууме. Выход металла чистотой 99% при восстановлении натрием 85%, литием — 95—99% [148]. Отгонкой LiCl в вакууме при 1000° чистота иттрия повышается до 99,9% [151]. Еще более высокой чистоты получают металл, возгоняя в вакууме ($5 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст.) при 2000—2200°. Содержание примесей O_2 , N_2 , Fe , Ti , Ta понижается в несколько раз [151]. Метод возгонки металлов считается перспективным для очистки других редкоземельных металлов. Условия возгонки, скорость испарения и чистота получаемых возгонов приведены в табл. 44.

Восстановлением трихлоридов кальцием, натрием и литием можно получить все РЗЭ, за исключением Sm , Eu и Yb , весьма устойчивых в двухвалентном состоянии (при восстановлении их трихлоридов получают не металл, а дихлориды). Sm , Eu и Yb можно получить, восстанавливая их окислы лантаном, церием, цирконием и алюминием и одновременно дистиллируя получаемые металлы. Несмотря на близкие значения теплот образования окислов восстанавливаемых металлов и восстановителя, процесс осуществляется благодаря значительной разности в упругости паров получаемого металла и восстановителя. Самарий восстанавливают при 1400° в вакууме (10^{-4} мм рт.ст.):



Металл получается в виде корки, образующейся на поверхности танталового конденсатора. Чистый самарий получается только при восстановлении лантаном. Церий и алюминий загрязняют его. Этим же методом получены при 1350° Yb и при 900° чистейший Eu [147].

Электролитическое получение редкоземельных металлов. *Разложение амальгам.* Амальгамы получают электролизом растворов безводных хлоридов РЗЭ в органических растворителях (чаще всего в абсолютном спирте) на ртутном катоде. Электролиз хлоридов Ce , La , Nd и Sm рекомендуется проводить при катодной плотности тока 0,05 А/см², напряжении 35—70 В, temper-

Условия возгонки, скорость испарения и чистота возгонов РЗЭ, иттрия и скандия [151]

Металл	Температура, °С		Скорость возгонки, г/см ² ·ч	Содержание примесей в возгоне, г/г						
	возгонки	конденсации		*С	N	O	Ta	Ca	Fe	Si
Eu	1000	500—600	750	—	—	—	He обн.	—	Следы	Следы
Sm	1000	700—800	250	90	He обн.	—	То же	100	50	100
Yb	1000	500—600	600	7,5	То же	—	То же	200	50	100
Tu	1500	800—900	5000	30	40	—	500	200	50	100
Dy	1700	1000—1100	700	60	20	—	500	100	10	100
Ho	1700	1000—1100	400	60	20	—	500	100	100	100
Er	1700	1000—1100	175	80	60	—	500	100	50	100
Tb	1700	1000—1100	10	50	50	—	He обн.	Следы	—	Следы
Gd	1900	1100—1200	70	50	50	—	500	50	50	100
Lu	2200	1300—1400	60	—	—	—	500	50	50	100
Nd	2200	700—800	150	60	80	100	500	50	100	100
Pr	2200	700—800	35	60	70	150	50	50	50	100
Y	2000	1200—1300	35	20	20	150	500	10	150	50
Sc	2000	1200—1300	1500	100	100	1100	500	Следы	Следы	Следы

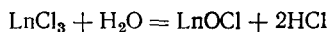
туре 70°. Получаемая таким путем амальгама содержит 1—3% редкоземельных металлов. Более высокого содержания металлов в амальгаме можно достичь обменным разложением 2—3%-ной амальгамы натрия со спиртовым раствором соответствующих хлоридов РЗЭ.

Из амальгамы редкоземельные металлы выделяют в две стадии. На первой стадии при 235° отгоняется часть Hg, и содержание РЗЭ повышается до 15%. Окончательное разложение достигается дистилляцией ртути в стальной аппаратуре при 1000°. Легкоплавкие редкоземельные металлы получают в виде слитков, тугоплавкие — в виде губки. Материалами для лодочек и тиглей служат Ta, ВeO и MgO.

Электролиз расплавов солей. Важнейшее промышленное значение, особенно для получения легкоплавких РЗЭ и мишметалла, приобрел электролиз расплавленных солей. Металлы цериевой подгруппы, а также Eu и Yb, имеющие температуру плавления ниже 1000°, могут быть получены в компактном виде электролизом расплава их хлоридов [152]. Промышленное значение электролиз расплава солей приобрел применительно к получению мишметалла, лантана, сплава неодим-празеодим. Остальные РЗЭ в промышленности обычно получают методами металлотермии. В промышленных масштабах проводят главным образом периодический процесс электролиза.

Большинство ванн для получения мишметалла состоит из стального сосуда без футеровки или футерованного углем, графитом, огнеупорным материалом. Сам сосуд (железный или угольный блок, либо чугунный тигель) служит катодом. В качестве анода чаще всего применяют угольные или графитовые стержни. Кроме чугуна в качестве материалов для тиглей-электролизеров испытывали и другие материалы, в частности графит, выложенный внутри молибденовой жестью, при использовании W-анода. Имеются и другие варианты катодов и анодов, однако наиболее просты в эксплуатации и экономичны чугунные тигли [153].

Электролиз хлоридов РЗЭ обычно ведут в присутствии хлоридов Li, Na, K, Ca, Ba. Добавки снижают температуру плавления солей и предотвращают образование оксихлоридов РЗЭ, которое особенно интенсивно происходит при расплавлении электролита в присутствии следов влаги:



Оксихлориды не растворяются в электролите и препятствуют образованию слитков металлов, вызывают появление металлического тумана, снижая извлечение металла с 80—90 до 70%. Вводимые добавки должны иметь более высокое напряжение разложения, чем хлориды РЗЭ, во избежание загрязнения ими получаемых металлов (табл. 45).

Электролиз проводят при 800—900°. Получаемый мишметалл содержит ~99% РЗЭ [153]. Выход по току 50% при среднем извлечении 90% [152]. В процессе электролиза выделяется много хлора, в связи с чем необходимо создать хорошую вытяжную вентиляционную систему. Мишметалл можно получать и из фторидов. В этом случае для уменьшения анодного эффекта вводят добавку окислов РЗЭ (до 5%).

Напряжение разложения E_0 хлоридов некоторых редкоземельных и других элементов [152]

Соединение	t , °C	E_0 , В	Соединение	t , °C	E_0 , В
CeCl ₃	738	2,1	LiCl	650	3,58
LaCl ₃	783	1,66	NaCl	877	3,35
NdCl ₃	800	1,55	KCl	768	3,41
PrCl ₃	737	1,45	BaCl ₂	700	3,62

Электролиз проводят при 800—850°, добавляя BaF₂ и LiF. Материал тигля, анода и катода — графит. Выход по току 75%. Катодная плотность тока 7 А/см², анодная 3 А/см² [152]. Электролизом расплавов хлоридов и фторидов можно также получать и индивидуальные РЗЭ цериевой подгруппы. Неодим получают при 1000°, катодной плотности 4,7 А/см² в электролизере с графитовым катодом; ванна состоит из 60% NdCl₃, 35% KCl и 5% CaF₂; выход по току 12—15% [152]. Празеодим получают при 800—850°, катодной плотности 4 А/см², ванна состоит из 55% PrCl₃, 27% NaCl и 8% KCl [154]. Оптимальные условия получения лантана: температура 850°, катодная плотность тока 3 А/см², ванна — 50% LaCl₃ и 50% (3CaCl₂ + 2BaCl₂) [155]. Состав технических редкоземельных металлов, выпускаемых промышленностью, приведен в табл. 46.

Таблица 46

Состав технических редкоземельных металлов [153]

Технические металлы	Содержание, %				
	Ce	Nd	Pr	Sm	La и др. РЗЭ
Лантан	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	99,9
Неодим-празеодим	1	78	15	2	4
Церий	97	0,9	0,5	0,1	1,5
Мишметалл (из монацита)	52	18	5	1	24
Мишметалл, обогащенный La	47	19	6	1	27

При получении металлов высокой чистоты применяют катоды из вольфрама и молибдена. Для этих же целей предложено использовать катод из титана особой конструкции [156]. Для получения индивидуальных РЗЭ, как и для получения мишметалла, можно использовать фториды. В этом случае выход по току увеличивается примерно вдвое. Электролиз проводят при 830° и катодной плотности тока 4,3—8,0 А/см² из ванны, содержащей 76,5% LpF₃, 13,5% BaF₂, 10% LiF, 5% Lp₂O₃ [157]. Получение электролитическим методом редкоземельных металлов иттриевой подгруппы, имеющих высокие температуры плавления, за исключением более низкоплавкого иттрия, связано с

большими экспериментальными трудностями. В процессе электролиза улетучивается значительная часть электролита, сложно подобрать материал аппаратуры. Опробовано получение Gd, Dy и Y [158]. Детально исследовали получение гадолиния. Процесс проводили при 1370°, анодной плотности тока 31,4 А/см² в графитовом тигле с графитовым анодом и вольфрамовым катодом. Электролитом служила смесь фторидов гадолиния и лития. Выход по току был 53%. Недостаток процесса — повышенный расход электроэнергии.

Более удобным для получения редкоземельных металлов иттриевой подгруппы считается электролиз с жидким катодом. Рекомендуется применять кадмий и цинк. Электролизом на жидком кадмиевом катоде из хлоридов РЗЭ в смеси с NaCl и KCl получены сплавы Gd-Cd (6% Gd), Dy-Cd (7,5% Dy), Eu-Cd (3,75% Eu). Для получения иттрия в качестве катода использовали сплав Mg-Cd (25—30% Cd). Электролизом получен сплав с 24% Y. Очистку от кадмия и Mg производили вакуумной дистилляцией. Аналогичным путем были получены сплавы Pt и Sm, однако полностью отделить Mg от Sm не удается и при вакуумной дистилляции [152]. Применение цинка в качестве материала жидкого катода дает возможность получить сплавы с 10% Y и Sm и 13% Gd. Электролиз при 800° и плотности тока 2 А/см² дает возможность получить 95%-ный выход по току для Y и Gd и 65%-ный для Sm с извлечением указанных элементов на 90—95%. Из полученных сплавов цинк отгоняют вакуумной дистилляцией (10 мм рт. ст.) при 900°. Предусматривается улавливание Zn на 98% с возвращением его в процесс. Получаемые таким способом металлы в виде высокорреакционной губки хранят под слоем парафина [152].

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Серебрянников. Химия редкоземельных элементов, т. 1. Изд. Томского ун-та, 1959.
2. Р. М. Мандл, Г. Г. Мандл. Успехи химии и технологии редкоземельных элементов. Под ред. Л. Айринга. Металлургия, 1970, с. 412—483.
3. Engineering and Mining Journal, **173**, № 3, 196, 198, 220 (1972).
4. Редкоземельные элементы. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плюшева. ИЛ, 1957, с. 5—19.
5. Chem. and Engng. News, **39**, № 50, 75 (1961).
6. Angew. Chemie, **73**, № 9, 143 (1961).
7. Д. Н. Трифонов. Проблемы редких земель. Атомиздат, 1962.
8. Продукция редкометаллической промышленности. Цветметинформация, 1968.
9. Применение редкоземельных металлов иттриевой подгруппы, иттрия и самария в технике. Обзор литературы. ГОСИНТИ, 1964.
10. В. Б. Варгин, Н. А. Осадчая. Стекло и керамика, № 2, 22 (1960).
11. С. А. Натрел. Glass Ind., **41**, № 2, 82 (1960).
12. Б. И. Коган. Экономические очерки по редким землям. Изд-во АН СССР, 1961.
13. E. M a s c h e l b u r g. Chem. Rundschau, **13**, № 18, 471 (1960).
14. Итоги науки и техники. Металлургия цветных и редких металлов, 1970.
15. Technische News Bull., **45**, № 5, 80 (1961).
16. Атомная энергия, **15**, № 1, 84 (1963).
17. В. Ф. Терехова, И. В. Буров. Физико-химические свойства и применение редкоземельных металлов. ГОСИНТИ, 1962.

18. Mining J. **268**, № 6856, 32 (1967).
19. Bertraut, F. Forrat, P. Fang. C. r. Acad. Sci., **256**, № 9, 1958 (1963).
20. Mining Ann. Rev., **87** (1968).
21. Р. А. Минтерн. Новые исследования редкоземельных металлов. Сб. переводов под ред. Е. М. Савицкого. «Мир», 1964, с. 212—220.
22. Б. И. Коган, А. С. Костыгов. Редкие элементы. Сырье и экономика. Вып. 2, 1970, с. 3—39.
23. H. Lehmann, K. H. Müller. Ber. Dtsch. Keram. Ges., **38**, № 7, 287 (1961).
24. G. Schwab, F. Bohla. Naturwissenschaften, **50**, № 17, 567 (1963).
25. Rieke Foster F., Allison Rinde. J. Chem. Phys., **37**, 12, 3011 (1962).
26. Minerals Yearbook 1969. U. S. Dep. of the interior. Bureau. of Mines. Wash., 1971, p. 951.
27. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. 1. Под ред. К. А. Власова. «Наука», 1964, 193—283.
28. В. В. Серебрянников. Химия редкоземельных элементов, т. 2. Изд. Томского ун-та, 1961.
29. Н. Ф. Олофинский. Электрические методы обогащения. Металлургиздат, 1953.
30. К. А. Гемпел. Справочник по редким металлам. «Мир», 1965.
31. Дж. В. Казеу. Английский патент 812622, 17.08.59.
32. Японский патент 10111, 28.07.60. РЖХим, 74К1, 1963.
33. Г. Е. Каплан, Т. А. Успенская, Ю. И. Зарембо, И. В. Чирков. Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технология. Атомиздат, 1960.
34. А. Н. Зеликман. Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана. Metallurgizdat, 1960.
35. К. Дж. Брилл. Сб. статей «Успехи химии и технологии редкоземельных элементов». Под ред. Л. Айринга. «Металлургия». 1970, с. 39—73.
36. Сиокава Дзиро. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., **65**, № 4, 524, A37 (1962). РЖХим, 583, 1963.
37. N. P. Kestor, J. Johnson. Английский патент 871107, 21.06.61
38. Г. Е. Каплан и др. Тр. I Женевской конференции, т. 8 Metallurgizdat, 1958, с. 233.
39. S. K. Tobias. J. Appl. Chem., **13**, № 4, 1891 (1963).
40. А. Одсли, Р. Линд, П. Ингенд. Извлечение и очистка редких металлов. Сб. переводных статей под ред. О. П. Колчина. Атомиздат, 1960, с. 428.
41. Chem. and Engng. News., **36**, № 16, 61 (1958).
42. Г. А. Меерсон, Г. Е. Каплан, Г. А. Успенская. Атомная энергия, т. III, № 9, 259 (1957).
43. P. R. Rajagopalan. Indian Mining Journal, **5**, № 4, 11 (1957).
44. Н. Е. Креймерс, D. W. Ньюшанп, F. C. Каутцкы. Патент США 2900231, 18.08.59.
45. Ch. J. Baroch, M. Snutz, E. H. Olson. Mining Engng., **11**, № 3, 315 (1959)
46. Успехи химии и технологии редкоземельных элементов. Под ред. А. Айринга. Металлургия. М., 1970, с. 15—19.
47. W. Brugger. E. Gteinacher. J. Metals, **19**, № 12, 32 (1967).
48. A. W. Henderson. J. Metals, **16**, № 2, 155 (1964).
49. С. И. Вольфович. Успехи химии, XXV, № 11, 1309 (1956).
50. В. Мазгай. Химия и химическая технология, № 4, 20 (1958).
51. W. Mazgai, J. Milianowicz. Maguar. Kem. Lapja, **16**, № 11, 503 (1961).
52. В. Мазгай. Методы разделения редкоземельных элементов. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева. ИЛ, 1961, с. 178—184.
53. Д. И. Менделеев. Lieb. Ann. **168**, 45 (1873).
54. Г. Брунихсхольц, Р. Каэн. Методы разделения редкоземельных металлов. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева, ИЛ, 1961, с. 316—323.

55. Д. Ж. Марш. Редкоземельные металлы. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева. ИЛ, 1957, с. 145—147.
56. M. Hubert, V. Britton. Hydrogen Ions. Their Determination and Importance in Pure and Industrial Chemistry, v. 2, 1956.
57. Д. И. Рябчиков, Е. А. Терентьева. Успехи химии, 16, № 4, 461 (1947).
58. Д. И. Рябчиков, Е. А. Терентьева. Успехи химии, 24, № 3, 200 (1955).
59. А. М. Рябинин, Ю. А. Козьмин. Авт. свид. СССР, кл. С22в, 40а 46/50, № 152987, опубл. 18.05.1963.
60. Р. В. Котляров, Г. П. Кожемяко. Редкоземельные элементы. Сб. статей под ред. Д. И. Рябчикова. АН СССР, 1959, с. 55—61.
61. Г. П. Кожемяко, Р. В. Котляров. Там же, с. 68—77.
62. Т. Миллер. Редкоземельные элементы. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева. ИЛ, 1957, с. 77—85.
63. Н. С. Вагина. ЖНХ, 2, № 7, 1552 (1957).
64. Б. Уивер. Редкоземельные металлы. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева. ИЛ, 1957, с. 139—143.
65. Д. И. Рябчиков, М. М. Сенявин, Ю. С. Скляренко. Тр. II Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Доклады советских ученых, 4,75 1959.
66. W. Fischer, J. Müller, K. E. Nießapp. Z. anorg. allg. Chem., 282, 63 (1955).
67. Австрийский патент 216475, 25.07.61.
68. З. Ф. Андреева, П. Н. Паткин. Редкоземельные элементы. Сб. статей под ред. Д. И. Рябчикова. АН СССР, 1959, с. 76—79.
69. К. Б. Яцмирский, Н. А. Костромина, З. А. Шека, Н. К. Давыденко, Е. Е. Крисс, В. И. Ермоленко. Химия комплексных соединений. «Наукова Думка», Киев, 1966, с. 35.
70. А. Н. Зеликман, З. М. Лапина. Изв. вузов. Цветная металлургия, № 1, 115 (1962).
71. И. Н. Заозерский, З. Ф. Андреева. Химическая наука и промышленность, 1, № 5, 512 (1956).
72. И. Н. Заозерский, З. Ф. Андреева. Редкоземельные элементы. Сб. статей под ред. Д. И. Рябчикова. АН СССР, 1959, с. 48—54. Chem. Process., 14, № 11, 16 (1968).
74. Д. И. Рябчиков, В. Я. Волкова. ДАН СССР 55, 501 (1947).
75. Д. И. Рябчиков, Е. А. Терентьева. Успехи химии, 29, № 10, 1285 (1960).
76. N. E. Torrr. J. Less. Common Metals, 7, № 6, 111 (1964).
77. Р. Виккерри. Редкоземельные металлы. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева, ИЛ, 1957, с. 21—31.
78. M. F. Waggett, N. E. Torrr. J. Appl. Chem., 13, № 1, 7 (1963).
79. M. F. Waggett, D. Aweasey, N. E. Torrr. J. Inorg. und Nucl. Chem., 25, № 10, 1273 (1963).
80. Е. Онстотт. Редкоземельные металлы. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева, ИЛ, 1957, с. 291—297.
81. С. И. Скляренко, И. Э. Краузе, В. А. Морозова. Тр. Гиредмета, т. 1, Металлургиздат, 1959, с. 110—119.
82. Chem. und Engng. News, 39, № 15, 18 (1961).
83. Ф. Спеддинг, А. Даан. Редкоземельные металлы. «Металлургия», 1965, с. 208.
84. Д. Ж. Ашар. Методы разделения редкоземельных металлов. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева. ИЛ, 1961, с. 357—358.
85. Е. Н. Гапон, Г. Б. Гапон. Хроматографический метод разделения ионов, Сб. статей под ред. Е. Н. Гапон. ИЛ, 1949, с. 9—43.
86. С. Мейер, Е. Фрейлинг. Редкоземельные металлы. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева. ИЛ, 1957, с. 171—175.
87. Д. И. Рябчиков. Химическая наука и промышленность, 1, № 5, 554—560 (1956).

88. Ф. Спеддинг, Дж. Поуэлл. Редкоземельные металлы. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева. ИЛ, 1957, с. 202—215.
89. Ф. Спеддинг, Дж. Поуэлл. Там же, стр. 179—188.
90. М. М. Сенявин. Редкоземельные элементы. Сб. под ред. Д. И. Рябчикова. «Наука», 1963, с. 254—262.
91. Р. Джеймс, В. Брайен. Редкоземельные металлы. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева. ИЛ, 1957, с. 222—227.
92. Д. И. Рябчиков, Е. А. Терентьева. Редкоземельные элементы. Сб. под ред. Д. И. Рябчикова. «Наука», 1963, с. 134—140.
93. Дж. Е. Пауэлл. Разделение ионообменным способом. Успехи химии и технологии РЗЭ. Сб. статей под ред. Л. Айринга. «Металлургия», 1970, с. 78—105.
94. Л. И. Мартыненко. Редкоземельные элементы. Сб. под ред. Д. И. Рябчикова. АН СССР, 1959, с. 112—120.
95. Основы металлургии, т. IV. Редкие металлы. Под ред. Н. С. Грайвера, Н. П. Сажина, И. А. Стригина. «Металлургия», 1967, с. 458—467.
96. Ф. Спеддинг, Дж. Поуэлл, Е. Уилрайт. Редкоземельные элементы. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева. ИЛ, 1957, с. 176—178.
97. Дж. Марш. Методы разделения редкоземельных металлов. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева. ИЛ, 1961, с. 204—210.
98. Н. А. Костромин. Химия растворов РЗЭ. Сб. под ред. К. Б. Яцимирского. АН УССР, 1962, с. 136—147.
99. Ф. Спеддинг, Дж. Поуэлл, Е. Уилрайт. Редкоземельные элементы. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева. ИЛ, 1957, с. 216—221.
100. Шварценбах, Р. Гут, Г. Андерэгг. Методы разделения редкоземельных металлов. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева. ИЛ, 1961, с. 101—118.
101. С. М. Чернобров. Применение ионообменной хроматографии в технологии редких металлов, 1961.
102. З. Ф. Андреева, Т. В. Лищенко, Н. В. Бредельфельд, О. И. Рождественская. Редкоземельные элементы. Сб. под ред. Д. И. Рябчикова. АН СССР, 1959, с. 100—107.
103. Ф. Спеддинг, Дж. Поуэлл. Патент США 2956858, 18.10.60.
104. Е. П. Чернева, Н. Н. Туницкий, В. В. Некрасов. Редкоземельные элементы. Сб. под ред. Д. И. Рябчикова. АН СССР, 1959, с. 129—137.
105. В. И. Горшков, Л. И. Мартыненко, В. А. Чумаков. ХПХ, 37, 6, 1183 (1964).
106. Г. Андерэгг. Методы разделения редкоземельных металлов. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева. ИЛ, с. 204—210.
107. И. Н. Плаксин, С. А. Тэттару. Гидрометаллургия с применением ионитов. «Металлургия», 1964.
108. W. Nodak, G. Oertel. Z. anorg. und allg. Chem., 318, № 3—4, 122 (1962).
109. З. Ф. Андреева, А. С. Костыгов. Редкоземельные элементы. Сб. под ред. Д. И. Рябчикова. АН СССР, 1959, с. 108.
110. Дж. Ашар. Редкие элементы. Сб. рефератов, переводов и аннотаций. Гиредмет, 1962.
111. Дж. Бочинский, М. Сматц, Ф. Спеддинг. Методы разделения редкоземельных металлов. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева. ИЛ, 1961, с. 305—315.
112. Г. В. Корпусов, Ю. С. Крылов, Е. П. Жиров. Редкоземельные элементы. Сб. под ред. Д. И. Рябчикова. «Наука», 1963, с. 211—223.
113. Г. В. Корпусов, Е. Н. Патрушева. Там же, стр. 195—210.
114. А. В. Николаев, А. И. Рябинин. ДАН СССР, 181, № 5, 1146 (1968).
115. Д. Пеппард, Д. Дрисколл, Р. Сиронен, С. Маккарти. Методы разделения редкоземельных металлов. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева. ИЛ, 1961, с. 279—286.

116. З. А. Шека, Е. Е. Крисс, Э. И. Сенявская. Редкоземельные элементы. Сб. под ред. Д. И. Рябчикова. «Наука», 1963, с. 240—245.
117. Е. Б. Михлин, Г. В. Корпусов, ЖНХ, 12, № 6, 1633 (1967)
118. А. В. Николаев, А. И. Рябинин. ДАН СССР, 175, № 3, 610 (1967).
119. А. В. Николаев. ДАН СССР, 157, № 5, 1156 (1954).
120. Г. В. Корпусов, И. В. Ескевич, Е. П. Жиров. Экстракция Вып. 1, Атомиздат, 1962, с. 125—141.
121. Г. В. Корпусов, В. И. Левин, Н. Е. Брежнева, Н. П. Прохоров, И. В. Ескевич, П. М. Серденко. ЖНХ, 7, № 9, 2254 (1962).
122. Г. Е. Каплан, С. Д. Монсеев, В. М. Гаврилин, Г. И. Семенов, В. П. Ворожилин. Экстракция. Вып. 2. Атомиздат, 1962, с. 154—159.
123. G. Werner, J. Pritzkow, O. Wildner, H. Holzappel. J. Less. Common Metals, 10, № 5, 323 (1966)
124. Г. К. Еремин. Химическая технология редкоземельного сырья. «Наука», 1966, с. 80—84.
125. Е. Б. Михлин, Г. В. Корпусов, ЖНХ, 10, № 12, 2787 (1965)
126. Е. Б. Михлин, Г. В. Корпусов. ЖНХ, 11, № 9, 2108 (1966).
127. И. Н. Попков, И. Н. Целик, Т. А. Пентковская, И. Д. Сох-Укр. хим. журнал, 34, № 10, 1066 (1968).
128. И. Н. Попков, И. Н. Целик, Л. П. Черник, Т. А. Пентковская, Т. И. Бурова. ДАН СССР, 173, № 6, 1351 (1967).
129. Г. В. Корпусов, Г. В. Цыганков, Е. Г. Горячева. Цветные металлы, № 7, 63 (1964).
130. Дж. Фриман. Методы разделения редкоземельных металлов. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Площева. ИЛ, 1961, с. 324—325.
131. А. П. Михайличенко, Р. М. Пименова. Радиохимия, 11, № 1, 8 (1969).
132. А. П. Михайличенко, Р. М. Пименова. ЖНХ, 14, № 6, 1611 (1969).
133. Д. Пеппард, Ж. Мейсон, Дж. Мейер, В. Дрисколл. Методы разделения редкоземельных металлов. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Площева. ИЛ, 1961, с. 287—296.
134. А. П. Михайличенко, Р. М. Пименова, Р. В. Котляров. ЖПХ № 6, 1262 (1969).
135. Р. Мур, Л. Брей, Ф. Робертс. Химия экстракции металлов органическими растворителями. Атомиздат, 1969, с. 276—291.
136. S. G. K. Naig, M. Smutz. J. Inorg. and Nucl. Chem., 29, № 7, 1787 (1967).
137. Цубота Хироюки, Ватари Кадзуро. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 87, № 10, 110b A 62 (1966). РЖХ. 13Г50 (1967).
138. И. Н. Плаксин, Н. А. Суворовская, Ю. С. Кузнецов. Ионно-обменные и экстракционные методы в химико-обогажительных процессах. «Наука», 1965, с. 51—53.
139. D. T. Perrard, G. M. Mason. Пат. США, кл. 23—23, № 3110556, опубл. 12.11.63. РЖХим, 14П, 1965.
140. Р. А. Аликперов, С. С. Гейбатова. ДАН СССР, 178, № 2, 349 (1968).
141. Г. В. Корпусов, Р. Д. Корпусова, Г. Л. Вакс, Е. Н. Патрушева. ЖНХ, 14, № 7, 1912 (1969).
142. Д. Е. Блок, Т. Т. Кемпбелл. Редкоземельные металлы. Сб. статей. Составители Ф. Спеддинг, А. Даан. «Металлургия», 1965, с. 111—123.
143. О. Н. Карлсон, Д. А. Шмидт. Там же, с. 97—110.
144. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Таблицы некоторых термодинамических свойств. Изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1961.
145. The Chemistry und Metallurgy of Miscellaneous Materials Thermodynamics 1950.
146. J. L. Moriarty. J. Metals, 20, № 11, 41 (1968).

147. А. Даан. Редкоземельные металлы. Сб. статей. Составители Ф. Спеддинг, А. Даан. «Металлургия», 1965, с. 125—135.
148. О. Н. Карлсон, Ф. А. Шмидт. Там же, с. 136—148.
149. T. N. Rangapathap, A. J. Singh, K. M. Abubacher. Trans. Indian Inst. Metals, **20**, 41 (1941). РЖМ. 10Г190 (1968).
150. Т. Э. Кремерс. Metallургия редкоземельных металлов. Сб. переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева. ИЛ, 1962, с. 7—34.
151. В. А. Пазухин, А. Я. Фишер. Разделение и рафинирование металлов в вакууме. «Металлургия», 1969, с. 140—143.
152. Г. Е. Каплан, Г. Ф. Силина, Ю. И. Остроушко. Электролиз в металлургии редких металлов. Metallургияздат, 1963.
153. H. Folisch. Metall, **24**, № 7, 755 (1970).
154. F. Mathes. «Metallurgie selt. Metalle und Spurenmetalle. Kollog.; Freiberg, 1964». Leipzig, 1964, РЖМет, 3Г131, 1966.
155. Ли Ман Хюн, Пак Джон Сил. Тесэн гакудзюцу цухо. Chosen gakujutsu tsuho Korean Sci. Inform., **5**, № 4, 164 (1968), РЖМет, 6Г24, 1969
156. Н. И. Новиков, М. А. Ларюшин, Н. Н. Котин, В. М. Иоффе, В. М. Буров. Авт. свид. СССР, кл. 40 с 3/02, 40а, 59/60 (С22d, С22, С 22b), № 210386, заявл. 15.12.66, опубл. 16.04.68. РЖМет, 11Г125П, 1968.
157. T. A. Henrie, E. Morrice. J. Metals, **18**, № 11, 1707 (1966).

Из элементов главной подгруппы IV группы только германий редкий элемент. Он занимает промежуточное положение между металлами и неметаллами, что определяет своеобразие его химических свойств. Его электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$. Как и для соседних элементов подгруппы галлия, для элементов подгруппы германия характерна валентность IV и II; устойчивость соединений, отвечающих валентности II, при переходе от германия к свинцу увеличивается. В 1870 г. Д. И. Менделеев предсказал существование аналога кремния — экасилиция — и описал его свойства. Менделеев предполагал, что этот элемент может быть найден в минералах титана и циркония. В 1885 г. на одном из рудников Саксонии был найден новый минерал, названный аргиродитом. В следующем году К. Винклеру удалось выделить из этого минерала неизвестный элемент, который он принял за аналог сурьмы. Однако когда было опубликовано сообщение об этом открытии, Менделеев и одновременно с ним В. Рихтер и Л. Мейер сообщили Винклеру, что открытый им элемент является в действительности экасилицием, что впоследствии подтвердилось исследованиями самого Винклера. Винклер просил Менделеева дать согласие назвать вновь открытый элемент «германием» (в честь родины Винклера), на что Менделеев прислал положительный ответ.

Систематические исследования химии германия начались лишь в двадцатых годах после открытия германиевых месторождений в Африке. Особенно же размах исследования в этом направлении приобрели начиная с пятидесятых годов, когда германий получил важнейшее применение в качестве полупроводникового материала.

ХИМИЯ ГЕРМАНИЯ

Физические и химические свойства. Германий — серебристо-белое вещество, напоминающее по виду оловянно-свинцовый сплав. Природный элемент состоит из пяти стабильных изотопов: ^{74}Ge (36,74%), ^{72}Ge (27,37%), ^{70}Ge (20,55%), ^{76}Ge (7,67%), ^{73}Ge (7,61%). Его физические константы:

Порядковый номер	32
Атомная масса	72,59
Потенциал ионизации, В	7,85
Температура плавления, °С	937,2
Температура кипения, °С	2847
Теплота плавления, ккал/моль	8,85

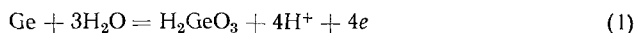
Удельная теплоемкость, кал/г	0,073
Плотность, г/см ³	5,32
Параметр решетки, Å	0,565843
Атомный радиус, Å	1,39
Ионный радиус, Å:	
Ge ⁴⁻	2,72
Ge ⁴⁺	0,44
Ge ²⁺	0,65
Ковалентный тетраэдрический радиус, Å	1,22
Электросопротивление, Ом·см	60
Ширина запрещенной зоны, эВ	0,69
Подвижность электронов, см ² /В·с	3900
Подвижность дырок, см ² /В·с	1900

Германий обладает полупроводниковыми свойствами. Электросопротивление и подвижность носителей тока приведены для чистого монокристаллического германия, обладающего только собственной проводимостью. Кристаллизуется он в кубической решетке типа алмаза. Очень хрупок, при комнатной температуре легко превращается в порошок. Твердость по шкале Мооса ~6—6,5. Методом микротвердости было найдено значение 385 кг/мм². Такая высокая твердость в сочетании с хрупкостью делает невозможной механическую обработку германия. С повышением температуры его твердость падает; выше 650° чистый германий становится пластичным. При высоком давлении получены еще три модификации германия, отличающиеся большей плотностью и электропроводностью. При плавлении он, подобно галлию и висмуту, уменьшается в объеме (~5,6%). В парах масс-спектрографически обнаружены, помимо отдельных атомов, агрегаты, содержащие до восьми атомов.

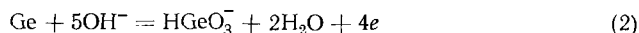
При комнатной температуре германий не окисляется на воздухе, выше 700° начинается окисление. Выше температуры плавления испаряется и сгорает, образуя белую двуокись. Если нагревать порошкообразный германий в токе азота или аргона, содержащего менее 1% кислорода, то при 800—850° он интенсивно возгоняется; сублимат — окись GeO с примесью азотистых соединений [4]. Вода совершенно не действует на германий. Он вполне устойчив по отношению к соляной и разбавленной серной кислотам. Концентрированная серная, а также плавиковая кислоты взаимодействуют с германием при нагревании. Азотная кислота окисляет его с поверхности. Растворяется в царской водке, в солянокислых растворах FeCl₃, в щелочных или аммиачных растворах H₂O₂. Под действием 10%-ного раствора NaOH тускнеет, тогда как концентрированные растворы щелочей на него не действуют. Расплавленные щелочи, напротив, быстро его растворяют [1, 2].

Германий при нагревании легко соединяется с галогенами и серой. Водород и азот на него не действуют. В атмосфере аммиака при 600—700° образует нитрид. С углеродом и кварцем не взаимодействует, поэтому кварц и графит — наиболее часто применяемые материалы тиглей для плавки германия. Сплавляется почти со всеми металлами, с большинством из них дает довольно легкоплавкие эвтектики.

Устойчивая валентность германия + 4. Нормальный потенциал германия относительно его кислого раствора

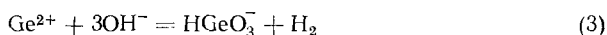


равен $-0,13\text{В}$, а относительно щелочного раствора $-1,0\text{В}$:



Такие металлы, как цинк и железо, цементируют германий из растворов.

Существуют соединения, где валентность германия +2. В кислых растворах они устойчивы в отсутствие окислителей, в сильнощелочных растворах идет окисление по уравнению



Соединения с кислородом. О к и с л ы. Известны два окисла германия — двуокись GeO_2 и окись GeO . Теплоты их образования соответственно 132,6 и 61 ккал/моль. Двуокись существует в нескольких полиморфных модификациях (табл. 47). При гидролизе галогенидов

Таблица 47

Некоторые свойства различных модификаций GeO_2

Свойства	Модификации					
	тетрагональная типа TiO_2	гексагональная (α)	халцедоновидная	стекловидная	тетрагональная типа кристобалита	кубическая
Плотность при 25°, г/см ³	6,277	4,280		3,667		
Показатели преломления:						
	n_p . . .	1,99	1,697	1,633	1,607	
	n_g . . .	2,07	1,735	1,653		
Параметры решетки, Å:						
	a	4,395	4,987	4,96	4,985	7,06
	c	2,860	5,652	5,65	7,070	
Температура плавления, °С	1086 ± 5	1116 ± 4 (?)				

германия или растворов германатов образуется в виде мелкокристаллического осадка гексагональная модификация GeO_2 с решеткой типа α -кварца. При 1020° она обратно превращается в другую гексагональную модификацию со структурой β -кварца. Низкотемпературная гексагональная модификация метастабильна. При продолжительном нагревании (особенно под давлением или в присутствии катализаторов — щелочных галогенидов) она постепенно превращается в стабильную тетрагональную модификацию типа рутила TiO_2 . В гидротермальных условиях гексагональная модификация превращается в тетрагональ-

ную при 185°. При 1049° тетрагональная модификация превращается в высокотемпературную гексагональную. Взаимоотношения этих модификаций представлены на схематической диаграмме состояния (рис. 39) [5].

При быстром охлаждении расплава двуокись германия, подобно кремнезему, образует стекло. В отличие от кварцевого оно легко растекловывается. Модификация двуокиси, подобная халцедону, была получена гидротермальным способом [6]. Кроме вышеуказанных, описаны еще две модификации двуокиси с кубической решеткой типа

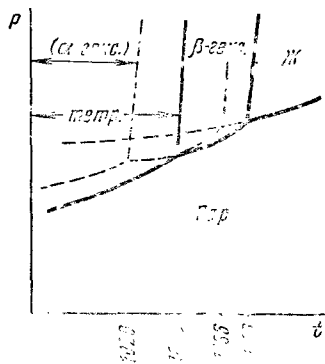


Рис. 39. Схематическая диаграмма состояния двуокиси германия [5]

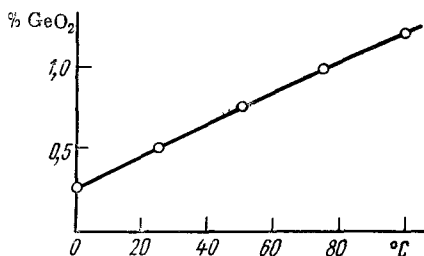


Рис. 40. Растворимость двуокиси германия в воде [9]

β-критобалита [7] и с тетрагональной решеткой типа α-критобалита [8].

Модификации GeO₂ сильно различаются по химическим свойствам. Гексагональная (так называемая растворимая) двуокись сравнительно хорошо растворяется в воде (4,53 г/л при 25°) (рис. 40), реагирует с плавиковой и соляной кислотами. При нагревании растворяется в 5 н. растворе NaOH. Растворимость тетрагональной («нерастворимой») двуокиси в воде 0,0045 г/л. С плавиковой и соляной кислотами она не реагирует; 5 н. раствор NaOH при нагревании растворяет ее очень медленно. Стекловидная двуокись по сравнению с гексагональной отличается несколько большей растворимостью, но скорость ее растворения в воде, а также в кислотах и щелочах примерно в 100 раз выше.

Осажденная из водных растворов двуокись содержит переменное количество воды (до 5%), которая обычно рассматривается как адсорбционная. Если вести гидролиз, смешивая реагенты, получают мелкодисперсные осадки двуокиси с насыпным весом (после высушивания) ~1,2 г/см³ (так называемая легкая двуокись). При гидролизе с добавлением реагентов в среду с готовыми центрами кристаллизации (суспензией двуокиси) получают более крупнодисперсные осадки с меньшим содержанием воды; их насыпной вес после высушивания ~2,1 г/см³ [10]. Часть воды в гидратированной двуокиси германия

[~3%] удерживается сравнительно прочно и удаляется выше 300°. Однако каких-либо определенных гидратов двуокиси до сих пор не установлено.

Несмотря на значительную растворимость GeO_2 в воде германий соосаждается при гидролизе кислых растворов с гидроокисями Fe и других тяжелых металлов вследствие образования соответствующих германатов. При нагревании вплоть до плавления двуокись практически не испаряется и не диссоциирует. При более высокой температуре наблюдается небольшое испарение с диссоциацией в парах до окиси.

Как с гексагональной, так и с тетрагональной модификацией двуокиси германий обладает ограниченной взаимной растворимостью в жидком состоянии.

Окись германия GeO в конденсированном состоянии метастабильна. Ее пары получают при нагревании смеси германия с двуокисью выше 800°, при нагревании германия в токе CO_2 при 800—900°, а также в качестве промежуточного продукта при восстановлении GeO_2 . Летучестью GeO (рис. 41) объясняется переход германия в возгоны в восстановительных металлургических процессах. Если конденсацию паров вести ниже 400°, то можно получить окись в виде

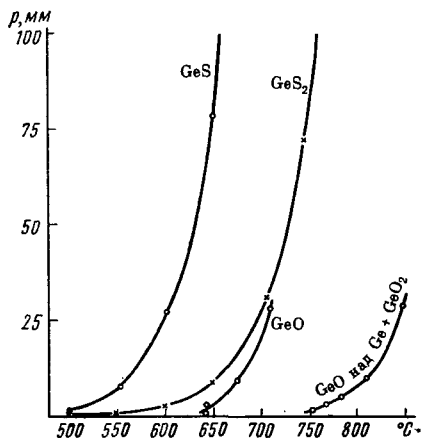
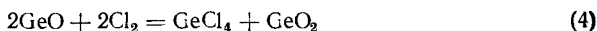


Рис. 41. Давление пара сульфидов и окиси германия

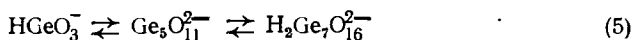
зеленовато-желтых моноклинных кристаллов [11] или стекла. Выше 450—500° окись чернеет, что связано с ее диспропорционированием [12].

Образование определенных гидратов GeO до сих пор не установлено. Из водных растворов солей германия (II) гидроокись осаждается, например, аммиаком при pH 8—9 [13]. В зависимости от условий осаждения она представляет собой белый или оранжевый, иногда темно-коричневый осадок. Белая модификация более реакционноспособна. При продолжительном перемешивании с водой или при прибавлении щелочи переходит в красную модификацию. Влажная окись германия чрезвычайно легко окисляется на воздухе. Ее можно обезводить, нагревая в инертной атмосфере; получается желто-коричневая аморфная окись.

Окись обладает слабыми основными свойствами. Хорошо реагирует с кислотами, в частности с галогеноводородными, и слабо — со щелочами. Образуются ли при этом германиты, до сих пор окончательно не установлено. Безводная окись при нагревании на воздухе начинает окисляться примерно с 400° [13]. С хлором начинает реагировать при 300—400° [14]:



Германиевые кислоты. GeO_2 — кислотный окисел. В его водных растворах, помимо молекул и коллоидных агрегатов двуокиси, присутствуют также молекулы и ионы метагерманиевой кислоты H_2GeO_3 и других германиевых кислот. Из-за этого растворы имеют слабокислую реакцию. Соотношение различных форм в растворе зависит от предыстории образца: при старении двуокиси способность коллоидообразования уменьшается. Метагерманиевая кислота слабая. Для первой константы ее диссоциации приводятся значения порядка $1 \div 3 \cdot 10^{-9}$ [15]. В растворах концентрацией $> 0,05$ н. и рН от 6,9 до 9,4 обнаруживаются полимеризованные ионы пентагерманиевой и гептагерманиевой кислот [16]:



С повышением концентрации германия равновесие сдвигается вправо. При $\text{pH} > 11$ обнаруживаются ионы $\text{Ge}(\text{OH})_6^{2-}$, при $\text{pH} < 7$ наряду с анионами германиевых кислот присутствуют и катионы германия [15], о чем свидетельствует сорбция германия на катионитах. В сильнокислой среде ($\text{pH} 0\text{--}2$) в растворах обнаруживаются многоядерные катионные комплексы типа $\text{Ge}[\text{Ge}(\text{OH})_n]_n^{(4+3n)+}$ (где $n = 1 \div 10$) [17].

Соли германиевых кислот (германаты). Германаты синтезируют как осаждением (или кристаллизацией) из водных растворов (при атмосферном и высоком давлении), так и сухим путем, спекая или сплавления GeO_2 с окислами или карбонатами металлов.

Все германаты можно разделить на две группы. В германатах первой группы координационное число (к. ч.) германия равно 4. Они близки соответствующим силикатам. Среди германатов этой группы имеются представители всех типов силикатных структур. Так, ортогерманаты — производные H_4GeO_4 , подобно ортосиликатам, образуют структуры с изолированными тетраэдрами GeO_4^- . Метагерманаты, как и метасиликаты, образуют цепочечные или кольцевые структуры из тетраэдров, связанных вершинами. В дигерманатах — производных $\text{H}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ — образуются сдвоенные тетраэдры. Получены германаты с ленточными, листовыми и каркасными структурами, аналогичными силикатам и алюмосиликатам [18, 19]. В то же время среди германатов встречаются структуры, отсутствующие среди силикатов. Так, ортогерманат циркония имеет структуру шеелита CaWO_4 .

В структуре германатов второй группы (здесь относятся соединения с большим, чем у метагерманатов, относительным содержанием GeO_2) у части атомов Ge к. ч. 6. Можно считать, что эта часть германия выполняет катионные функции. Такие германаты аналогичны по строению различным титаносиликатам [20].

Только германаты щелочных металлов растворимы в воде. Для всех щелочных металлов сухим путем получены метагерманаты Me_2GeO_3 и различные полигерманаты, например $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$, $\text{K}_2\text{Ge}_6\text{O}_{13}$ и т. п. Из раствора метагерманат натрия кристаллизуется в виде гидрата $\text{Na}_2\text{GeO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, который, по-видимому, имеет строение кислого ортогерманата $\text{Na}_2\text{H}_2\text{GeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При длительном нагре-

вании растворов метагерманатов, при гидролизе тетрагерманатов и других безводных полигерманатов выделяются кубические кристаллы кислых гептагерманатов $Me_3HGe_7O_{16} \cdot 4H_2O$ с цеолитными свойствами.

Растворимость GeO_2 в растворах $NaOH$ достигает максимума (~ 1 моль/л) при концентрации $NaOH \sim 7\%$. Если концентрация щелочи бóльшая, то растворимость резко падает. В растворах KOH растворимость GeO_2 равномерно возрастает [21], в растворе аммиака она достигает максимума при 1,2% [22]. Щелочные растворы GeO_2 из-за легкости гидролиза, особенно при малой щелочности, в той или иной степени имеют коллоидный характер [23]. В системе двуокись германия — окись кальция [24], как и в системах с окислами других щелочноземельных металлов, обнаруживается большое число различных германатов. Но при спекании окислов в первую очередь образуются мета- и ортогерманат кальция. Из водных растворов при добавлении, например, раствора соли кальция к раствору германата натрия выпадает геолообразный метагерманат $CaGeO_3 \cdot nH_2O$.

Из прочих Me^{2+} много германатов найдено у свинца. Для Fe (II), Ni (II), Mn (II), Cu (II) и т. п. известны только мета- и ортогерманаты.

При соосаждении германия с гидроокисью алюминия образуются гидратированные германаты $Al_6Ge_2O_{13} \cdot nH_2O$ и $Al_2Ge_2O_7 \cdot 3H_2O$ [1]. При обезвоживании они разрушаются, образуя оксиортогерманат Al_2GeO_5 , и только выше 1000° образуется дигерманат $Al_2Ge_2O_7$ [25]. Осаждением из водных растворов получены германаты железа Fe_2GeO_5 , $Fe_2Ge_2O_7$ и $Fe_2Ge_3O_9$ с различным числом молекул воды [1]. Безводная Fe_2O_3 с GeO_2 реагирует очень трудно. В соответствующей безводной системе обнаружены только два соединения — Fe_2GeO_5 и Fe_4GeO_8 [26].

Очень многочисленны разнообразные смешанные германаты. Среди них можно найти ортогерманаты, например $LiAlGeO_4$ и $CaMgGeO_4$, целую группу германиевых гранатов типа $Cd_3Cr_2[GeO_4]_3$, $Ca_2Ce_3 \cdot (GeO_4)_3Cl$ со структурой апатита, $LiCrGeO_4$ со структурой шпинели и т. д. Имеются метагерманаты, например $CaMgGe_2O_6$, со структурой диоксида. Синтезированы многочисленные каркасные алюмогерманаты и галлогерманаты: аналоги полевых шпатов — $Na(AlGe_3O_8)$ и $Ca(Ge_2Ge_2O_8)$, аналоги нефелина — $Na(AlGeO_4)$, аналоги натролита — $Na_2(Al_2Ge_3O_{10}) \cdot 2H_2O$ и т. п.

Германиевые соли кислородсодержащих кислот. Соли германия исследованы мало. Примером их служит сульфат $Ge(SO_4)_2$, который можно получить нагреванием $GeCl_4$ с SO_3 в автоклаве. Он легко гидролизуетеся водой, а при нагревании разлагается. При стоянии растворов GeO_2 в H_3PO_4 выпадает осадок кислого ортофосфата $Ge(HPO_3)_2 \cdot H_2O$. При нагревании до 700° он переходит в пирофосфат GeP_2O_7 , плохо растворимый в щелочах и нерастворимый в кислотах, выше 800° диссоциирующий до $Ge_3(PO_4)_4$ [27]. При взаимодействии GeO_2 с кислотами достаточной концентрации были получены $Ge(HPO_3)_2$ [28], арсенат $Ge(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ (переходящий при нагревании в $GeAs_2O_7$) [1] и другие соли. Исходя из $GeCl_4$ были получены перхлорат $Ge(ClO_4)_4$ и ацетат $Ge(CH_3CO_2)_4$.

Примеры солей Ge (II): фосфит GeHPO_3 и сложный фосфат $\text{Ge}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{GeHPO}_4$; они выделены при восстановлении кислых растворов германия гипофосфористой кислотой.

Халькогениды. Германий образует с серой, селеном и теллуром два ряда соединений: GeX и GeX_2 . Дихалькогениды, подобно GeO_2 , являются родоначальниками серии производных — тио-, селено- и теллуругерманатов.

Соединения с серой. GeS_2 и GeS получают осаждением из водных растворов и сухим путем (рис. 42).

Дисульфид GeS_2 получается, например, действием паров серы в токе H_2S или CO_2 на германий или его двуокись. Это белое чешуйчатое вещество (или игольчатые ромбические кристаллы) с перламутровым блеском, плотность 2,94, жирное на ощупь [2]. Сероводород осаждает германий в виде GeS_2 из сильноокислых ($\geq 0,1$ н.) растворов. Для количественного выделения германия рекомендуется осаждать на холоду из 5 н. сернокислого или 3 н. солянокислого раствора [16]. Полученный осаждением аморфный дисульфид — белый порошок, плохо смачивающийся водой.

В присутствии мышьяка, меди и других элементов группы сероводорода германий может осаждаться с их сульфидами и при более низкой кислотности в результате адсорбции, например сульфидом As (V), или образования соединений (например, CuGeS_3). Сульфид натрия осаждает германий из кислых растворов ($\text{pH} < 1$) в виде дисульфида, который в присутствии избытка Na_2S переходит в тиосоединения. Осаждение в виде сульфида используется в технологии и аналитической химии германия.

Дисульфид не растворяется в разбавленных минеральных кислотах, растворяется в щелочах (особенно в присутствии перекиси водорода), в растворах аммиака, сульфидов аммония, щелочных металлов. Вода при кипячении гидролизует GeS_2 . При нагревании на воздухе темнеет. Окисление его до GeO_2 начинается около 250° . Может быть возогнан в вакууме или инертной атмосфере (см. рис. 41). При 700° начинается его диссоциация в парах с образованием моносульфида и паров серы. При затвердевании расплава дисульфида может образовываться стекло янтарного цвета.

Моносульфид GeS получается непосредственным сплавлением компонентов, а также нагреванием германия в токе H_2S при $800\text{--}900^\circ$, нагреванием смеси дисульфида с германием, восстановлением дисуль-

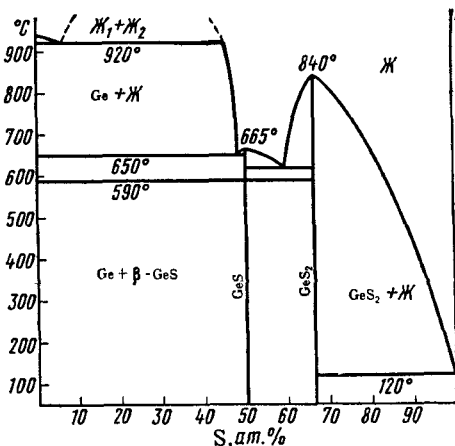


Рис. 42. Система германий — сера

фида в токе водорода и другими реакциями. Сероводород осаждает моносulfид из кислых растворов солей германия (II) (0,75—2 н. HCl). В зависимости от условий моносulfид получается в виде голубовато-белых, серых или черных кристаллов (плотность 4,23) или (при осаждении) аморфного коричневого или темно-красного порошка. Он кристаллизуется в ромбической сингонии, образуя искаженную структуру типа NaCl, при 590° превращается в гексагональную модификацию. Интенсивная возгонка моносulfида начинается около 550° (см. рис. 41). Т. кип. 790°. Летучестью моносulfида объясняется присутствие германия в пылях металлургических заводов.

При нагревании на воздухе выше 350° окисляется в двуокись. Хлор переводит его в тетраxлорид германия, хлористый водород образует германохлороформ:



Кристаллический моносulfид очень слабо взаимодействует как с кислотами, так и с щелочами. С аммиаком и sulfидом аммония реагирует слабо, но легко растворяется в полиsulfиде аммония. Кислоты из такого раствора осаждают дисulfид германия. Аморфный моносulfид медленно гидролизуется во влажном воздухе и быстро — в воде. Соляная кислота растворяет аморфный моносulfид (выделяется сероводород). Разбавленная азотная кислота при нагревании легко окисляет его до двуокиси.

Тиогерманаты. Известно большое число тиогерманатов. В них координационное число германия равно 4. Их структуры в основном аналогичны структурам германатов (и силикатов). Большинство тиогерманатов относится, помимо мета- ($\text{Me}_2^1 \text{GeS}_3$) и орто- ($\text{Me}_4^1 \text{GeS}_4$) германатов, также к типам $\text{Me}_2 \text{Ge}_2 \text{S}_5$ (дитиогерманаты), $\text{Me}_8^1 \text{GeS}_6$, $\text{Me}_6^1 \text{GeS}_5$. Тиогерманаты щелочных металлов образуются при растворении GeS_2 в растворах соответствующих sulfидов. Это бесцветные, хорошо растворимые в воде вещества, постепенно разлагающиеся на воздухе и устойчивые в атмосфере сероводорода. При действии раствора тиогерманата натрия на растворы солей щелочноземельных металлов происходит неполное выпадение в осадок частично гидролизированных тиогерманатов [29].

Тиогерманаты тяжелых металлов могут быть получены как сухим путем — сплавлением соответствующих sulfидов с дисulfидом германия, sulfидов с германием и серой, синтезом из элементов и т.п., так и из водных растворов [29, 30]. Состав их разнообразный. Чаще других образуются орто- и метатиогерманаты. Из растворов в некоторых случаях тиогерманаты выпадают в виде кристаллогидратов, например $\text{Co}_4 \text{GeS}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [29]. Тиогерманаты тяжелых металлов в воде нерастворимы. Окисляются при нагревании на воздухе. Многие постепенно разрушаются при комнатной температуре в присутствии влаги, выделяя H_2S . Безводные тиогерманаты обладают полупроводниковыми свойствами. Синтезирован ряд политиогерманатов: растворимый в воде $\text{Na}_8 \text{Ge}(\text{S}_4)_6$, нерастворимые $\text{Ag}_8 \text{Ge}(\text{S}_4)_6$ и некоторые другие. Это нестойкие соединения, быстро разлагаются на воздухе, выделяя серу [29].

Описаны некоторые соединения, которые можно назвать тиюгерманитами, так как они, по-видимому, являются производными GeS. Они получены сухим путем. К их числу относятся хорошо растворимые в воде светло-желтый Na_2GeS_2 и черный $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{S}_5$ [31], а также серия нерастворимых медных соединений, в частности CuGeS_2 [32].

Соединения с селеном. Селениды германия (рис. 43) могут быть получены как путем сплавления компонентов, так и пропусканием H_2Se через кислые растворы, содержащие Ge(II) или со-

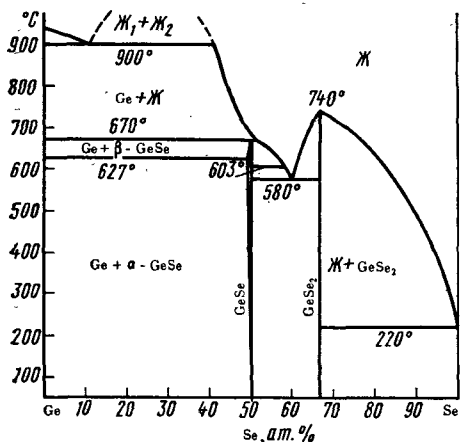


Рис. 43. Система германий — селен

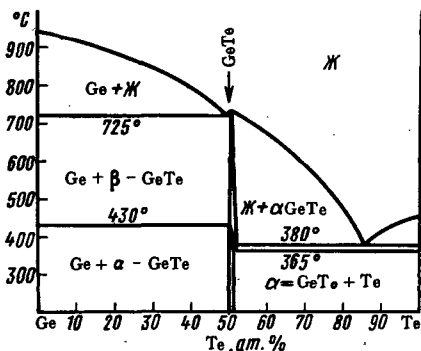
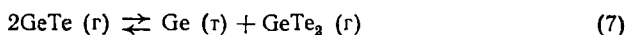


Рис. 44. Система германий—теллур

ответственно Ge (IV). Они изоструктурны с сульфидами и напоминают их физико-химическими свойствами. Диселенид германия имеет цвет от желтого до оранжево-красного. Образует ромбические кристаллы с металлическим блеском, плотность $4,56 \text{ г/см}^3$. Осажденный моноселенид темно-коричневый. При сплавлении получается в виде серых ромбических кристаллов, плотность $5,52 \text{ г/см}^3$. Известны селеногерманаты, аналогичные по составу и структуре тиюгерманатам.

Соединения с теллуром. В системе германий — теллур (рис. 44) имеется только одно соединение — монотеллурид GeTe , напоминающий по виду темно-серый металл; плотность его $6,22 \text{ г/см}^3$. Это соединение бертоллидного типа: область его однородности отклоняется от стехиометрического состава (при комнатной температуре от 50,5 до 51,7%) [33]. Известны две низкотемпературные модификации монотеллурида — ромбоэдрическая α и ромбическая γ . Высокотемпературная β -модификация имеет структуру типа NaCl . Монотеллурид практически не реагирует (даже при нагревании) с H_2SO_4 , HCl , H_2O_2 , тогда как концентрированная HNO_3 окисляет его на холоду. Со щелочами реагирует слабо. Обладает заметным давлением пара ниже температуры плавления. В парах частично диспропорционирует:



Теллуругерманатов до сих пор получено очень мало. Примером их может служить Cu_2GeTe_3 .

Галогениды германия. Тетрагалогениды напоминают соответствующие соединения кремния. Это неполярные, несолеобразные соединения, в большинстве легко гидролизующиеся водой. Дигалогениды несколько более полярны, имеют более высокие температуры плавления и кипения (табл. 48). Сильные восстановители. В растворах галогеноводородных кислот образуют комплексные анионы $[\text{GeHal}_3]^-$. Для них характерны реакции диспропорционирования.

Получены некоторые промежуточные галогениды и полимерные низшие галогениды. В них проявляется способность германия образовывать цепочки со связями $\text{Ge} - \text{Ge}$. Очень интересны, зачастую противоречивы свойства германогалогенидов $\text{GeH}_{4-n}\text{Hal}_n$. Наиболее изучен трихлоргерман GeHCl_3 .

Соединения с фтором. *Тетрафторид* GeF_4 получается при фторировании Ge и GeO_2 , а также при термическом разложении (700°) $\text{Ba}[\text{GeF}_6]$. Это бесцветный газ с едким запахом чеснока, сильно дымящийся на воздухе. В присутствии влаги разъедает стекло. До 700° на кварц не действует. Для него характерны реакции присоединения — образуются октаэдрические комплексы. В качестве элементов-доноров выступают азот, сера, фтор, в меньшей степени кислород. К таким продуктам присоединения относятся фторогерманаты (см. далее), соединения с фторидами типа $\text{GeF}_4 \cdot 2\text{SF}_4$, с аммиаком $\text{GeF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$. Комплексы с ацетоном, метиловым спиртом, этиловым эфиром, триметиламином, диэтилсульфоксидом и т. п. состава 1 : 2 получают в условиях охлаждения до -78° . Это довольно устойчивые твердые вещества, разлагающиеся только при плавлении или сублимации.

Таблица 48

Свойства галогенидов германия

Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность при 25°, г/см ³	Теплота образования, ккал/моль	Цвет
GeF_4	-15	-36,6 (возг.)	—	284,37	Бесцветный
Ge_2F_6	129	—	3,81	720	То же
GeF_2	112	—	3,7	157,4	Белый
GeCl_4	-49,5	83,12	1,874	129	Бесцветный
Ge_2Cl_6	41	—	—	—	Белый
GeCl_2	—	—	—	—	Белый или желтый
GeCl	—	—	—	—	Красно-коричневый
GeBr_4	26,1	186,8	3,13	83,2	Бесцветный
Ge_2Br_6	106	—	—	—	Светло-желтый
GeBr_2	144	—	—	—	Кремовый
GeI_4	147	377	4,32	34,25	Оранжево-красный
GeI_2	459	—	5,37	18,6	Золотисто-коричневый

В воде GeF_4 легко растворяется, выделяя тепло. При разбавлении растворов протекает реакция



Фторогерманиевая кислота и фторогерманаты. При растворении GeO_2 в плавиковой кислоте (рис. 45) образуется тетрафторид, который переходит в осадок в виде тригидрата $\text{GeF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. По-видимому, это соединение можно рассматривать как комплексную оксофторогерманиевую кислоту $\text{H}_2[\text{GeOF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При большой концентрации плавиковой кислоты из раствора выделяется фторогерманиевая кислота $\text{H}_2[\text{GeF}_6]$ в виде двухводного гидрата. Эта кислота по свойствам весьма напоминает $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$. Получены многие соли фторогерманиевой кислоты — фторогерманаты. Они вполне устойчивы в обычных условиях и сравнительно хорошо, за исключением солей щелочных металлов и бария, растворимы в воде [1]. В водных растворах фторогерманаты постепенно гидролизуются, образуя различные фторакокомплексы; из них особенно устойчивы $\text{H}[\text{GeF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ и $\text{GeOHF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [34].

Дифторид GeF_2 можно получить при нагревании пропусканием паров GeF_4 или HF над германием при условии тщательного удаления влаги. Это твердое летучее вещество. В парах полимеризован. Легко гидролизует водой, образуя $\text{Ge}(\text{OH})_2 \cdot \text{aq}$. Сильный восстановитель. При нагревании выше 150° диспропорционирует на Ge и GeF_4 . Диспропорционирование при низкой температуре приводит к появлению оранжево-красного остатка полимерного низшего фторида неопределенного состава. С насыщенными водными растворами KF и CsF дает осадки типа KGeF_3 . Высушенные фторогерманиты не окисляются на воздухе.

Соединения с хлором. **Тетрахлорид GeCl_4** — основной полупродукт при получении и очистке германия. Образуется действием Cl_2 на Ge или растворением GeO_2 в соляной кислоте. Может быть отогнан из солянокислых растворов. Чистый тетрахлорид — подвижная, сильно преломляющая свет, дымящаяся на воздухе жидкость. При сильном охлаждении застывает в прозрачные кристаллы. Кроме стабильной α -модификации (т. пл. $-49,5^\circ$), есть β -модификация (т. пл. $-51,5^\circ$). При застывании особо чистого тетрахлорида обычно кристаллизуется β -модификация, очень медленно переходящая в α -форму.

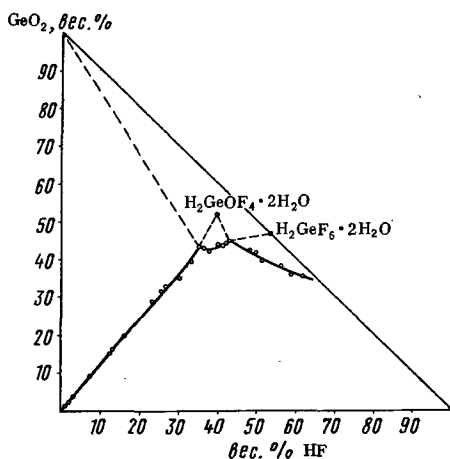


Рис. 45. Растворимость двуокиси германия в плавиковой кислоте

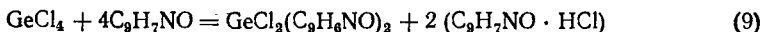
В сухом воздухе GeCl_4 вполне устойчив. Водой гидролизуеться. Растворимость в минеральных кислотах характеризуется резкими максимумами при кислотности 11,6 н. HNO_3 (~25 г/л германия), 15 н. H_2SO_4 (~10 г/л) и 8 н. HCl (табл. 49). При меньшей кислотности GeCl_4 постепенно гидролизуеться. Увеличение кислотности приводит к высаливанию [10, 35]. В солянокислых растворах частично образуются анионные комплексы $[\text{GeCl}_6]^{2-}$, но полного превращения в хлорогерманиевую кислоту не происходит. Известны хлорогерманат цезия $\text{Cs}_2[\text{GeCl}_6]$ (выпадающий в осадок из растворов хлоридов германия и цезия в соляной кислоте) и некоторые другие подобные соединения. Выше 1000° тетрахлорид диссоциирует, образуя низшие хлориды. Водород восстанавливает его при низкой температуре до смеси низших хлоридов, выше $\sim 800^\circ$ — до элементарного германия. Реакция восстановления обратима. В качестве промежуточных продуктов в равновесной газовой фазе могут присутствовать GeCl_2 и различные хлорогерманы, в первую очередь трихлоргерман GeHCl_3 . Эта реакция используется для получения эпитаксиальных пленок германия [36, 37]. GeCl_4 восстанавливается натрием, калием, алюминием, кремнием, но не реагирует с магнием. Растворяется в эфире, спирте, бензоле, ацетоне, хлороформе, тетрагидрофуране и других органических растворителях. Неполлярные растворители, например CCl_4 и керосин, экстрагируют его из солянокислых растворов, чем пользуются для отделения германия от других элементов. GeCl_4 образует в этих веществах растворы, близкие к идеальным.

Таблица 49

Растворимость GeCl_4 в HCl (г/л)

Молярность	Растворимость	Молярность	Растворимость	Молярность	Растворимость	Молярность	Растворимость
7,80	73,9	8,00	95,9	8,45	5,76	10,31	1,09
7,90	95,5	8,11	63,6	9,12	3,24	11,65	0,71
7,96	97,9	8,31	22,6	10,04	1,72	11,82	0,53

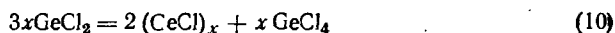
В отличие от тетрафторида для тетрахлорида реакции присоединения мало характерны. С хлоридами других элементов он, как правило, образует системы эвтектического типа. Установлено образование комплексов лишь с небольшим числом органических лигандов: ацетонитрилом, ацетофенолом, ацетилацетоном и другими β -дикетонами, а также с азотсодержащими основаниями (как пиридин, фенантролин и т. п.). Большинство этих комплексов — твердые, нелетучие, бесцветные вещества, гидролизующиеся водой и влагой воздуха. С *o*-оксихинолином тетрахлорид реагирует, образуя нерастворимое соединение:



GeCl_4 реагирует со многими органическими веществами, в частности легко вступает в реакции Гриньяра, Вюрца—Фиттига. Им можно

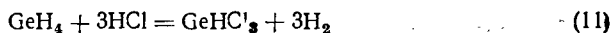
хлорировать неорганические соединения. Так, с окисью кальция он образует смесь хлорида и германата кальция.

Дихлорид GeCl_2 получается при пропускании паров GeCl_4 через нагретый германий или восстановлением GeCl_4 водородом. Это твердое вещество, дымящее во влажном воздухе. Легко гидролизуется. Кислород воздуха медленно окисляет его при комнатной температуре до двуокиси и тетрахлорида. При нагревании, подобно фториду, диспропорционирует на GeCl_4 и Ge. Диспропорционируя в вакууме при $\sim 75^\circ$, образует полимерный моноклорид:

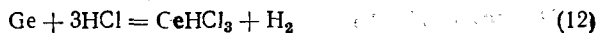


Сам дихлорид, по-видимому, тоже является полимерным соединением [38]. В крепкой соляной кислоте дихлорид дает устойчивые растворы, в которых он присутствует в виде HGeCl_3 .

Трихлоргерман. Герман GeH_4 с хлористым водородом в присутствии катализатора наряду с другими продуктами образует трихлоргерман GeHCl_3 :



Для получения чистого GeHCl_3 используют реакцию (6). Рекомендованные ранее реакции HCl с GeCl_2 или накалимым германием



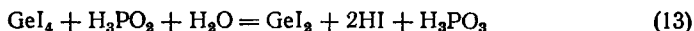
приводят к получению смеси трихлоргермана с хлоридами германия. Трихлоргерман — тяжелая, бесцветная, подвижная жидкость; т. кип. 75° . Мутнеет на воздухе вследствие окисления. Многие реакции, например гидролиз с образованием $\text{Ge}(\text{OH})_2$, заставляют предполагать, что трихлоргерман — производное германия (II) и имеет строение $\text{H}[\text{GeCl}_3]$. При добавлении KCl , RbCl , CsCl , NH_4Cl к раствору трихлоргермана или GeCl_2 в соляной кислоте выпадают хлоргерманиты типа CsGeCl_3 . Они негигроскопичны, устойчивы в сухом воздухе, в инертной атмосфере плавятся, не разлагаясь.

Соединения с бромом. Важнейшее из них — тетрабромид GeBr_4 — можно получить синтезом из элементов. Это бесцветная, подвижная, сильно испаряющаяся жидкость, т. пл. $26,1^\circ$, но вследствие очень сильной склонности к переохлаждению он замерзает лишь около 0° и даже ниже. По реакциям он напоминает GeCl_4 . Получены низшие бромиды, а также германобромформ и другие бромзамещенные германы.

Соединения с иодом. *Тетраиодид* GeI_4 можно получить синтезом из элементов и действием иодистоводородной кислоты (не менее 5 н.) на GeO_2 . Образует тетраэдрические кристаллы. Устойчив в сухом воздухе. Легко сублимирует при нагревании. В присутствии влаги медленно гидролизуется. Термическое разложение тетраиодида с выделением германия идет лишь выше 1000° [39], но в присутствии следов влаги и кислорода уже при $\sim 440^\circ$ он диссоциирует на иод и GeI_2 . Концентрированная серная кислота при нагревании разлагает его с выделением иода. Концентрированная азотная кислота окисляет.

Тетраиодид растворяется без разложения в бензоле, тетрахлориде углерода, сероуглероде, метиловом спирте, 1,2-дихлорэтано; этиловый и изопропиловый спирт, ацетон, эфир, пиридин мгновенно его разлагают. Медленно разлагаются растворы GeI_4 в гексане, амиловом спирте, хлороформе, нитробензоле, петролейном эфире, уксусной кислоте. Разложение растворов вызывается растворенным кислородом [1].

Диоидид GeI_2 можно синтезировать из элементов [40] и получать восстановлением тетраиодида или действием иодистоводородной кислоты на моносульфид германия. Для этой же цели предложена реакция тетраиодида с гипофосфористой кислотой:



Диоидид образует пластинчатые гексагональные кристаллы от золотисто-бурого до ярко-оранжевого цвета со слоистой решеткой типа CdI_2 . В сухом воздухе устойчив, окисляется лишь выше 200° :



Сублимирует в вакууме выше 240° . При нагревании диспропорционирует:



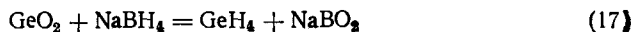
Реакция обратима, выше $\sim 600^\circ$ равновесие сдвинуто влево. Ее можно использовать как транспортную для получения германиевых пленок, но чаще используют перенос германия в токе иода и водорода. В этом процессе основную роль играет тоже реакция (15) [41, 42].

Диоидид медленно гидролизуеться водой, быстрее — спиртом. Растворяется в разбавленных кислотах, образуя устойчивые растворы. Растворимость в концентрированной иодистоводородной кислоте сильно зависит от температуры, что можно использовать для его перекристаллизации. При добавлении соли цезия к иодистоводородному раствору медленно образуется черный осадок CsGeI_3 . Диоидид мало растворяется в хлороформе и четыреххлористом углероде, совершенно не растворяется в углеводородах [1].

Гидриды. Расплавленный германий поглощает водород. После затвердевания в твердом растворе может содержаться до 0,186 мл водорода на 1 г металла. Гидрид германия (моногерман) получается при разложении германида магния соляной кислотой



или взаимодействием GeO_2 с водным раствором борогидрида натрия



и другими методами; наряду с GeH_4 получают его высшие аналоги [38].

Моногерман, напоминающий по свойствам аналогичные соединения кремния и углерода, устойчив на воздухе. При нагревании и длительном хранении на свету разлагается на германий и водород. Подобно гидридам мышьяка и сурьмы образует при термическом разложении

германиевое зеркало. С водой и растворами щелочей не реагирует.

Подобно углероду и кремнию, германий способен, хотя и в меньшей степени, образовывать цепи путем непосредственного соединения атомов. Поэтому существует гомологическая группа германоводородов (германов) $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$, аналогичная насыщенным углеводородам. В настоящее время описаны члены этой группы до нонагермана (табл. 50).

Таблица 50

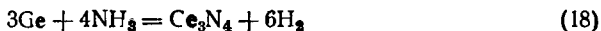
Свойства германоводородов

Германоводород	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Т. разл. при 200 мм рт. ст., °C
Моногермаи GeH_4	—165,8	—88,5	350
Дигермаи Ge_2H_6	—108,9	31	210
Тригермаи Ge_3H_8	—105,5	110,6	190
Тетрагермаи Ge_4H_{10}		179,1	50
Пентагермаи Ge_5H_{12}		238,1	50

По химическому поведению они напоминают моногерман, только более реакционноспособны.

Помимо насыщенных, известны ненасыщенные германоводороды, являющиеся полимерными веществами. К их числу относятся полигермилены $(\text{GeH}_2)_x$ — твердые желтые вещества, самовоспламеняющиеся на воздухе. Описаны также полигермины $(\text{GeH})_x$.

Взаимодействие с прочими неметаллами. При нагревании германия или GeO_2 в NH_3 при температуре 700° образуется нитрид:



Для облегчения реакции рекомендуется к порошку Ge или GeO_2 добавлять разрыхлитель — $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ [43].

Нитрид — светло-коричневое кристаллическое вещество, плотность 5,25. Вполне устойчив на воздухе, не разлагается водой, разбавленными растворами кислот и щелочей. Концентрированные HCl и HNO_3 даже при нагревании на него не действуют. Очень плохо растворяется в концентрированных растворах H_2SO_4 и NaOH. При сплавлении со щелочами разлагается. Кислород выше 600° окисляет нитрид до двуокиси. Выше 850° нитрид диссоциирует на элементы.

С фосфором в обычных условиях образуется только один фосфид GeP , обладающий широкой областью твердых растворов со стороны фосфора. Это химически стойкое черное вещество.

Мышьяк и сурьма образуют широкие области твердых растворов на основе германия. С мышьяком германий образует два соединения — GeAs и GeAs_2 , плавящиеся конгруэнтно и обладающие широкими об-

ластями однородности. Система Ge — Sb имеет эвтектический характер. Однако закалкой из расплава можно получить метастабильный антимонид GeSb [44].

В последнее время большое внимание привлекают двойные нитриды, фосфиды и арсениды германия, обладающие полупроводниковыми свойствами. Среди них особенно нужно выделить $A^{II}GeC_2^V$ и $A^I Ge_2C_3^V$, являющиеся электронными аналогами полупроводников типа $A^{III}BV$ [45]. Многие из них, например $CuGe_2P_3$, $MgGeP_2$, $CdGeP_2$, $ZnGeAs_2$, кристаллизуются в структурах сфалерита или халькопирита. Интересными свойствами обладают соединения с литием типа $Li_5GeB_3^V$, кристаллизующиеся в решетке флюорита. Отдельно отметим двойные нитриды с переходными металлами, например V_2GeN , типа фаз внедрения.

С углеродом германий совершенно не взаимодействует и не сплавляется. С кремнием образует непрерывные твердые растворы. С бором обладает ограниченной взаимной растворимостью в жидком и твердом состояниях [46].

Соединения с металлами (германиды). Германий образует широкие области твердых растворов на основе железа и других переходных металлов IV периода — Ti, Mn, Co, Ni, Cu, а также Ag и Al. Со своими аналогами — Sn и Pb, а также с Zn, Cd, Hg, Ag, Au, Bi, Be и металлами подгруппы алюминия германий дает системы эвтектического типа. Со всеми прочими металлами германий образует соединения, причем в большинстве систем их несколько.

Составы и структуры германидов в большинстве случаев аналогичны соответствующим силицидам [47]. Для них характерно образование ковалентно связанных групп атомов Ge_n , представляющих собой либо изолированные пары, тетраэдры, фрагменты цепей, либо бесконечные цепи, сетки (например, типа графитовых) или пространственные каркасы [48].

С натрием германий образует только моногерманид $NaGe$, с калием — KGe и KGe_4 . Магний образует только одно соединение Mg_2Ge , прочие щелочноземельные металлы — соединения типов Me_2Ge , $MeGe$ и $MeGe_2$. Особенно много соединений образуется в системах с переходными металлами и лантаноидами. Для них характерно, кроме указанных типов, также образование соединений Me_2Ge_3 , Me_4Ge_3 и Me_5Ge_3 . Соединения последнего типа у элементов IV—VI групп часто отличаются наибольшей тугоплавкостью.

Комплексные соединения. Многие типы комплексных соединений германия, в частности галогенидные, были описаны ранее. В комплексах германия (IV) его координационное число 6, в комплексах германия (II) — 4. Комплексы германия (II) исследованы еще очень мало.

Для германия (IV) характерно комплексообразование с кислородом, точнее, с гидроксилсодержащими органическими соединениями, являющимися бидентантными лигандами. В подавляющем большинстве случаев при этом, по-видимому, возникают пятичленные циклы [16]. Менее характерны для германия комплексы с лигандами, содержащими S, N, P.

Комплексы с карбоновыми кислотами. GeO_2 растворяется в растворах щавелевой кислоты, образуя германо-щавелевую кислоту $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Из растворов могут быть выделены ее кристаллогидрат с $6\text{H}_2\text{O}$, соли со щелочными металлами, аммонием и т. п. Соли лития, натрия и аммония хорошо растворимы в воде. Получены также соли диоксалатогерманиевой кислоты типа $\text{Me}_2[\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [49]. С оксикарбоновыми кислотами (винной, лимонной, молочной, яблочной, миндальной и т. п.) германий образует комплексные кислоты, обычно более сильные, чем исходные. Состав большинства комплексов отвечает отношениям 1 : 2 или 1 : 1. Эти комплексы устойчивы в широком интервале рН. Выделены некоторые соли таких кислот. С аскорбиновой кислотой комплекс не образуется.

Комплексы с полиолами. С алифатическими двух- и многоатомными спиртами, моносахаридами германий образует хорошо растворимые комплексы, проявляющие кислые свойства. Состав комплексов отвечает отношению $\text{Ge} : \text{L}^*$, равному 1 : 1 и 1 : 2. С маннитом и моносахаридами образуются комплексы только второго типа, являющиеся одноосновными кислотами. Прочность и кислотные свойства комплексов возрастают с удлинением углеродной цепи и увеличением числа гидроксильных групп в лиганде.

С ортодифенолами германий образует два ряда комплексов — малорастворимые нейтральные 1 : 2 (германий—дифенолы) и растворимые комплексы 1 : 3 — фенолгерманиевые кислоты. Последние являются сильными двухосновными кислотами [50]. Комплексы с фенолами широко используются в аналитической химии и в технологии германия.

Комплексы с оксикарбонильными соединениями. Германий образует окрашенные или флуоресцирующие комплексы с многочисленными ароматическими соединениями, содержащими фенольный гидроксил в орто- или пара-положении по отношению к карбонильной (хинонной) группе. Такие комплексы он образует, например, с трифенилметановыми, ксантеновыми красителями, в частности с фенилфлуороном, флавоновыми красителями — моринном и кварцетином, оксиантрахинонами — хинализарином, пурпурином, трополоном и т. п. Аналогичные комплексы с германием образуют соединения ортодифенольного строения, способные к таутомерному превращению в о-оксихиноны. Все эти соединения реагируют с германием в кислой среде. Среди комплексов есть как растворимые, так и нерастворимые. Они широко используются в аналитической химии германия [16].

Гетерополисоединения. Германий может занимать центральное место в структуре гетерополисоединений. Они образуются в слабокислых растворах. Синтезированы германомолибденовая $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ и имеющая аналогичный состав германовольфрамная кислота, а также более сложные кислоты, имеющие в своем составе, например, Ge, Mo, V. Гетерополикислоты хорошо растворимы

* Символ L означает лиганд.

в воде. При хранении на воздухе постепенно разрушаются. Из водных растворов экстрагируются полярными, в частности кислородсодержащими, органическими растворителями, например эфиром. Рубидиевые и цезиевые соли этих кислот, как и соли органических оснований — пиридина, цинхонина и т. п., малорастворимы.

При действии избытка щелочи германиевые гетерополисоединения быстро разлагаются. Разрушают их также оксикарбоновые кислоты, например лимонная. Тройные соединения менее устойчивы, чем двойные. При действии восстановителей германиевые гетерополиокислоты, подобно другим аналогичным соединениям, образуют «сини». Германиевые гетерополиокислоты несколько менее устойчивы, чем кремниевые [15, 16].

Органические соединения. Известно большое число органических соединений германия. Наряду с соединениями, содержащими один атом Ge (IV) и являющимися, таким образом, производными моногермана GeH_4 , известны соединения, являющиеся производными полигерманов и содержащие более или менее длинные цепочки из атомов германия. В меньшей степени изучены органические производные Ge (II). Германийорганические соединения подобны кремнийорганическим.

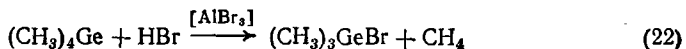
Производные германа, в которых все четыре атома водорода замещены алкил- или арилгруппами, легко получают реакциями Гриньяра, Вюрца—Фиттига или через литийорганические соединения:



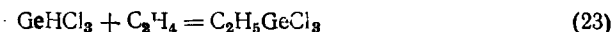
В результате конденсации при этом образуются также производные полигерманов:



Тетраалкильные соединения — бесцветные жидкости, тетраарилы, например $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, — твердые кристаллические вещества. Все они устойчивы на воздухе, не разлагаются водой. От тетрапроизводных германов, например от тетраметилгермана, можно перейти к галогенопроизводным:



Галогенопроизводные получают также при действии трихлоргермана на непердельные соединения:

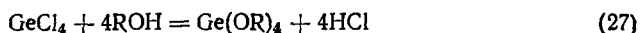


Такие галогениды очень реакционноспособные вещества. Скорость их гидролиза увеличивается от моногалогенидов к тригалогенидам (за исключением негидролизующихся трифенилгерманийгалогенидов). В результате гидролиза, который проходит через стадию образования органозамещенных гидроокисей, образуются замещенные окислы, или ангидриды:



Органозамещенные гидроокиси (германиевые спирты) в большинстве нестойки и легко отщепляют воду. Но некоторые из них, например трифенилгерманол $(C_6H_5)_3GeOH$, были выделены в чистом виде. Соединения типа $(R_3Ge)_2O$ — германиевые простые эфиры — обладают основными свойствами и образуют соединения типа солей даже со слабыми кислотами, например триэтилгерманийсульфат $[(C_2H_5)_3Ge]_2SO_4$, ацетат $(C_2H_5)_3Ge(CH_3COO)$. Окислы диалкилгермания, например $(C_6H_5)_2GeO$, имеют слабоосновной характер. При растворении в воде дают нейтральные растворы. Ангидриды алкилгерманиевых кислот образуют в воде нейтральные растворы. Ангидриды арилгерманиевых кислот в воде нерастворимы, обладают слабо выраженными кислотными свойствами; их щелочные растворы разрушаются под действием CO_2 .

При взаимодействии $GeCl_4$ с алкоголями и спиртами в присутствии аммиака, пиридина и т. п. получают алкоксисоединения:



Эти вещества легко гидролизуются. Если ROH — спирт пропиловый и выше, то при гидролизе получают полимерные соединения.

Известны азотистые производные германия — органозамещенные амины, амиды и т. п., тио- и селеносоединения, смешанные кремнийгерманийорганические соединения (в том числе и высокополимерные), металлогерманийорганические соединения и т. д. Химия германийорганических соединений последние годы привлекает пристальное внимание исследователей; ей посвящен ряд монографий [38, 51, 52].

ТЕХНОЛОГИЯ ГЕРМАНИЯ

Области применения и масштабы производства. Прогресс, достигнутый в последнее время в области автоматики, радиоэлектроники и преобразования различных видов энергии, в большой мере обусловлен применением германия в полупроводниковой технике. Он используется в полупроводниковых элементах — диодах и триодах. Германиевые выпрямители по сравнению с селеновыми имеют больший коэффициент полезного действия при меньших размерах. Применяются германиевые фотоэлементы, датчики эффекта Холла и многие другие полупроводниковые устройства. В последнее время большое внимание уделяется устройствам с применением монокристаллических германиевых пленок.

Из элементарного германия изготавливают линзы для приборов инфракрасной оптики (германий прозрачен для инфракрасных лучей), дозиметры ядерных частиц, анализаторы в рентгеновской спектроскопии. Германий с добавкой индия применяется для низкотемпературных термометров сопротивления, работающих при температуре жидкого гелия [53]. Предложены германийсодержащие магнитные сплавы [54.]

Двуокись германия используется для приготовления специальных стекол с высоким показателем преломления. Некоторые стекла, содержащие германий, прозрачны в инфракрасной области. По-видимому,

диоксида германия и германатам принадлежит большое будущее в области керамики [53].

Наряду с кислородными стеклами большой интерес представляют халькогенидные германиевые стекла, содержащие серу, селен, теллур и мышьяк. Они прозрачны для инфракрасных лучей, прочны, у них высокий коэффициент преломления [54].

По-видимому, большие перспективы имеет применение германиевых соединений в качестве катализаторов органического синтеза, в частности в производстве синтетических волокон. Германат и фторогерманат магния применяют как люминофоры в ртутных лампах для преобразования ультрафиолетового излучения в видимый красный свет, в катодолучевых трубках, рентгеновских флюороскопах и тому подобных приборах [54]. Составы, содержащие германийорганические полимеры, предложены в качестве гидравлических жидкостей, теплоносителей, смазок. Ведется поиск германийорганических соединений с терапевтическими свойствами.

Статистические данные о производстве германия не публикуются. Производство в капиталистических странах в 1971 г. было оценено в 68 т. Основные производители среди капиталистических стран — США (извлекают Ge из цинковых руд) и Бельгия (использует германиевые концентраты, получаемые из месторождений Намибии и Заира). В меньшем количестве германий производят Англия, Япония, Франция, ФРГ, Италия. Из социалистических стран производство германия, помимо Советского Союза, налажено в Польше, Чехословакии, ГДР, Венгрии. 1 кг GeO_2 на мировом рынке в 1972 г. стоил 150—170 долларов, 1 кг Ge — 270—290 долларов.

Распространение в природе и типы месторождений. Среднее содержание германия в земной коре $7 \cdot 10^{-4}$ вес. % [56]. Известно двенадцать минералов германия; некоторые из них еще недостаточно изучены. Большинство минералов — сложные сульфиды; важнейшие — германит $\text{Cu}_3(\text{Ge}, \text{Fe})\text{S}_4$, реньерит $\text{Cu}_3(\text{Fe}, \text{Ge})\text{S}_4$, аргиродит Ag_8GeS_6 .

Германий — рассеянный элемент. Благодаря близости радиусов Ge(IV) (0,44 Å) и Si(IV) (0,39 Å) германий в незначительном количестве постоянно встречается в силикатах, причем замечено, что кремний замещается германием легче в силикатах с изолированными тетраэдрами и в цепочечных, чем в каркасных (кварц, полевые шпаты). Таким образом, германий проявляет литофильные свойства. С другой стороны, наблюдается сильное накопление германия в сульфидных минералах. Германий входит в такие содержащие цинк и железо минералы, как сфалерит, вюртцит, халькопирит, борнит, станнин и т. п. (от десятичных до десятых долей процента). Собственные германиевые минералы встречаются редко и большей частью в виде микровкраплений. Крупные их скопления до сих пор найдены только в месторождениях Тзумеб (Намибия) и в меньшей мере — Кипуши (Заир).

Важнейшие генетические типы месторождений германия приведены в табл. 51 [55, 56].

Пневматолитовые, в частности грейзеновые, месторождения не используются для извлечения германия, хотя в их топазах много герма-

Важнейшие генетические типы месторождений германия

Тип	Формация	Минералы — носители германия
Пневматолитовые	Грейзеновые	Топаз Касситерит
Гидротермальные	Колчеданные (медно-колчеданные и колчеданно-полиметаллические)	Сфалерит Халькопирит
	Мышьяково-медно-полиметаллические	Германит Реньерит Энарцит Халькозин
	Полиметаллические	Сфалерит Халькопирит Теинантит Реньерит
	Свинцово-цинковые в карбонатных породах	Сфалерит
	Оловянно-серебряные	Аргиродит Канфилдит
Осадочные	Ископаемые угли	
	Железорудные месторождения вулканогенно-осадочные	Магнетит

ния (в среднем 0,02%). Касситериты этих месторождений содержат лишь тысячные доли процента германия.

В рудах медно-колчеданных месторождений германий входит в состав сфалерита и халькопирита в концентрациях порядка тысячных и сотых долей процента. В борнитовых рудах иногда встречается мелкое вкрапление минералов германия. Упомянувшееся месторождение Тзумб — представитель мышьяково-медно-полиметаллической формации. В полиметаллических месторождениях германий входит преимущественно в состав сфалерита и в меньшей мере — халькопирита. Максимальные концентрации германия характерны для светлоокрашенных (клеюфаны) и скрытокристаллических разновидностей сфалерита. Особенно нужно отметить свинцово-цинковые месторождения в карбонатных породах (так называемый миссисипский тип). В сфалеритах этих

месторождений концентрация германия достигает сотых долей процента. Оловянно-серебряные месторождения, связанные с вулканическими интрузиями, широко распространены в Боливии. В настоящее время германий из них, по-видимому, не извлекается.

Благодаря относительно высокой растворимости GeO_2 в воде германий весьма подвижен в поверхностных (экзогенных) условиях. Он найден во многих минеральных источниках, особенно связанных с вулканической деятельностью. Так, в некоторых термальных водах Камчатки содержание германия достигает 25 мкг/л [57]. Германий часто обнаруживается в рудничных водах, хотя и в низкой концентрации. Благодаря большому количеству этих вод они могут использоваться для извлечения германия.

Каменные угли — важнейший источник германия. Он связан в основном с органической частью угля и только небольшая часть — с минеральными веществами в виде германатов и силикогерманатов [3]. Связь германия с органическим веществом углей бывает разного рода. Различают три вида, в которых находится германий: сорбированный; соединенный с функциональными группами углей (гумат германия); связанный с конденсированными структурами углей. Основная часть его, как правило, связана с конденсированными структурами [58]. Содержание германия уменьшается от бурых углей к каменным и далее к антрацитам, причем оно в угольных пластах очень неравномерно по простиранию и по мощности [3].

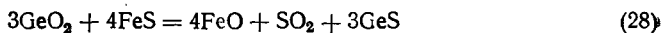
Повышенное содержание германия обнаруживается в некоторых месторождениях железных руд. Германий в них связан в основном с магнетитом, что объясняется изоморфизмом железа (II) и германия (II) [57].

Германий в природе часто связан с другими рассеянными элементами — галлием, индием и таллием. Галлий встречается вместе с германием в германите и реньерите, в углях и железных рудах. В медных рудах вместе с германием часто содержатся индий и таллий. В цинковых рудах могут находиться все четыре элемента. Поэтому часто технология германиевого сырья является комплексной.

Распределение германия при переработке полезных ископаемых.
Медно-германиевые руды. Большая часть германия в медно-германиевых рудах месторождений Тзумеб и Кипуши находится в рассеянном состоянии. При флотационном их обогащении германий при селективной флотации распределяется между медным (большая часть) и цинковым концентратами. На обогатительной фабрике Тзумеб при селективной флотации медно-свинцового концентрата получают концентрат с 0,2—0,4% Ge. Более высокого содержания германия не удастся добиться из-за тесного прорастания минералов германия и других сульфидов [59].

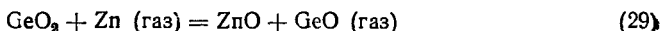
Из богатого медного концентрата месторождения Кипуши часть германия выделяют магнитной сепарацией. Реньерит попадает в магнитную фракцию, где содержание германия достигает 0,5—1,2%. При плавке такого концентрата в электропечи на медный штейн германий возгоняется на 85—90% и переходит в богатые пыли с 4—9% Ge [59].

М е д н ы е р у д ы. В процессе обогащения медных и медно-цинковых руд, в которых германия обычно бывает $n \cdot 10^{-3}\%$, он распределяется между всеми продуктами, включая кварцевые хвосты. Но более всего обогащены германием цинковые концентраты. При обжиге медных концентратов основная масса германия ($\sim 90\%$) переходит в огарок. Некоторый унос его может быть объяснен взаимодействием GeO_2 с сульфидами железа и других металлов:



При плавке на штейн в отражательных печах сырых и обожженных концентратов в пыль в зависимости от условий переходит от 3 до 40% Ge, причем пыли, особенно их тонкие фракции, значительно обогащаются германием, [60].

Намного больше возгоняется германия при шахтной полупиритной и особенно медно-серной пиритной плавке (70% и выше). Этому способствуют восстановительная атмосфера и пары серы. При конвертировании медных штейнов германий преимущественно переходит в шлак (на 70—85%); в пыль переходит 15—25% Ge. При фьюминговании шлаков германий улетучивается, по-видимому, за счет реакции



Степень возгонки германия может быть еще увеличена добавкой 5—7% пирита, что приводит к образованию летучего моносulfида [60].

С в и н ц о в о - ц и н к о в ы е р у д ы. При обогащении свинцово-цинковых руд германий попадает как в цинковые, так и в свинцовые концентраты. Наряду с этим большая доля германия (а в некоторых случаях — подавляющая часть) переходит в пиритные концентраты и остается в хвостах обогащения [61].

При агломерации свинцовых концентратов германий практически не летит. Шахтная плавка агломерата приводит к распределению германия между всеми продуктами, причем более половины переходит в шлак. Пыль свинцовой плавки иногда резко обогащена германием. Так, на Мансфельдском комбинате (ГДР) при плавке обогащенных материалов ($\sim 0,01\%$ Ge) получается пыль с 0,06—0,08% Ge [62]. Германий, перешедший в черновой свинец, при рафинировании последнего попадает в медистый шликер и с ним возвращается на плавку. Из шлаков шахтной плавки германий вместе с другими ценными компонентами извлекается при фьюминговании. Для фьюмингования рекомендуется применять пыль богатого германием бурого угля. Таким путем достигается десятикратное обогащение пылей германием по сравнению с исходным шлаком при извлечении порядка 90% [63].

При обжиге цинковых концентратов германий заметно не улетучивается. На цинк-дистилляционных заводах огарок затем агломерируют. Если агломерацию ведут, добавляя NaCl, германий вместе с кадмием переходит в возгоны. При дистилляции цинка германий почти целиком остается в раймовке.

При выщелачивании обожженных цинковых концентратов большая часть германия (65—85%) переходит в отвальные кеки. Немного

его, остающегося в растворе, выделяется при цементации цинковой пылью вместе с медно-кадмиевым кеком. При этом Ge частично улетучивается в виде гидридов [65]. При электролизе цинка содержащиеся в электролите даже десятые доли миллиграмма Ge на литр резко снижают выход по току, а содержание его порядка нескольких миллиграммов на литр может полностью расстроить процесс [64]. Поэтому иногда специально очищают раствор от германия действием окиси магния [66].

При переработке медно-кадмиевых кеков много германия теряется в виде гидридов, и его концентрирования не наблюдается. При вельцевании стальных кеков и раймовок в вельц-окислы переходит 30—40% Ge [67]. Если их выщелачивать по нейтральной схеме, подавляющая часть германия остается в свинцовом кеке и вместе с ним поступает на свинцовую плавку. При кислотом выщелачивании возгонов (остаточная кислотность 10—20 г/л) до 80% Ge растворяется. При нейтрализации такого раствора вельц-окисью (если в ней присутствует индий, этот кек — первичный индиевый концентрат) германий осаждается вследствие гидролиза и образования нерастворимых германатов. Обычно в осадке содержатся сотые доли процента, иногда до 0,3% Ge [66].

К а м е н н ы е у г л и. При сжигании углей большая часть германия возгоняется, по-видимому, в виде низшего окисла или сульфида. При недостатке кислорода не исключено образование гидридов. Распределение германия сильно зависит от условий процесса. При избытке кислорода германий распределяется между шлаками и уносами в сравнимых количествах. При сжигании в недостатке кислорода возгоняется до 90% Ge. Легкоплавкость золы сокращает переход германия в пыль.

Большую роль играет конструкция топки. При сжигании пылевидного угля почти вся зола уносится с газами, вследствие чего концентрация германия в пылях уменьшается. При сжигании кускового угля получают более богатые германием пыли. Больше всего германия (до 80%), как и галлия, концентрируется в тонких (менее 30 мк) наиболее летучих фракциях золы [68]. При коксовании каменного угля основная часть германия (80—90%) остается в коксе. Перешедший в газовую фазу германий (и галлий) конденсируется вместе со смолами, попадает в них и в надсмольные воды [59]. В воде, расходуемой для тушения кокса, иногда содержится до 2 мг/л Ge [3]. При газификации углей большая часть германия (и галлия) переходит в летучие продукты. Если смолу отделяют при температуре выше точки росы газа, большая часть германия попадает в смолу. Если же смолу и надсмольную воду отделять совместно ниже точки росы газа, то большая часть германия попадает в воду [69]. Смолы и надсмольные воды коксохимических и газогенераторных заводов — очень важный вид германиевого сырья, используемого в разных странах.

При получении генераторного газа из кокса германий и галлий в значительной части улетучиваются и собираются в сажистых уносах (если сжигается неохлажденный газ) или дымовой пыли. Такого рода летучие пыли (0,5—0,7% Ge и 0,3—1,5% Ga) — основной источник германия в Англии [59].

Железные руды. Более 90% Ge, поступающего с железной рудой и коксом, уходит в чугуны [59] и теряется с колошниковым газом. Остальное количество распределяется примерно поровну между шлаком, колошниковой пылью и водой из скрубберов и электрофильтров газоочистки. Концентрация германия в этих продуктах невелика. Так, в водах скрубберов и электрофильтров обычно 0,1—0,5 мг/л Ge [3]. При плавке германийсодержащих железных руд предложено добавлять в шихту гипс, сульфат натрия и другие серусодержащие вещества, в результате чего германий почти полностью возгоняется в виде сульфидов. Но полученный чугун из-за большого содержания серы нуждается в специальной обработке [59]. При выплавке стали немного германия переходит в пыль, особенно в конвертерном производстве. Имеются указания на возгонку германия при получении железа кричным способом, а также при агломерации железорудных концентратов [59].

Извлечение германия. Первый этап извлечения германия — получение богатого германиевого концентрата (иногда это техническая окись или тетрахлорид германия). Концентраты получают различными методами. Соответствующие цехи, как правило, есть на металлургических, коксохимических и т. п. заводах. Второй этап — получение высокочистого германия. Эта технология единообразна. Процесс чаще всего ведут на специализированных предприятиях.

Термическое обогащение германийсодержащих материалов. Зола углей, возгоны металлургических заводов и другие подобные источники в большинстве случаев содержат очень мало германия, что делает желательным их предварительное обогащение. Кроме того, иногда даже при значительном содержании извлечение германия крайне затруднено тем, что он входит в кристаллическую решетку кремнезема, силикатов и алюмосиликатов. В этом случае также желательно отделить германий от кремния термическими методами. Обогащают чаще всего путем возгонки летучих соединений — сульфидов или окиси (см. рис. 41). Так, пыль медеплавильных заводов рекомендуется обогащать обжигом в барабанных вращающихся печах при 1100° с добавкой кокса [70]. Германий возгоняется в виде GeS, вместе с тем возгоняется и галлий. Происходит 5—10-кратное обогащение германием и галлием [71].

Для обогащения золы углей был предложен нагрев во вращающихся печах с добавкой кокса, железной руды и флюсов [59]. При 1180—1260° в восстановительной атмосфере образуются летучие низшие окислы GeO и Ga₂O. Важно, чтобы получающееся кричное железо содержало избыток углерода, так как в этом случае германий в нем не растворяется. Более производительный процесс — плавка золы с 20—25% угля в циклонной печи и подачей горячего воздуха (~600°), обогащающая возгоны германием в 5—15 раз [72].

По другому способу золу подвергают восстановительной плавке с флюсами (сода и окись кальция). Для лучшего извлечения галлия в шихту добавляют окись меди (медь — коллектор галлия). В получающийся при плавке медно-железный сплав (окись железа входит в состав золы) переходит более 90% Ge и до 80% Ga. Лучшее извлечение дос-

тигается при получении моносилкатного шлака, а также при добавлении в шихту плавикового шпата (уменьшается вязкость шлака). Из золы с $\sim 0,07\%$ Ge и $\sim 0,02\%$ Ga получается сплав с 3—4% Ge и 1,5—2% Ga [73].

Перевод германия в раствор. При выборе способа разложения германийсодержащих материалов большое значение имеет не только концентрация германия, но и форма его нахождения.

В летучей золе он содержится в виде окислов или германатов кальция, магния, железа, алюминия, которые легко выщелачиваются разбавленной кислотой. Из шлаков, где германий содержится преимущественно в виде силикогерманатов, разбавленная кислота его не извлекает [74].

Отмечалось, что из летучей золы германий легче выщелачивать тогда, когда его конденсация проходила при сравнительно низкой температуре. По-видимому, в этом случае имеет место только сорбция соединений германия на поверхности частиц. При высокой температуре конденсации германий химически связывается, что затрудняет извлечение его [75].

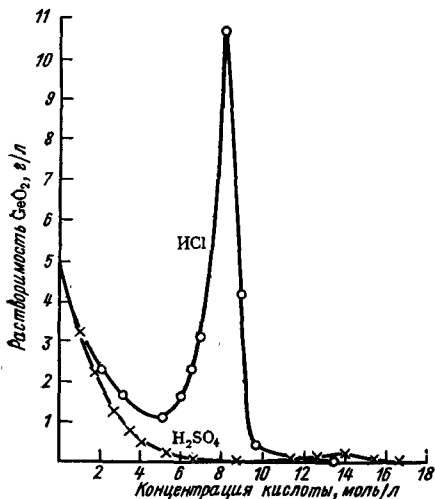


Рис. 46. Растворимость двуокиси германия в серной и соляной кислотах при 25° [76]

Содержащиеся в металлургических пылях германаты цинка легко разлагаются кислотой, тогда как германаты свинца разлагаются только тогда, когда находятся в стекловидном состоянии. Это относится также и к твердым растворам GeO_2 в SiO_2 . Поэтому рекомендуется быстрое охлаждение возгонов при их улавливании [62].

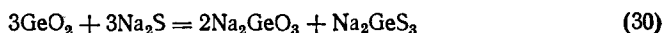
Выщелачивание водой. Сравнительно высокая растворимость GeO_2 (точнее — гексагональной модификации) в воде (см. рис. 41) позволяет в некоторых случаях извлекать германий выщелачиванием водой при нагревании. Водным выщелачиванием можно извлечь свыше 50% Ge из летучей золы [75]. На свинцово-цинковом заводе в Балене [Бельгия] водная обработка применяется для извлечения германия из свинцовых кеков после выщелачивания фьюминг-возгонов.

Выщелачивание кислотами. Растворимость GeO_2 в минеральных кислотах (за исключением соляной) меньше, чем растворимость в воде (рис. 46). Роль кислоты сводится к разрушению нерастворимых соединений, например германатов тяжелых металлов. Концентрация применяемой серной кислоты самая различная. На американских цинковых заводах для извлечения германия из свинцовых кеков после нейтрального выщелачивания применялась концентрированная H_2SO_4 , а из летучей золы рекомендуется извлекать 0,05 н. кислотой [75].

Для выщелачивания из возгонов циклонной плавки оптимальная начальная концентрация серной кислоты 5,5—6,5% [77]. В ряде случаев при сернокислотном выщелачивании рекомендуется добавлять восстановители, в частности, пропускать SO₂. По-видимому, извлечение увеличивается за счет разрушения германата железа (III).

Иногда применяют сульфатизацию концентрированной серной кислотой при 400—500° с последующим выщелачиванием водой или разбавленной серной кислотой. Преимущество этого процесса — удаление большей части мышьяка с газами в виде As₂O₃. О разложении германиевых материалов концентрированной соляной кислотой с отгонкой GeCl₄ будет сказано далее.

Извлечение щелочами и сульфидами щелочных металлов. Германий можно перевести в раствор, сплавляя со щелочью, содой или выщелачивая раствором NaOH. Вместе с германием переходят в раствор соединения Si, Al, As, Sb и т. п. Так как извлечение не больше, чем при других способах, а переработка полученных растворов сложнее, щелочное вскрытие в настоящее время почти не применяется. Также почти не находит применения сульфидное вскрытие — сплавление с сульфатом натрия и углем, с содой и элементарной серой (с последующим водным выщелачиванием) или выщелачивание растворами сульфидов (полисульфидов) щелочных металлов. В этих процессах германий переходит в раствор в виде тиогерманатов и германатов щелочных металлов:

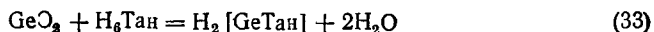


Извлечение растворами карбоната аммония. Для извлечения германия предложено выщелачивание при 30—40° растворами карбоната аммония (10—30%):

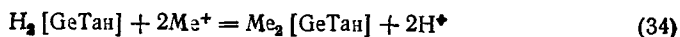


Германий из полученных растворов может быть осажден, например, в виде германата магния.

Выделение германия из растворов. Осаждение таннином. Известный в аналитической химии [16] метод осаждения таннином и таннинсодержащими дубильными экстрактами широко применяется для выделения германия из надсмольных вод коксохимических заводов и из других промышленных растворов. Таннин — смесь сложных эфиров глюкозы и *m*-дигалловой кислоты — образует с германием в кислой среде (pH 2—3) комплекс состава 1 : 1 — германийтанниновую кислоту [78]:



H₂[GeTан] — сильная двухосновная кислота. Находится в растворе в виде золя, который коагулирует под действием катионов металлов [79]:



При более высоком рН комплексобразование сопровождается сорбцией германия осадком таннинового комплекса [16]. Осаждают таннином из слабокислых растворов. Расходуется 40—50 кг таннина на 1 кг германия. Если в растворе есть другие элементы, осаждаемые таннином, его расход, естественно, увеличивается. Танниновые осадки прокаливают с целью удаления органических веществ, влаги и части мышьяка. При этом теряется до 2% германия вследствие частичного восстановления GeO_2 углеродом до GeO , летучей при температуре обжига. Обожженный продукт может содержать до 45% GeO_2 [59].

Танниновый метод редко применяют на заводах цветной металлургии, так как нежелательно загрязнение растворов органическими веществами.

Гидролитическое осаждение. Осаждение германатов. Добавление щелочи к водным растворам GeO_2 не дает осадка вследствие значительной растворимости германатов щелочных металлов. Однако в присутствии солей щелочных металлов или, что то же самое, при нейтрализации щелочью сильноокислых растворов можно выделить в осадок германаты. Максимальное осаждение при рН ~ 9 . Нейтрализация аммиаком приводит к более полному выделению, однако и в этом случае в растворе остается 0,2—0,3 г/л Ge. Метод осаждения германата аммония действием NH_4Cl был предложен для выделения германия из растворов со сравнительно высоким его содержанием, например после щелочного травления элементарного германия.

Практически полного выделения германия из растворов добиваются при его соосаждении с гидроокисями тяжелых металлов или алюминия за счет образования нерастворимых германатов [1]. Чаще всего пользуются соосаждением с железом. Для полного соосаждения отношение Fe : Ge в растворе должно быть порядка 25—100. При наличии в растворе магния достаточно только 10—15-кратного количества железа. При соосаждении с железом (III) или алюминием рН раствора доводят до 4,5—6, с медью или никелем — до 6—7,5. По данным [80], для полного соосаждения германия с железом требуется более высокий рН, а именно 7 и выше. Регулируют рН, добавляя соду, аммиак, окись цинка. Хорошие результаты получаются при нейтрализации раствора окисью магния (вследствие нерастворимости германата магния). Рекомендуется осаждать в две стадии: сначала при рН 4—5 — часть гидроокисей, получая богатый германиевый осадок; затем при более высоком рН осаждать полностью, получая бедный материал, возвращаемый на переработку.

Присутствие в растворе больших количеств мышьяка затрудняет осаждение германия, так как арсенаты осаждаются при более низком рН. Для удаления мышьяка его предварительно окисляют до As(V), затем нейтрализуют раствор до рН 2—2,2. Подавляющая часть мышьяка осаждается в виде арсенатов тяжелых металлов, тогда как гетери германия с осадком составляют всего 3—5% [59].

Осаждение в виде сульфида. Сульфид германия осаждается только из сильноокислых растворов. Малые концентрации германия могут быть выделены в осадок в результате соосаждения с сульфидами тяжелых металлов, а особенно с сульфидом мышьяка (V). Этим процессом

пользуются, например, на некоторых цинковых заводах [66], но редко — из-за низкого содержания германия в получаемых осадках и сложности их дальнейшей переработки.

Выделение цеменацией. Цементация германия из растворов более активными металлами (Zn, Fe) происходит после выделения меди и до выделения кадмия. Оптимальные условия выделения германия на цинке: концентрация 20—50 г/л серной кислоты и перемешивание 1—2 ч при пониженной температуре [81]. Цементацией пользовались на некоторых цинковых заводах для получения германиевых концентратов. Широкому применению этого метода мешают медленность процесса, а также большие потери германия в виде гидридов. Высокая кислотность раствора, избыток цинковой пыли при цементации, а также присутствие меди и мышьяка в растворе увеличивают улетучивание германия [65.]

Выделение адсорбцией и ионным обменом. Эти методы очень перспективны, особенно для извлечения германия из бедного сырья (рудничные воды, воды обогатительных фабрик, воды от тушения кокса и т. п.). Германий сорбируется из растворов активированным углем (например, марки БАУ). Лучше всего адсорбция происходит из нейтральных растворов. Для десорбции рекомендуется 1%-ный раствор NaOH [82].

Ионообменное выделение достигается с помощью слабоосновных анионитов, например ЭДЭ-10П. Германий может сорбироваться как из слабощелочных, так и из слабокислых растворов, но при сорбции из щелочных растворов емкость смол гораздо больше [83]. Максимальная сорбция при pH около 9. С ростом концентрации емкость анионитов резко увеличивается за счет перехода ионов метагерманата в пентагерманат [84]. Для десорбции может применяться либо соляная кислота [6—8 н.], либо 5—10%-ный раствор едкого натра. Синтезированы иониты, избирательно сорбирующие германий, например АН-31, получаемый конденсацией эпихлоргидрина с аммиаком и полиэтиленполиаминами. Кроме германия, этим ионитом сорбируются только молибден и сурьма [85]. Оптимальной является сорбция из почти нейтральных растворов (pH 6—8). Десорбция проводится 6 н. соляной кислотой. За один цикл сорбции — десорбции концентрация германия в растворе повышается в 15—20 раз [86, 87].

Большой интерес представляют адсорбционно-комплексобразовательные процессы — извлечение германия с помощью сорбентов, обработанных комплексобразователем — лимонной или винной кислотой, оксихинолином, пирокатехином, таннином и т. п. В качестве примера можно привести разработанный в ГДР [88] способ адсорбции на смоле, насыщенной таннином. Смола Вофатит Е, имея аминогруппы, обладает слабым положительным зарядом. Она очень пориста, способна набухать. Таннин, как отрицательно заряженный коллоид, прочно связывается с ней при медленном пропускании 3—5%-ного раствора.

Германий лучше всего поглощается обработанной таким образом смолой из 0,1 н. сернокислого раствора. Поглощительная способность 20—25 мг Ge на 1 г сухой смолы. Присутствие цинка в растворе сни-

жает емкость. После насыщения смолу промывают водой; германий десорбируют 9—10 н. соляной кислотой. Таннин при такой обработке из смолы почти не удаляется, так что новое насыщение требуется только после 6—8 циклов. Из солянокислого элюата германий выделяют отгонкой [88].

Извлечение экстракцией. Перспективный метод — экстракция германия из солянокислых растворов тетрахлоридом углерода, хлороформом, бензолом, трибутилфосфатом, керосином и т. п. Их различие в экстракционной способности невелико. По-видимому, во всех случаях экстрагируется GeCl_4 [89]. Коэффициент распределения увеличивается с концентрацией кислоты и при экстракции тетрахлоридом углерода из 9 н. HCl равен примерно 300 (для мышьяка в этих условиях не превышает 6) [90]. Соляная кислота при экстракции растворяется незначительно. Можно использовать смеси серной и соляной кислот или добавлять в кислые растворы хлорид натрия, калия, магния или кальция. Экстрагировать можно из растворов или из пульп непосредственно после кислотного разложения. Реэкстрагируют водой — выпадает осадок GeO_2 [90].

Предложена схема выделения германия из раствора, сочетающая сорбцию и экстракцию, а именно экстракционная десорбция германия с ионита — промывка смолы концентрированной соляной кислотой и керосином. Германий практически полностью переходит в органическую фазу, где его концентрация по сравнению с исходным раствором увеличивается в ~ 100 раз [91].

Технологические схемы извлечения германия из различного вида сырья. Переработка германитовых и реньеритовых концентратов. Был предложен ряд методов переработки германита разложением, например, азотной и серной кислотами, концентрированным раствором NaOH , хлорированием и т. д. На заводе в Олене (Бельгия) одно время использовали гидрометаллургическую схему. Концентрат обжигали, огарок выщелачивали серной кислотой. Полученный раствор упаривали примерно в десять раз и охлаждали, интенсивно перемешивая. Выпавшую в осадок GeO_2 затем разлагали концентрированной соляной кислотой и отгоняли GeCl_4 [59]. Из-за низкого извлечения этот способ был заменен другим.

По новому способу (рис. 47) концентрат брикетируют с нефтяным пеком. Брикет в смеси с коксом нагревают в ретортной печи до $\sim 900^\circ$ в токе генераторного газа. Восстановительная атмосфера способствует возгонке германия в виде GeS вместе с As_2S_3 , сульфид свинца возгоняется незначительно. Возгоны подвергают окислительному обжигу при 550° . Мышьяк в основном улетучивается в виде As_2O_3 . Остаток, содержащий 20—30% GeO_2 и 35—50% свинца, обрабатывают концентрированной HCl , отгоняя GeCl_4 [59].

Извлечение из пылей медеплавильных заводов. Пыль, получаемая при плавке медных руд и концентратов месторождения Кипуши (Заир), содержит до 0,5% Ge . Ее перерабатывают по следующей схеме (рис. 48). Увлажненную пыль сульфатизируют при $450\text{—}500^\circ$ во вращающейся барабанной печи. Улетучивается до 90% As . Продукт сульфатизации выщелачивают отработанным кад-



Рис. 47. Схема переработки германита

миевым электролитом до конечной кислотности 10—15 г/л. Из раствора, содержащего 1,5—2 г/л Ge, осаждают мышьяк, окисляя его перманганатом калия и нейтрализуя раствор известняком до pH 2,2—2,4. Из очищенного раствора действием MgO осаждают германий. На первой стадии осаждается богатый оборотный концентрат (8—10% Ge), затем получают бедный оборотный продукт [59].

Обычно пыли медеплавильных заводов содержат гораздо меньше германия — порядка сотых и тысячных долей процента. Их рекомендуется подвергать предварительному термическому обогащению [70, 71]. Переработка вторичных возгонов предусматривает либо сульфатизацию в кипящем слое (с отгонкой мышьяка), либо выщелачивание 6%-ной H_2SO_4 [92]. Растворы в случае нужды могут быть очищены от мышьяка вышеописанным способом — окислением и нейтрализацией до pH 2—2,2. После этого производят двухстадийное гидролитическое осаждение германия, добавляя (в качестве носителя) сульфат железа. Более бедный второй осадок возвращают в переработку. После выделения германия цинковой пылью осаждается медно-кадмиево-таллиевая губка [93]. Галлий может быть выделен, например, дихроматным методом (рис. 49).

Извлечение из отходов свинцово-цинкового производства. Сырье для получения германия — раз-

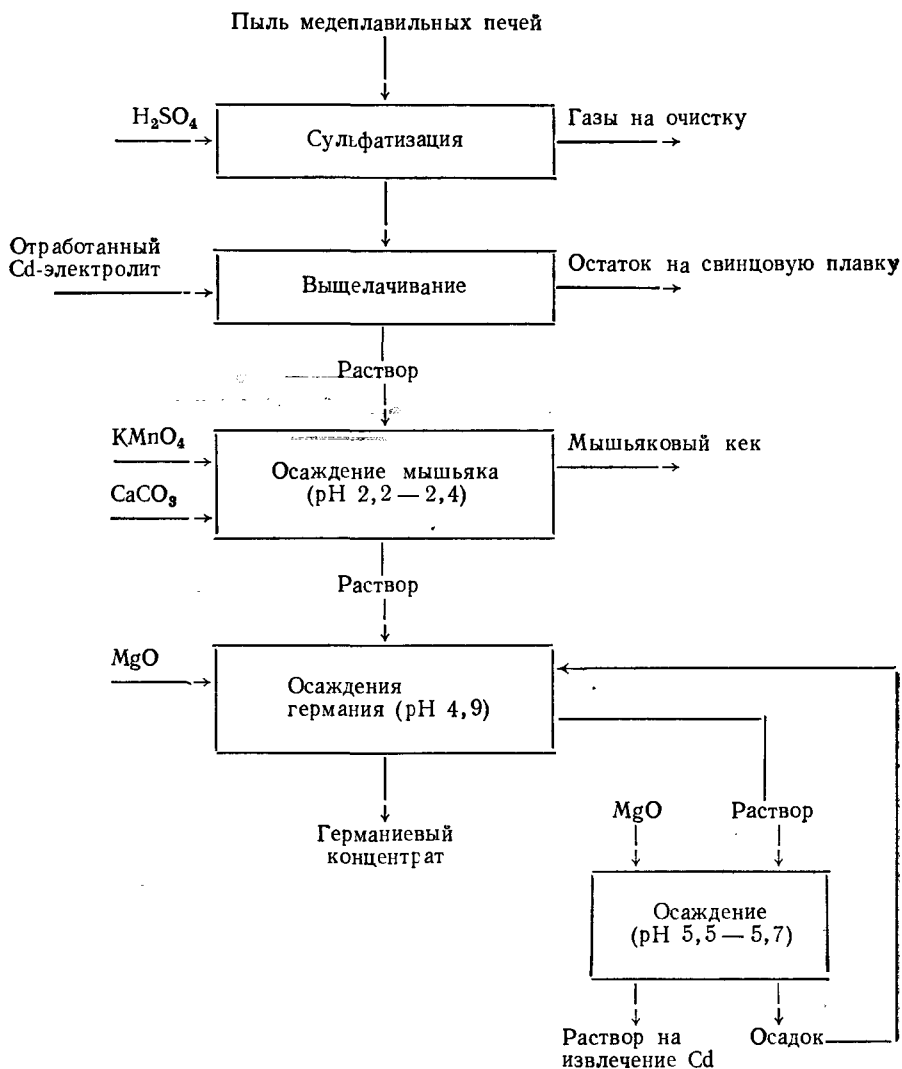


Рис. 48. Схема извлечения германия из пылей на заводе в Колвези (республика Заир)

личные возгоны или остатки от их выщелачивания («свинцовые кеки»). Отходы цинкового производства — основные источники германия в США. Например, на цинковом заводе «Игл—Пичер» (штат Оклахома) пыли от агломерации цинковых концентратов подвергают сернокислотному выщелачиванию. Из раствора цинковой пылью осаждают медь и германий, оставляя кадмий в растворе. Осадок растворяют в серной кислоте, и осаждение цементацией повторяют. Очищенный концентрат обжигают и обрабатывают соляной кислотой, отгоняя GeCl_4 .

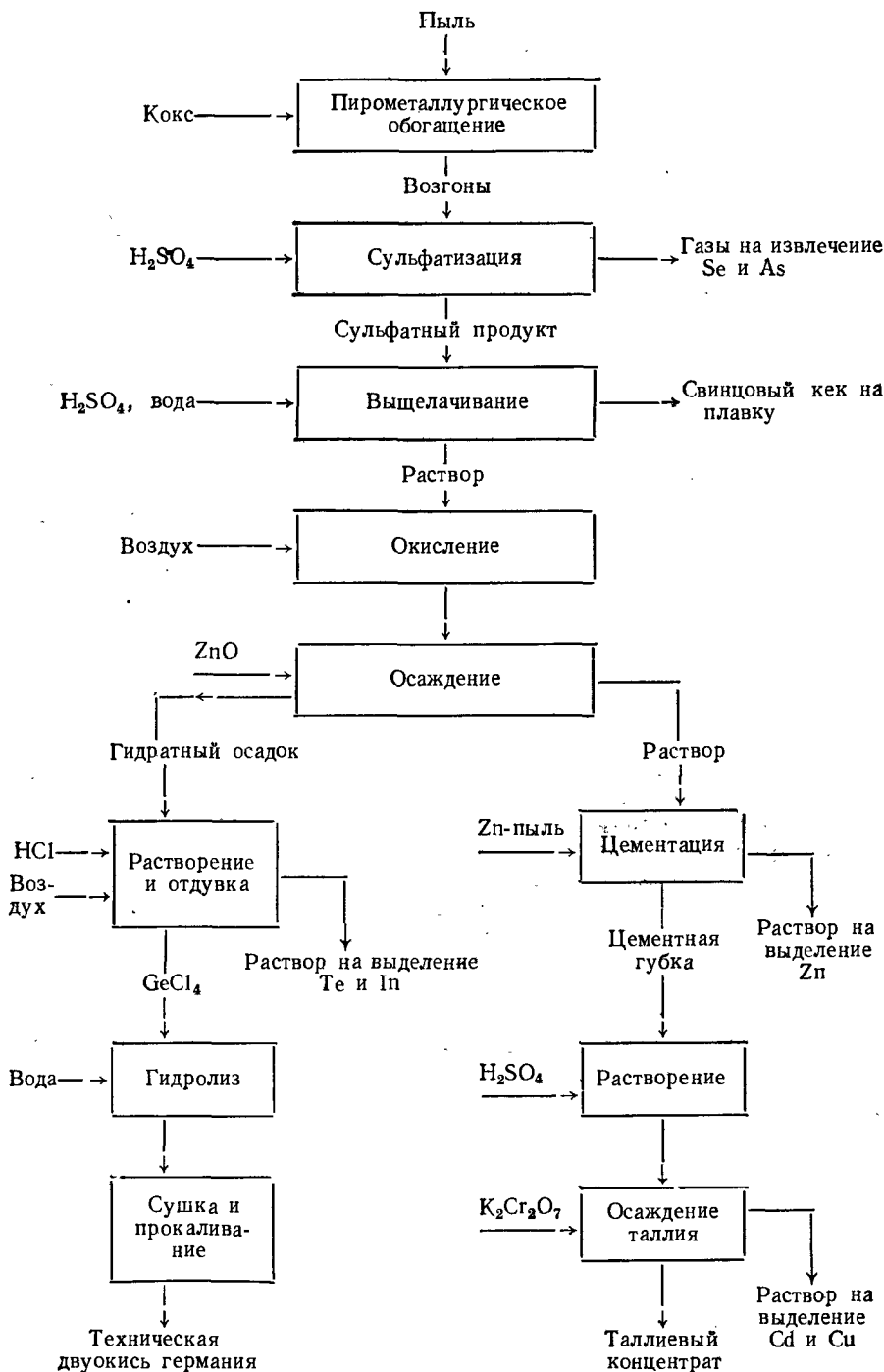


Рис. 49. Схема переработки пылей медеплавильных заводов [93]

На заводе Фейермонт пыли агломерации сначала подвергают нейтральному выщелачиванию для извлечения кадмия, а затем остаток — свинцовый кек — довыщелачивают горячей серной кислотой. Раствор очищают от меди цементацией, и осаждают из него сульфидный германиевый кек. Егь обжигают, выщелачивают серной кислотой для удаления кадмия и части мышьяка, после чего остаток обрабатывают соляной кислотой, отгоняя GeCl_4 [59].

На бельгийском заводе в Бален-Везеле германий извлекают из окислов, полученных в шлаковозгонных печах, где перерабатывают шлаки свинцовой плавки и отвальные кеки цинкэлектролитного производства. Остатки после нейтрального выщелачивания этих окислов содержат до 0,3% Ge. Их обрабатывают водой, нагревая. После фильтрации раствор охлаждают, и регулированием pH выделяют германий в осадок. Полученный германиево-железный кек содержит 2—3% Ge. Его растворяют в соляной кислоте и отгоняют GeCl_4 [59].

В качестве примера комплексной переработки отвалных кеков цинкового производства приводим технологическую схему (рис. 50) извлечения германия, индия и галлия на заводе Порто-Маргера (Италия). Исходный кек содержит по 0,08—0,1% Ge и In и 0,03—0,04% Ga. Кек обрабатывают при 80° серной кислотой, пропуская SO_2 . Вместе с цинком и железом в раствор переходит большая часть Ge, In, Ga. После фильтрации раствор нейтрализуют известью. Так как железо в растворе в основном находится в двухвалентном состоянии, оно осаждается незначительно и «богатый осадок» (~0,2% Ge) растворяют в серной кислоте, пропуская SO_2 ; из кислого раствора осаждают германий таннином. Далее нейтрализацией раствора получают индиево-галлиевый концентрат. Его обогащают 3—4-кратным растворением в кислоте и осаждением аммиаком.

Извлечение германия из золы углей. Из летучей золы германий можно извлекать, выщелачивая разбавленной серной кислотой, обрабатывая щелочью, соляной кислотой с отгонкой GeCl_4 и т. д. Кроме обычной отгонки при повышенной температуре, известен процесс [94], по которому золу (процесс может быть применен и к другим германийсодержащим материалам, например к металлургическим пылям) суспендируют в 8—9,6 н. соляной кислоте при комнатной температуре; через суспензию в пенной колонне барботируют ток воздуха или инертного газа. Испарившийся GeCl_4 поглощают в другой пенной колонне раствором щелочи или, лучше, неполярным растворителем — тетрахлоридом углерода, бензином и т. п. Полученный раствор смешивают с соляной кислотой, после чего GeCl_4 отгоняют обычным порядком [94].

Прямая обработка золы соляной кислотой проста, но далеко не всегда дает хорошие результаты, так как германий оказывается связанным в силикатах и алюмосиликатах. Кроме того, обработка большого количества золы соляной кислотой вызывает трудности с подбором аппаратуры. Исходя из этого представляет интерес способ переработки золы восстановительной плавкой с извлечением не только германия, но и галлия [73]. Получаемый сплав, содержащий 3—4% Ge и 1,5—2% Ga, обрабатывают (рис. 51) хлором в разбавленном растворе

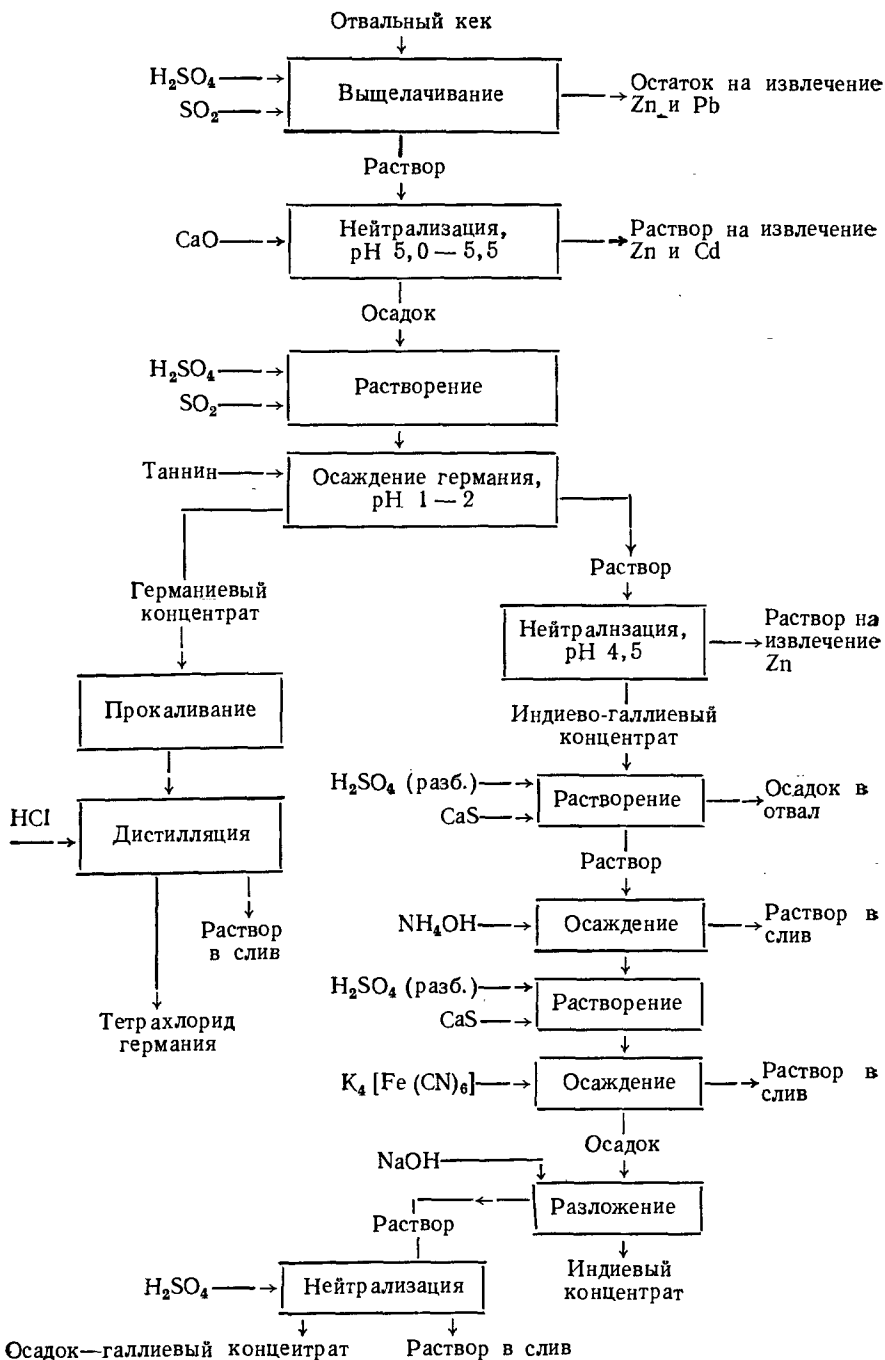


Рис. 50. Схема переработки отвалных кеков с извлечением германия на заводе в Порто-Маргера [59]

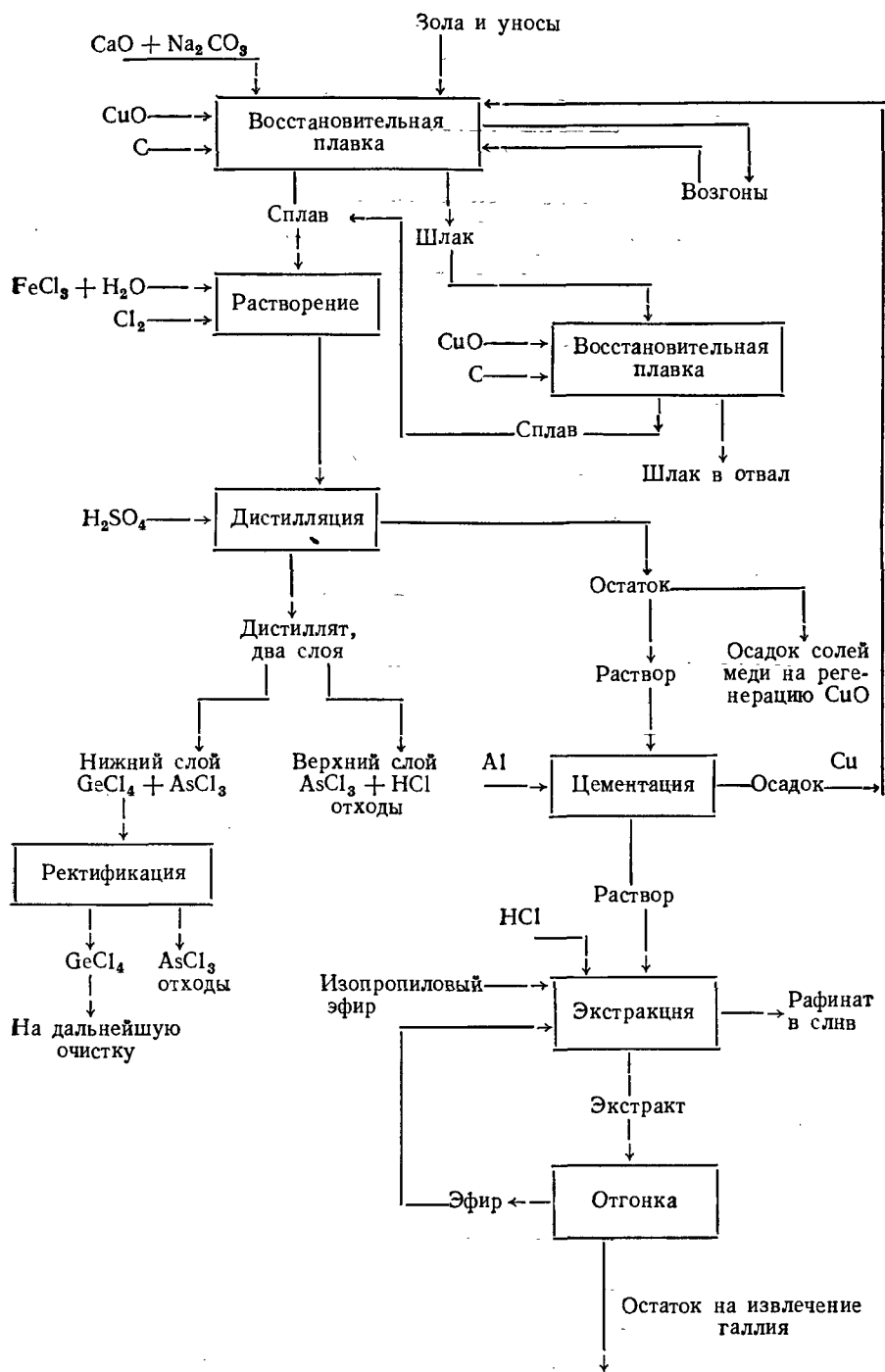


Рис. 51. Схема извлечения германия и галлия из золы и сажистых уносов [73]

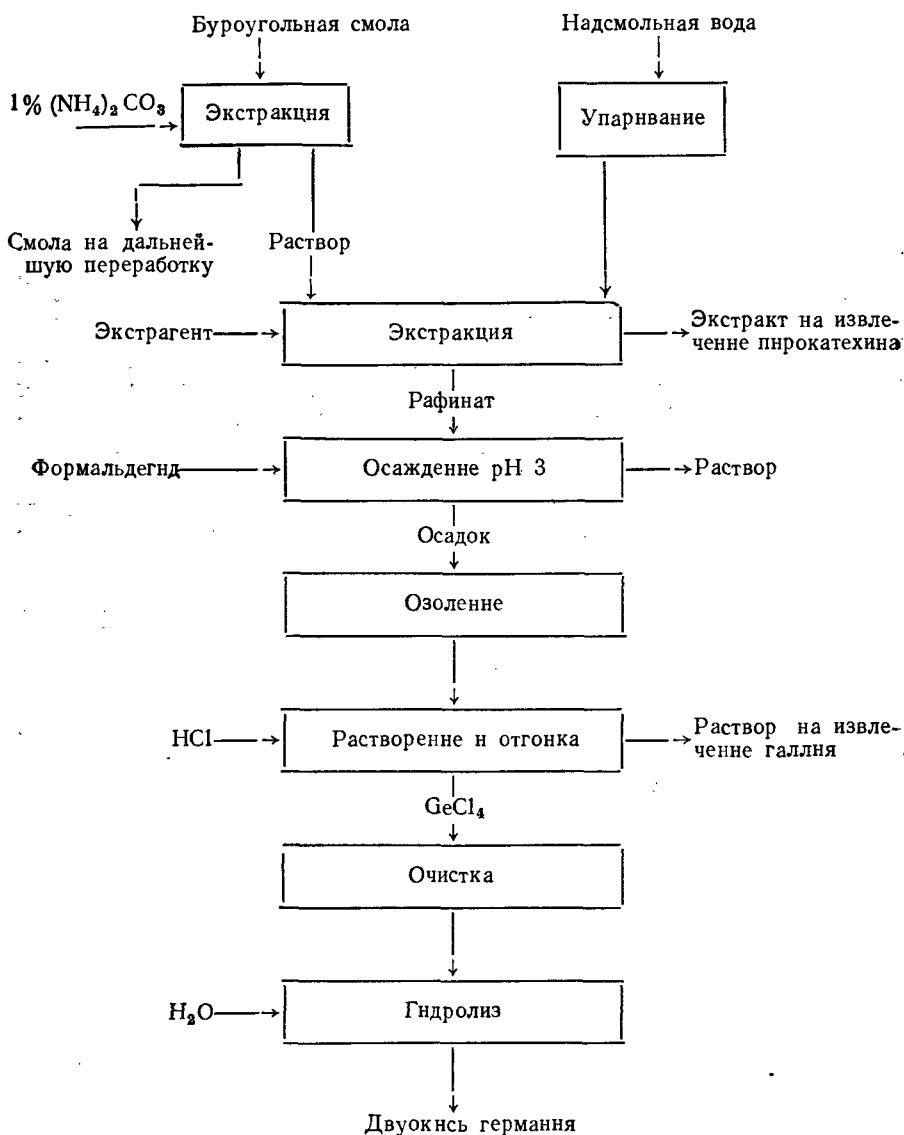


Рис. 52. Схема извлечения германия из продуктов переработки бурого угля [69]

FeCl_3 . Процесс автотермичен. Хлоридный раствор подкисляют серной кислотой (до 7 н.) и из него отгоняют летучие хлориды.

Хлорид галлия лишь незначительно переходит в дистиллят. Коэффициент разделения германия и галлия при дистилляции хлоридов достигает $n \cdot (10^2 \div 10^3)$ [95]. Конденсат расслаивается. Нижний слой состоит из GeCl_4 с $\sim 20\%$ AsCl_3 , верхний — из соляной кислоты с AsCl_3 ,

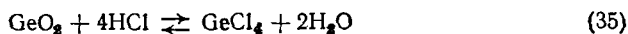
почти не содержащей германия. Тетрахлорид после отделения от слоя соляной кислоты идет на очистку. Из кислого раствора после отгонки летучих хлоридов галлий экстрагируют (после вытеснения меди и восстановления железа алюминием) изопропиловым эфиром [73].

Извлечение из продуктов коксования углей. Из надсмольных (аммиачных) вод, где концентрация германия 0,2—2 г/м³, чаще всего осаждают его таннином или таннинсодержащим дубильным экстрактом [59]. Танниновый осадок после фильтрации или центрифугирования озоляют и прокаливают, получая германиевый концентрат. Для извлечения германия из смолы ее обрабатывают разбавленным раствором сульфида или полисульфида натрия [59].

Оригинальный способ извлечения германия из продуктов переработки бурого угля предложен в Венгрии [69]. Германий экстрагируют из смол 1%-ным раствором (NH₄)₂CO₃ при нагревании в пленочном экстракторе (рис. 52). Эмульсии разделяют в суперцентрифуге. Вместе с германием экстрагируется и галлий, а также присутствующие в смоле дифенолы, в частности пирокатехин. Полученные растворы, содержащие 25—30 г/м³ GeO₂, смешивают с надсмольными водами, сконцентрированными упариванием. Из смешанного раствора большую часть фенолов извлекают экстракцией. Оставшийся раствор подкисляют до рН 2—3 и обрабатывают формальдегидом при кипячении. Германий в растворе находится в виде комплексов с пирокатехином и его производными. При добавлении формальдегида идет реакция конденсации с фенолами; образуются твердые смолы, захватывающие германий. Осадок отфильтровывают и прокаливают. Остаток (золу) с 3—5% GeO₂ перерабатывают обычным способом [69].

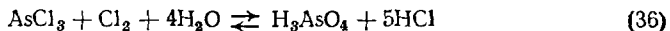
Получение высокочистого германия. Технология германия высокой чистоты включает получение GeCl₄, его очистку, гидролиз с целью получения GeO₂, восстановление двуокиси до элементарного германия и его кристаллофизическую очистку. Сырьем могут быть техническая GeO₂, богатые концентраты, а также германиевые отходы — загрязненные концы слитков, обрезки и абразивная пыль, бракованные изделия.

Получение тетрахлорида германия. В зависимости от исходного сырья в качестве хлорирующих агентов используют хлор и соляную кислоту. Обработка газообразным хлористым водородом, по-видимому, не находит применения. При обработке окисленных материалов протекает обратимая реакция:



На кривой растворимости двуокиси германия (см. рис. 46) имеется резкий максимум в случае 8 н. HCl, отвечающий эвтонической точке. В равновесии с более концентрированной кислотой находится GeCl₄. Если нормальность HCl менее 7 н., то тетрахлорид гидролизуются. Обычно начинают растворять в 11—12 н. кислоте, взятой в таком количестве, чтобы конечная кислотность была не ниже этого предела. Чтобы не увеличивать слишком сильно объем раствора, рекомендуется в конце процесса добавлять для поддержания оптимальной кислотности

серную кислоту [10]. Обрабатывают соляной кислотой обычно при нагревании. Вместе с GeCl_4 отгоняется хлористый водород, пока не достигается состав азеотропной смеси (17% HCl). Вместе с GeCl_4 из раствора отгоняется и AsCl_3 . Для уменьшения отгонки мышьяка можно производить дистилляцию в токе хлора, который окисляет мышьяк:



Присутствие хлора предотвращает также образование низших хлоридов германия. Благодаря ограниченной растворимости GeCl_4 в концентрированной HCl (см. рис. 46), конденсат разделяется на два слоя. Нижний слой (GeCl_4) далее передают на очистку. Для уменьшения потерь с отходящими газами вслед за конденсаторами ставят ловушки, орошаемые водой, раствором соды, аммиака или охлаждаемые жидким азотом. Чтобы выделить следы GeCl_4 из газов, рекомендуется поглощать тетрахлоридом углерода (HCl и Cl_2 в нем почти не растворяются). Из такого раствора германий можно выделить в виде GeO_2 водой или аммиаком.

Регенерируя отходы элементарного германия, чаще пользуются прямым хлорированием при $\sim 400^\circ$. Реакция хлорирования экзотермична. Поэтому нагрев требуется только для начала реакции, в дальнейшем температура регулируется током хлора.

При переработке мелкодисперсных отходов (так называемых шлифпорошков) применяется растворение германия в солянокислых растворах хлорного железа:



Так как основная масса этих отходов нерастворима в кислоте (корунд, карбид кремния, алмаз и т. п.), то можно применять 7—9 н. кислоту, не опасаясь гидролиза. Скорость растворения германия максимальна при концентрации FeCl_3 0,62 моль/л, что объясняется образованием комплексов типа $\text{H}_n\text{FeCl}_{3+n}$. Хлорное железо по отношению к GeCl_4 обладает высаливающим действием, но вследствие увеличения вязкости таких растворов скорость дистилляции GeCl_4 из них меньше [10]. После отгонки тетрахлорида растворы регенерируют, пропуская хлор.

Очистка тетрахлорида германия. Полученный технический GeCl_4 содержит большое число примесей: хлориды различных элементов (в первую очередь мышьяка), растворенные газы (хлор, хлористый водород и др.), органические и кремнийорганические соединения, а также увлеченные с парами твердые частицы — остатки концентратов или шлифпорошков. Основная и наиболее трудноудаляемая примесь — мышьяк.

Для глубокой очистки чаще всего используют методы экстракции и ректификации. В отдельных случаях применяют химические, сорбционные и кристаллофизические методы. Очистка GeCl_4 затруднена его очень большой реакционной способностью, особенно в сочетании с хлором и хлористым водородом. Такие обычные материалы аппаратуры, как кварц, стекло, эмаль, загрязняют тетрахлорид кремнием (в виде соединений с хлором и кислородом, силоксанов и т. п.), мышьяком и

т. п. Полиэтилен и винипласт загрязняют органическими соединениями. Наиболее стоек до $\sim 100^\circ$ фторопласт-4.

Очистка экстракцией основана на распределении мышьяка и других примесей между тетрахлоридом и соляной кислотой. Растворимость AsCl_3 в концентрированной соляной кислоте достигает 200—300 г/л. Коэффициент распределения трихлорида мышьяка между соляной кислотой и тетрахлоридом германия при сравнительно большой концентрации AsCl_3 близок к единице, но резко возрастает с уменьшением концентрации и при содержании мышьяка менее 0,005% достигает $2 \cdot 10^3$.

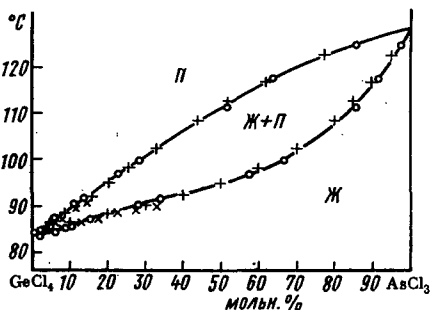


Рис. 53. Диаграмма кипения системы $\text{GeCl}_4 - \text{AsCl}_3$ при атмосферном давлении:

○ — по данным [93]; × — по данным [97];
+ — по данным [98]

Насыщение соляной кислоты хлором улучшает экстракционную очистку благодаря уменьшению концентрации AsCl_3 в водной фазе по реакции (36). Еще лучше действует добавленная к кислоте перекись водорода. Однократная экстракция GeCl_4 концентрированной соляной кислотой, в которую добавлен пергидроль, уменьшает содержание мышьяка с 0,6 до $6 \cdot 10^{-5}\%$. Экстракция соляной кислотой очень эффективна для удаления и других примесей, таких, как Sn, Ti, Sb, Cu, В [10].

Для очистки GeCl_4 можно использовать вышеописанную экстракцию тетрахлоридом углерода или другими органическими растворителями из солянокислых растворов.

Очистка ректификаций. В системе $\text{GeCl}_4 - \text{AsCl}_3$ не образуется азеотропа (рис. 53). Однако простая перегонка не дает удовлетворительного разделения этих веществ. Перегонка в присутствии хлора также не приводит к достаточно полному удалению мышьяка из-за частичной обратимости реакции (36) при температуре дистилляции вследствие наличия избытка соляной кислоты. Только ректификация в адиабатических колонках (с эффективностью ~ 40 теоретических тарелок) позволяет снизить содержание мышьяка примерно до $10^{-5}\%$; дальнейшее разделение происходит очень медленно и неполно.

При ректификации наряду с мышьяком удаляются и многие другие примеси. Коэффициент разделения α примесей в тетрахлориде германия (для разбавленных растворов) [99]: $\text{AsCl}_3 - 1,6-2,5$, $\text{SiCl}_4 - 2,8$, $\text{PCl}_3 - 1,37$, $\text{SbCl}_3 - 3,8-7,8$, $\text{CCl}_4 - 1,37$, $\text{CHCl}_3 - 2,3$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - 7$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} - 20$, $1,1\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 - 3,2$, $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 - 1,17$. Низкокипящие примеси хлора и хлористого водорода обладают высокой относительной летучестью. Они отделяются в начальный период работы колонны [10].

На практике обычно пользуются сочетанием ректификации с экстракцией. Можно при ректификации тетрахлорида добавлять в прием-

ник чистую концентрированную соляную кислоту, так что конденсирующийся GeCl_4 непрерывно экстрагируется. Еще более хорошие результаты дает непрерывная экстрактивная ректификация. В системе $\text{GeCl}_4 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ и в аналогичной системе с AsCl_3 (рис. 54) имеются тройные азеотропные точки. Однако в системе $\text{GeCl}_4 - \text{AsCl}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ четверной азеотропной точки нет. Это позволяет достичь необходимого разделения, эффективность которого возрастает при добавлении хлора (от 0,6 до 2 молей на моль AsCl_3). В результате экстрактивной

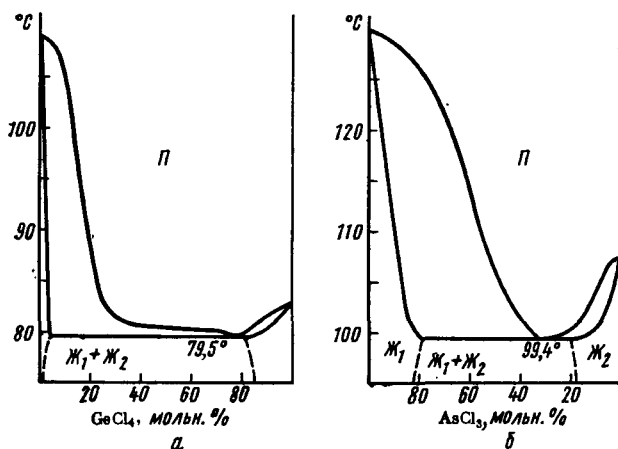


Рис. 54. Диаграммы кипения при атмосферном давлении систем: а — $\text{GeCl}_4 - \text{HCl}$ (азеотр.); б — $\text{AsCl}_3 - \text{HCl}$ (азеотр.) [13]

ректификации получается гетерогенная азеотропная смесь тетрахлорида с соляной кислотой, которая разделяется декантацией [10].

Химические методы очистки. Эти методы основаны либо на восстановлении примесей хлоридов до свободных элементов, либо на связывании их в комплексы. В промышленности применялось пропускание паров тетрахлорида через медную насадку [73]. AsCl_3 медленно реагирует с медью, а GeCl_4 остается неизменным:



В качестве восстановителей могут применяться и другие металлы — Mg , Zn , Sn и т. п., а также сера и метанол.

Предложен ряд комплексобразователей — трифенилкарбинол, α -нитрозо- β -нафтол, дитизон, пирокатехин и т. п., которые связывают хлориды Al , B , Zn , Ga , Fe , Sb и т. д. в комплексы, нерастворимые в GeCl_4 .

Недостаток химических методов — введение в тетрахлорид загрязняющих его реагентов. Поэтому после химической очистки необходимо дополнительно очищать GeCl_4 , например, дистилляцией [10, 99]. Вследствие этого такие методы находят ограниченное применение.

Сорбционные методы. Для очистки от бора, фосфора, мышьяка и т. п. примесей предложено сорбировать их либо из жидкого GeCl_4 , либо из его паров на активированном угле, силикагеле, ионообменных смолах, цеолитах, окислах алюминия, железа, титана, редкоземельных элементов и др. Например, в [100] рекомендуется очищать пары на сложном трехслойном сорбенте: слой инертного носителя, пропитанного *o*-нитроанизолом (для удаления хлоридов фосфора), слой окисленного активированного угля СКТ (для поглощения трихлорида мышьяка) и слой силикагеля АСМ (для поглощения хлоридов металлов).

К этой же группе методов можно отнести очистку частичным гидролизом. Образующийся при добавлении незначительного количества воды гель двуокиси сорбирует примеси из оставшегося жидкого тетрагидрида, который затем очищают дистилляцией [10].

Кристаллофизическая очистка. К числу перспективных методов очистки GeCl_4 , особенно небольших его количеств (например, для получения эпитаксиальных пленок), относится низкотемпературная зонная плавка или направленная кристаллизация. Большинство содержащихся в тетрагидриде примесей (Al, Fe, Mg, Bi, Cu, B, P и т. д.), а также тетрагидрид углерода, хлороформ, дихлорэтан и т. п. обладают благоприятными коэффициентами распределения [100—104]. Только для As, Si, Ti, Sn были получены недостаточно благоприятные коэффициенты. Для очистки от этой группы примесей перед кристаллизацией следует применять описанные ранее другие методы.

Гидролиз тетрагидрида. Очищенный GeCl_4 гидролизуют — при этом осаждается двуокись. Наименьшая ее растворимость наблюдается при концентрации HCl около 5 н. (см. рис. 46), которая получается при отношении объемов воды и тетрагидрида ($6,5 \div 6$) : 1. Реакция экзотермична ($\Delta H_{298}^\circ = 27$ ккал/моль). Поэтому процесс проводят при охлаждении. Чем ниже температура, тем выше степень гидролиза. Гидролиз в первые минуты идет очень бурно, затем скорость его резко снижается. Практически гидролиз завершается через 1—2 ч, но постепенное незначительное выделение GeO_2 может продолжаться до нескольких недель [10]. Снижение температуры приближает момент равновесия. Очевидно, при гидролизе на холоду образуются более мелкие зародыши двуокиси с большой реакционной поверхностью, что ускоряет процесс кристаллизации. Скорость гидролиза зависит также от кислотности среды. Наибольшая скорость при кислотности 5 н., отвечающей минимальной растворимости. Вследствие этого лучше всего вести гидролиз непрерывным способом при постоянной оптимальной кислотности. В таких условиях получается менее дисперсная «тяжелая» двуокись с меньшим содержанием воды, что также уменьшает адсорбционный захват примесей.

Отфильтрованный осадок сушат в вакууме при 150—200° или на воздухе при 300—500°. Полного удаления влаги не достигается, но это не имеет значения, так как далее следует восстановление водородом. Есть указания, что прокаливание двуокиси при ~800° позволяет получить более чистый продукт, так как способствует удалению примеси хлора (в виде оксихлоридов). Но при этом двуокись может превратиться-

ся в тетрагональную модификацию, восстанавливающуюся с большим трудом.

Если полученная двуокись недостаточно чиста (о чем судят по удельному сопротивлению полученного из нее пробного слитка германия), то ее обрабатывают соляной кислотой, и весь цикл очистки тетрахлорида повторяют снова.

Восстановление GeO_2 . GeO_2 восстанавливается до элементарного германия водородом:



Чтобы воспрепятствовать возгонке окиси германия, температуру поддерживают на уровне $650\text{--}675^\circ$, когда давление пара GeO невелико (см. рис. 41). Для ускорения процесса применяют слой двуокиси малой толщины (3—4 см).

Обычно восстанавливают в трубчатой печи в графитовых или кварцевых лодочках. Большой производительности можно добиться в печи кипящего слоя. Но для этого нужно, чтобы двуокись состояла из достаточно крупных частиц (≥ 130 мкм) [105]. Водород предварительно очищают от следов кислорода, влаги и других примесей.

После окончания восстановления (при толщине слоя 4,5 см на это требуется около 3 ч) температуру поднимают до $1000\text{--}1100^\circ$ для сплавления получившегося порошка. На этой стадии рекомендуется заменить водород каким-нибудь нейтральным газом, например азотом, так как водород заметно растворяется в расплавленном германии. После сплавления температуру медленно снижают. Иногда расплавленный германий подвергают направленной кристаллизации. Таким путем получают слитки поликристаллического германия, содержащие электрически активные примеси (т. е. влияющие на электрофизические свойства) порядка $10^{-6}\%$.

Кристаллофизическая очистка германия. Германий, полученный из двуокиси после самой тщательной очистки, все же недостаточно чист для использования в качестве полупроводника. Дальнейшую его очистку производят кристаллофизическими методами, в основе которых лежит распределение примесей между кристаллами и расплавом. Отношение концентрации примеси в кристаллах к ее концентрации в расплаве (когда расплав и кристаллы находятся в равновесии) называется коэффициентом распределения примеси. Если этот коэффициент меньше единицы, то образующиеся кристаллы обеднены примесью (она накапливается в остающемся расплаве), если больше единицы — наоборот.

Схема основных методов кристаллофизической очистки приведена на рис. 55. При направленной кристаллизации расплав постепенно кристаллизуется от одного конца контейнера до другого. Распределение примеси в слитке, полученном направленной кристаллизацией, описывается уравнением

$$c = kc_0(1 - g)^{k-1}, \quad (41)$$

где k — коэффициент распределения примеси; c_0 — начальная концентрация примеси в расплаве; g — доля закристаллизовавшегося расплава.

На рис. 56 показаны кривые распределения примеси по длине слитка после направленной кристаллизации при различном коэффициенте распределения.

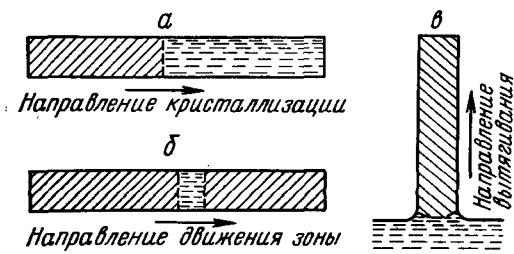


Рис. 55. Схема процессов кристаллофизической очистки:

а — направленная кристаллизация; б — зонная плавка; в — вытягивание из расплава

при различном коэффициенте распределения. Примеси с коэффициентом распределения меньше единицы при направленной кристаллизации накапливаются в конце слитка; примеси с коэффициентом распределения больше единицы накапливаются в начале слитка. От примесей с коэффициентом распределения, близким к единице, эффективной очистки не происходит.

Отделяя концы слитка, в которых накапливаются примеси, и проводя снова плавку и направленную кристаллизацию, можно провести дальнейшую очистку. Однако такой процесс дает малый выход очищенного материала и занимает много времени. Поэтому направленную кристаллизацию применяют только для предварительной очистки германия после восстановления.

Дальнейшую очистку производят методом зонной плавки. При зонной плавке (ее еще называют зонной перекристаллизацией) вдоль слитка перемещается расплавленная зона, создаваемая нагревателем. Распределение примеси по длине слитка после одного прохода расплавленной зоны описывается уравнением

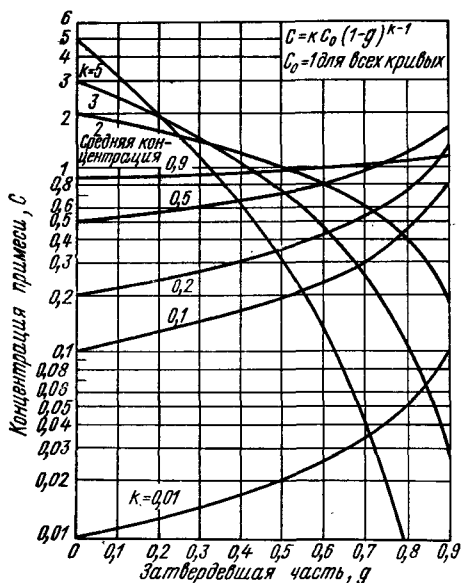


Рис. 56. Распределение примесей по длине слитка после направленной кристаллизации при различном коэффициенте распределения ($c_0 = 1$)

$$c = c_0 \left[1 - (1 - k) \exp \left(- \frac{kx}{l} \right) \right], \quad (42)$$

где l — длина зоны; x — расстояние от начала слитка; остальные обозначения те же, что и в (41).

Распределение примеси на конечном участке слитка, равном по длине l , уравнением

(42) не описывается. На этом участке фактически идет направленная кристаллизация, и, следовательно, распределение описывается уравнением (41). На рис. 57 представлены кривые распределения примеси по длине слитка. На оси абсцисс отложено расстояние от начала слитка, выраженное в длинах зон, т. е. x/l . При коэффициенте распределения, относительно близком к единице, в слитке после одного прохода зоны имеется средний участок с постоянной концентрацией, а также обогащенный и обедненный примесью концы. При очень малом или, наоборот, очень большом коэффициенте распределения участок с постоянной концентрацией отсутствует. Сравнивая рис. 56 и 57, видим: один проход расплавленной зоны дает меньшую степень очистки по сравнению с направленной кристаллизацией.

Преимущество зонной плавки — возможность многократного повторения процесса. Каждый последующий проход зоны вызывает дальнейшее оттеснение примеси и тем самым увеличивает степень очистки. Но эффективность процесса с увеличением числа проходов постепенно уменьшается; после какого-то числа проходов достигается состояние, при котором новые проходы уже не вызывают перераспределения. Это конечное распределение примеси по длине слитка описывается уравнением

$$c = A \exp(Bx), \quad (43)$$

где A и B — постоянные, определяемые из соотношений:

$$A = \frac{c_0 BL}{\exp(BL) - 1}, \quad (44)$$

$$k = \frac{Bl}{\exp(Bl) - 1} \quad (45)$$

(L — длина слитка; остальные обозначения те же, что и в предыдущих уравнениях).

Конечное распределение примеси по длине слитка показано на рис. 58. При малых k эти кривые отличаются большой крутизной. Но

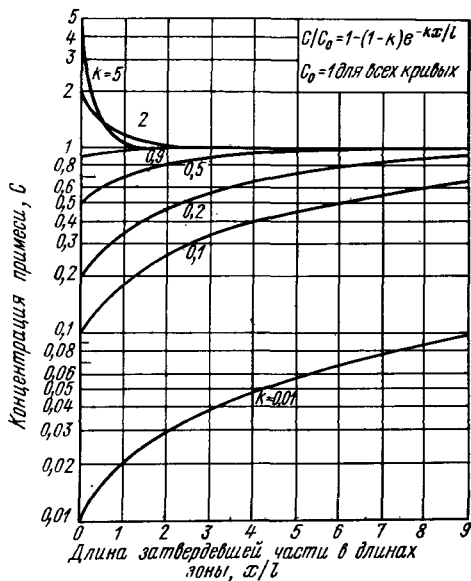


Рис. 57. Распределение примеси по длине слитка после одного прохода расплавленной зоны при различных значениях коэффициента распределения ($c_0 = 1$)

даже при сравнительно больших коэффициентах распределения может быть достигнута хорошая очистка. Например, при $k = 0,5$ начальная часть слитка может быть очищена от примеси более чем в 10 000 раз. Число проходов зоны, необходимое для достижения конечного распределения, определяется выражением

$$n = 2 \frac{L}{l} + (1 \div 2). \quad (46)$$

Как видно из (42—46), длина зоны — важный параметр, от которого зависят распределение примеси, необходимое число проходов и другие показатели процесса. При одном проходе увеличение длины зоны повышает степень очистки и выход очищенного материала (от всей длины слитка). Увеличение длины зоны также ускоряет достижение предельного распределения. Но само предельное распределение с увеличением длины зоны значительно ухудшается: уменьшаются степень очистки и выход очищенного материала. Поэтому на практике рекомендуется первые проходы делать с длинной зоной, а последующие — с короткой. Так, было показано, что 7 проходов зоны длиной $0,2L$ плюс 2 прохода зоны длиной $0,1L$ эквивалентны 12 проходам зоны длиной $0,1L$.

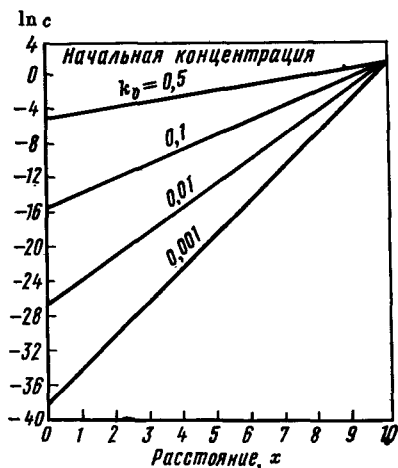


Рис. 58. Предельное распределение примеси по длине слитка после многократной зонной плавки при различном коэффициенте распределения

заметно при одном проходе зоны, но при большом их числе перенос может быть настолько значителен, что часть вещества перельется через край лодочки. Зависимость высоты слитка от расстояния после одного прохода зоны описывается уравнением, вполне аналогичным (42), в котором роль коэффициента распределения играет коэффициент объемного изменения при плавлении, равный отношению плотности твердой фазы к плотности жидкости. У большинства веществ плавление связано с расширением, поэтому у них коэффициент больше единицы и перенос происходит в направлении начала слитка.

У германия плавление сопровождается, аналогично воде, сжатием, вследствие чего вещество при зонной плавке переносится в направлении движения зоны. Для получения после зонной плавки слитков постоянного сечения можно наклонить лодочку на некоторый угол θ , определяемый из уравнения

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{2h_0}{l} (1 - \alpha), \quad (47)$$

где α — коэффициент объемного изменения при плавлении; h_0 — первоначальная высота слитка; l — длина зоны.

Схема установки для зонной плавки приведена на рис. 59. Если нежелательно соприкосновение расплава с контейнером, пользуются методом бестигельной зонной плавки. В этом случае расплавленная зона, как видно на рис. 60, удерживается в соприкосновении с твердой частью слитка силами поверхностного натяжения.

При очистке методом вытягивания (см. рис. 55, в), в расплавленное вещество опускают заправку (из того же вещества), которая затем медленно поднимается, увлекая за собой кристаллизующийся слиток. Если в качестве заправки применить монокристалл, то таким путем можно получить монокристаллический слиток (метод вытягивания монокристаллов

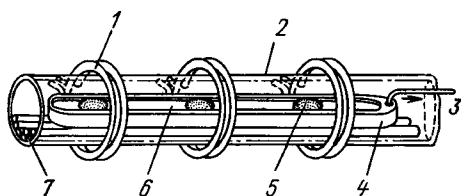


Рис. 59. Схема установки зонной плавки германия:

1 — индукционная катушка; 2 — кварцевая трубка; 3 — тяга; 4 — лодочка; 5 — расплавленная зона; 6 — твердая часть; 7 — направляющие стержни из кварца

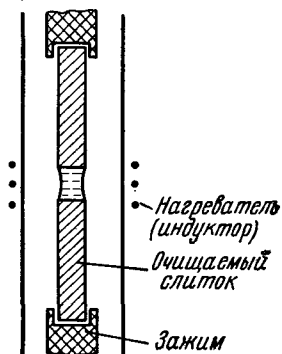


Рис. 60. Схема бестигельной зонной плавки

по Чохральскому). Регулируя скорость вытягивания и температуру расплава, можно добиться получения растущего слитка нужного диаметра и сохранения этого диаметра относительно постоянным во время процесса.

Распределение примеси в вытягиваемом из расплава слитке описывается уравнением (41). Уравнения (41—43) справедливы при соблюдении ряда условий — так называемых Пфановских приближений. Во-первых, коэффициент распределения — величина постоянная и не зависит от концентрации. Это отвечает предположению, что в диаграмме состояния системы основное вещество — примесь линии ликвидуса и отвечающая ей линия солидуса твердого раствора — прямые линии. Такое предположение оправдано только в области малых концентраций, и коэффициент распределения, вообще говоря, является функцией концентрации примеси. Во-вторых, диффузия в твердой фазе настолько мала, что ею можно пренебречь. В-третьих, примесь распределена по всему объему жидкой фазы равномерно. Так как фронт кристаллизации движется со скоростью, превышающей скорость диффузии примеси в расплаве, перед фронтом кристаллизации образуется слой, обогащенный примесью (когда коэффициент распределения меньше единицы), или, наоборот, обедненный примесью. Содержание примеси

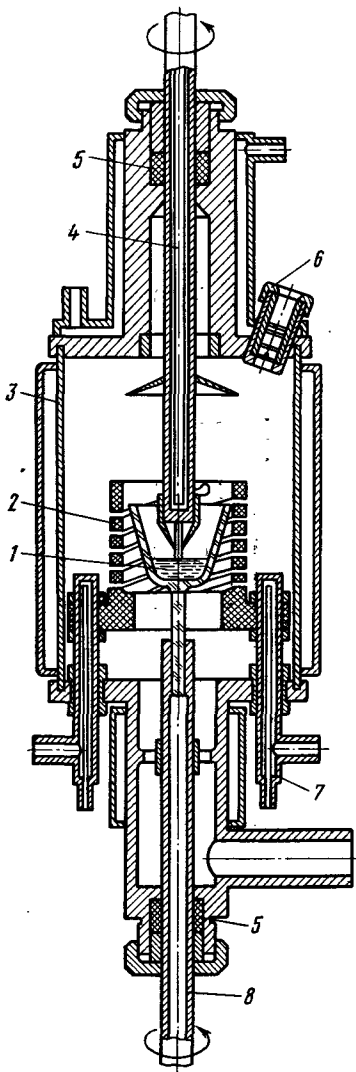


Рис. 61. Схема установки для получения монокристаллов германия вытягиванием из расплава:

1 — тигель с германием; 2 — графитовый нагреватель; 3 — водоохлаждаемый стальной цилиндр; 4 — шток, к которому прикреплена затравка; 5 — вакуумное уплотнение; 6 — смотровое окно; 7 — водящие ток электроды; 8 — вал для вращения тигля

в выделяющейся твердой фазе определяется ее концентрацией не во всем объеме расплава, а только в граничном слое. Поэтому реально наблюдаемый коэффициент распределения (так называемый эффективный коэффициент распределения $k_{эф}$ — отношение концентрации примеси в твердой фазе к средней концентрации примеси в расплаве) отличается от теоретического, определяемого диаграммой состояния. Эффективный коэффициент распределения всегда лежит между значением равновесного коэффициента и единицей. Он зависит от скорости кристаллизации, коэффициента диффузии примеси в расплаве и толщины диффузионного слоя, т. е. от условий перемешивания расплава в зоне. Эта зависимость определяется уравнением, выведенным Бартоном, Примом и Слехтером:

$$k_{эф} = \frac{k}{k + (1 - k) \exp\left(-\frac{f\delta}{D}\right)}, \quad (48)$$

где f — скорость кристаллизации; δ — толщина диффузионного слоя; D — коэффициент диффузии.

Для улучшения очистки нужно максимально приблизить величину эффективного коэффициента к равновесному. Для этого по возможности уменьшают скорость кристаллизации (скорость движения зоны или скорость вытягивания) и усиливают перемешивание расплава, из-за чего уменьшается толщина диффузионного слоя. В реальных условиях на процессе отделения какой-либо примеси оказывают влияние другие компоненты. При выращивании монокристаллов наблюдается зависимость коэффициента распределения от кристаллографического направления. Подробнее кристаллофизические методы разобраны в [106—109].

Зонную плавку германия чаще всего проводят в графитовых ло-

дочках, в атмосфере аргона или водорода, или же в вакууме. При плавке в вакууме происходит дополнительная очистка за счет испарения летучих примесей. Расплавленные зоны обычно создаются высокочастотным индукционным нагревом. Длина зоны от 2 до 6 см, скорость движения зоны 4—6 мм/мин [110—112]. Для предотвращения изменения формы слитка иногда наклоняют лодочку под углом $\sim 5^\circ$. Обычно пользуются 6—10 проходами зоны, так как дальнейшее увеличение их числа мало сказывается на чистоте германия. Все примеси, кроме бора и кремния, имеют коэффициенты распределения меньше единицы и, следовательно, отесняются в конец слитка (табл. 52).

После зонной очистки примерно 75% всего слитка содержит электрически активные примеси в количестве $1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-7}\%$.

На конечной стадии технологии — выращивании монокристаллов — германий дополнительно очищается. Выращивают монокристаллы, как правило, по методу Чохральского. Слитки германия расплавляют в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., в атмосфере аргона или водорода. В расплав при температуре немного выше точки плавления германия опускают монокристаллическую затравку. По мере подъема затравки германий кристаллизуется на ней, образуя вытягиваемый из расплава монокристаллический слиток с той же кристаллографической ориентацией, что и исходная затравка (рис. 61). Для перемешивания расплава и выравнивания температуры как тигель, так и затравкодержатель с растущим кристаллом вращают в противоположные стороны. Полученный таким путем монокристаллический германий имеет электропроводность, близкую к его собственной проводимости (60 Ом·см), т. е. остающиеся в нем примеси почти не сказываются на его электрофизических свойствах. Этому отвечает содержание электрически активных примесей порядка $1 \cdot 10^{-8}\%$.

Прочие способы получения чистого элементарного германия. Очень чистый германий может быть получен фракционной термической диссоциацией моногермана GeH_4 . Нагреванием до 300° GeH_4 освобождают от примеси мышьяка, так как AsH_3 разлагается при этом. Дальнейшим разложением GeH_4 при температуре 400° получается чистый германий.

Таблица 52

Коэффициенты распределения примесей в германии

Примесь	Коэффициент распределения	Примесь	Коэффициент распределения	Примесь	Коэффициент распределения
Li	0,002	Ga	0,087	Bi	$1,65 \cdot 10^{-5}$
Cu	$1,5 \cdot 10^{-5}$	In	$7 \cdot 10^{-4}$	V	$\leq 3 \cdot 10^{-7}$
Ag	$3 \cdot 10^{-6}$	Tl	$4 \cdot 10^{-5}$	Ta	0,008
Au	$1,3 \cdot 10^{-5}$	Si	5,5	O	0,11
Mg	$1 \cdot 10^{-5}$	Sn	$1,9 \cdot 10^{-3}$	Mn	$1 \cdot 10^{-6}$
Zn	$4 \cdot 10^{-4}$	Pb	$1,7 \cdot 10^{-4}$	Fe	$3 \cdot 10^{-5}$
Cd	$1 \cdot 10^{-5}$	P	0,08	Co	$\sim 10^{-6}$
B	17,4	As	0,02	Ni	$5 \cdot 10^{-6}$
Al	0,073	Sb	0,003	Pt	$5 \cdot 10^{-6}$

Для выращивания эпитаксиальных пленок германия используют реакцию восстановления GeCl_4 (а также GeBr_4 или GeI_4) водородом на нагретой ($650\text{--}950^\circ$) поверхности [112]. Эта реакция может быть использована и для получения компактного германия.

Охрана труда. Элементарный германий и его окисные соединения не токсичны. Однако в виде пыли они вызывают раздражение дыхательных путей. Поэтому для них установлена предельная допустимая концентрация в воздухе 2 мг/м^3 . Тетрахлорид германия под действием влажного воздуха выделяет токсичный дым. Его концентрация в воздухе не должна превышать 1 мг/м^3 . Токсическими свойствами обладают германоводороды.

ЛИТЕРАТУРА

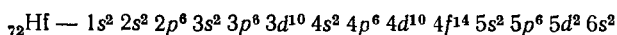
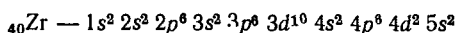
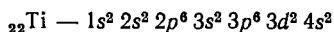
1. И. В. Тананаев, М. Я. Шпирт. Химия германия. «Химия», 1967.
2. В. И. Давыдов. Германий «Металлургия», 1964.
3. И. П. Ломашев, Б. И. Лосев. Германий в ископаемых углях. АН СССР, 1962.
4. В. Г. Тронеv, М. Е. Чибирева. ЖНХ, 1, 2278 (1956).
5. I. F. Sarver, F. A. Hummel. J. Am. Ceram. Soc., 43, 336 (1960).
6. J. F. Write, E. R. Schaw, J. F. Corvin. Amer. Mineral., 43, 580 (1958).
7. E. Hauser, H. Nowotny, K. J. Seifert. Monatsh. Chem., 101 715 (1970).
8. H. Böhm. Naturwissenschaften, 55, 648 (1968).
9. В. А. Вехов, Б. С. Витухновская, Р. Ф. Доронкина. Изв. вузов. Химия и химич. технология, 7, 1018 (1964).
10. В. М. Андреев, А. С. Кузнецов, Г. И. Петров, Л. Н. Шигина. Производство германия. «Металлургия», 1969.
11. Н. А. Васютинский, Ю. И. Рысьева, Г. И. Петров, А. Н. Сидоренко. Изв. АН СССР, НМ, 1, 1057 (1965).
12. Р. Л. Магунов, О. В. Заколodяжная, Н. М. Бондарь, М. П. Пуриг. Изв. АН СССР, НМ, 5, 1300 (1969).
13. Н. Ф. Туркалов, О. В. Заколodяжная, Р. Л. Магунов, Н. В. Лебедева. Укр. ХЖ, 33, 695 (1967).
14. Ю. П. Кузнецов, Е. С. Петров, А. И. Вахрушева. Изв. СО АН СССР, № 9. Сер. хим., вып. 4, 54 (1969).
15. В. А. Назаренко, А. М. Андрианов, УХ, 34, 1313 (1965).
16. В. А. Назаренко. Аналитическая химия германия. «Наука», 1973.
17. И. И. Алексеева, И. И. Немзер. ЖНХ, 16, 1857 (1971).
18. Х. Новотный. УХ, 27, 996 (1958).
19. H. Strupz. Naturwissenschaften, 47, 154 (1960).
20. Р. Г. Гребенщиков, Н. А. Торопов, В. И. Житова. Изв. АН СССР, НМ, 1, 1130 (1965).
21. Р. Ф. Доронкина, Б. С. Витухновский, В. А. Вехов. Изв. вузов. Химия и химическая технология, 14, 839 (1971).
22. В. А. Вехов, Б. С. Витухновский, Р. Ф. Доронкина. ЖНХ, 11, 237 (1966).
23. Г. А. Шагисултанова, Г. И. Курневич, Э. М. Лойко. ЖНХ, 13, 3100 (1968).
24. А. К. Ширвинская, Р. Г. Гребенщиков, Н. А. Торопов. Изв. АН СССР, НМ, 2, 332 (1966).
25. А. В. Загороднюк, И. П. Ковалевская, Р. Л. Магунов. Укр. ХЖ, 36, 836 (1970).
26. J. M. Peregny. Silicates industr., 33, 11 (1968).
27. И. В. Тананаев и др. Фосфаты четырехвалентных элементов. «Наука», 1972.

28. К. А. Авдеевская, В. С. Миронова. ЖНХ, 14, 2046 (1969).
29. Е. М. Нанобашвили, Е. С. Вачнадзе, Н. В. Путкарадзе, Л. А. Горджоладзе, Л. Г. Морчиладзе. Сернистые соединения индия, германия, галлия, олова и сурьмы. «Мецниереба» Тбилиси, 1971.
30. О. В. Заколюдажная, Р. Л. Магунов, И. П. Ковалевская. Изв. АН СССР, НМ, 8, 2023 (1972).
31. В. И. Маслов, И. Р. Полювянный. Тр. ин-та металлургии АН Каз. ССР, 21, 50 (1967).
32. G. H. Moh. N. Jb. Min. Abh., 94, 1125 (1960).
33. С. Г. Карбанов, В. П. Зломанов, А. В. Новоселова. Изв. АН СССР, НМ, 5, 1171 (1969).
34. Ю. А. Буслеев, С. П. Петросянец, В. П. Тарасов. ЖСХ, 10, 411 (1969).
35. Р. Л. Магунов, Н. Ф. Туркалов, О. В. Заколюдажная, Укр. ХЖ, 33, 799 (1967).
36. А. Н. Голубенко, Г. А. Коковин, Т. В. Федорова, В. С. Кравченко, Ф. А. Кузнецов. Изв. СО АН СССР, № 7, Сер. хим. вып. 3, 22 (1971).
37. N. Hai, K. Hein, K. Leirner. Neue Hütte, 16, 711 (1971).
38. В. Ф. Миронов, Т. К. Гар. Органические соединения германия. «Наука», 1967.
39. Р. Ф. Ролстен. Иодидные металлы и иодиды металлов. «Металлургия», 1968.
40. М. К. Тодрия, Н. И. Пирцхалава, И. Н. Один, В. А. Поповкин, А. В. Новоселова. Сообщ. АН Груз. ССР, 58, 581 (1970).
41. В. Ф. Дорфман, К. А. Большаков, И. П. Кисляков. Изв. АН СССР, НМ, 1, 37 (1965).
42. Ф. А. Кузнецов, Ю. М. Румянцев, С. В. Ткачев. Изв. СО АН, № 7, Сер. хим. вып. 3, 41 (1971).
43. Г. В. Самсонов. Нитриды. «Наукова думка». Киев, 1969.
44. В. С. Giessen, C. Voggtsee-Gautier. J. Solid State Chem., 4, 447 (1972).
45. Н. А. Горюнова. Сложные алмазоподобные полупроводники. «Советское радио», 1968.
46. L. R. Bidwell. J. Less. Common Met., 20, 19 (1970).
47. Г. В. Самсонов, В. Н. Бондарев. Германиды. «Металлургия», 1968.
48. Е. Гладышевский. Кристаллохимия силицидов и германидов. «Металлургия», 1971.
49. К. А. Авдеевская, И. В. Тананаев, В. С. Миронова. ЖНХ, 13, 1313 (1968).
50. P. Pichet, R. L. Veпоit. Inorg. Chem., 6, 1505 (1967).
51. F. Glockling. The Chemistry of Germanium. Academic Press., L, N-Y, 1969.
52. М. Лебр, П. Мазероль, Ж. Сатже. Органические соединения германия. «Мир», 1974.
53. Н. М. Эльхонес, В. П. Аверьянова, В. Н. Маслов. Германий и его соединения. Области освоенного и возможного применения. ВИНТИ, 1959.
54. Н. М. Эльхонес, Л. И. Локшина. Сб. тр. ВИМС, 23, 5 (1972).
55. А. И. Гинзбург, Ф. Л. Смирнов, Л. В. Чернышева, И. В. Шманенков, Г. С. Мамджи, В. М. Григорьев. Минералы германия и их месторождения. Гостеолтехиздат, 1959.
56. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. I. Геохимия редких элементов. «Наука», 1964.
57. В. М. Григорьев. Закономерности распределения германия в железорудных месторождениях. «Недра», 1971.
58. С. М. Манская, Т. В. Дроздова, Р. П. Кравцова. Геохимия, № 2, 188 (1965).
59. И. В. Шманенков, Н. М. Эльхонес и др. Основы металлургии, т. IV, «Металлургия», 1967, с. 576.

60. А. И. Окунев. Поведение некоторых редких и рассеянных элементов в процессах металлургической переработки медных руд и концентратов. ЦИИИЦветмет, 1960.
61. А. М. Оконишников. Поведение рассеянных элементов в производстве цинка и свинца. ЦИНТИ Каз. ССР, Алма-Ата, 1958.
62. A. Lange, H. F. Nadatovskiy, Freiburger Forschungsh, В 58, 47 (1961).
63. R. Wagenschapp, E. Scherz, Freiburger Forschungsh, В 99, 77 (1964).
64. В. Л. Клименко. Цветн. металлы, № 11, 17 (1971).
65. В. А. Лейцин. Цветн. металлы, № 3, 44 (1959).
66. Л. С. Гецкин, В. Н. Лексин. Извлечение редких металлов на предприятиях свинцово-цинковой промышленности зарубежных стран. ЦИИИЦветмет, 1962.
67. Г. А. Комлев, В. Н. Гареев. Цветн. металлы, № 3, 22 (1964)
68. М. М. Зайцев, Л. П. Петрунина, И. Л. Тарнавский, М. Я. Шпирт. Цвет. металлургия, № 2, 39 (1966).
69. М. Надаши, П. Такач, А. Хорват. Кокс и химия, № 3, 8 (1963).
70. М. Д. Галимов, А. И. Окунев. Цветн. металлургия, № 2, 29 (1961).
71. А. И. Окунев, М. Д. Галимов, А. А. Бурба, Ф. Д. Аптекаръ. Цветн. Металлургия, № 8, 40 (1962).
72. Л. Г. Матюшев, Н. П. Жукова, Г. Н. Веселая, Ю. И. Скворцов, А. Я. Наумов. Цветн. металлургия, № 8, 44 (1968).
73. А. Р. Поуэлл, Ф. М. Левен, Р. Е. Уолпол. Сб. «Германий». ИЛ, 1955, с. 23.
74. М. Я. Шпирт. Химия твердого топлива, № 4, 95 (1972).
75. L. Zahradnik, Z. Fogtanek, M. Stovik, J. Tugoleg, Z. Vondrakova. Chem. prumysl., 11, 337 (1961).
76. L. Wagner, H. Muller. Z. anorg. Chem., 287, 71 (1956).
77. Л. Н. Александрова, Л. П. Рузников, К. М. Старостина. Сб. тр. ВИМС, 23, 22 (1973).
78. А. М. Андрианов, В. П. Корюкова. ЖНХ, 15, 450 (1970).
79. Р. И. Остроушко. Изв. вузов, ЦМ, № 5, 79 (1966).
80. А. А. Шокол, Л. П. Андрусенко. Укр. ХЖ, 28, 1009, (1962),
81. А. Акылбеков. Тр. ВНИИЦветмета, 7, 172 (1962).
82. Д. Я. Евдокимов. А. П. Костюк. ЖПХ, 41, 1766 (1968).
83. И. А. Адаменко, Б. И. Лосев, И. А. Яворский. Химия твердого топлива, № 3, 65 (1972).
84. В. П. Мелешко, Г. Е. Дубровская. ЖПХ, 42, 2833 (1969).
85. З. И. Матвеева, П. Д. Новиков. Цветн. металлы, № 12, 46 (1971).
86. Н. М. Собинякова, В. В. Аносов, С. И. Балихина, Н. И. Гаврилов. ЖПХ, 45, 2195 (1972).
87. Н. М. Собинякова, В. В. Аносов, С. И. Балихина, А. П. Гуржианц, П. И. Проскурин. Цветн. металлы, № 8, 50 (1972).
88. S. Ziegenbalgs, E. Scheffler. Freiburger Forschungsh, В 58, 7 (1961).
89. Н. Н. Мурач, В. В. Крапухин, Ф. С. Куликов, В. Н. Черняев, Л. Г. Нехамкин. ЖПХ, 34, 288 (1961).
90. Е. А. Князев. Цветн. металлургия, № 17, 47 (1962).
91. Н. М. Собинякова, Ю. Б. Ногаев, У. А. Хоменцев. Сб. тр. ВИМС, 23, 85 (1972).
92. М. Д. Галимов, Л. Д. Кирр, Б. В. Степин, К. Ф. Запорова. Цветн. металлы, № 12, 61 (1961).
93. Л. Д. Кирр, А. И. Окунев, М. Д. Галимов, А. А. Бабаджан. Сборник материалов совещания по основным направлениям металлургии меди и сопутствующих редких металлов. ЦИИИЦветмет, 1961, с. 98.

94. V. Jirele, J. Völf, J. Tygoleg, L. Zahradnik. Чехослов. патент № 109839, 1964, РЖХим. 2Л92 (1965).
95. А. А. Бапуев, А. С. Черняк, Изв. АН СССР, ОТН, Metallургия, № 1, 76 (1963).
96. M. Green, J. A. Kafalas. J. Chem. Soc., 1604 (1955).
97. В. Н. Черняев, Н. И. Четвериков, В. К. Черножицкий, Л. В. Кожитов. Изв. вузов, ЦМ, № 2, 97 (1966).
98. С. А. Пожиткова, И. К. Семанина, В. М. Розенгауз, Э. П. Бочкарев, Л. А. Ниссельсон. ЖНХ, 14, 2219 (1969).
99. Н. Х. Аглиулов, И. А. Фещенко, Г. Г. Девятых. ЖПХ, 44, 2463 (1971).
100. Г. М. Курдюмов, В. А. Молочко. Хим. пром., № 9, 670 (1970).
101. В. А. Молочко, П. И. Федоров, Г. М. Курдюмов. Тр. по химии и хим. технологии (Горький), № 3, 40 (1969).
102. П. И. Федоров, В. А. Молочко, Г. М. Курдюмов, Г. В. Галочкина, Т. Ю. Смирнова. Изв. вузов, ЦМ, № 1, 82, (1970).
103. П. И. Федоров, В. А. Молочко, Г. М. Курдюмов, М. Б. Брагиска. ЖНХ, 15, 1398 (1970).
104. В. А. Молочко, Г. М. Курдюмов, П. И. Федоров. Сб. «Исследов. в области неорган. технологии. Соли, окислы, кислоты». «Наука», Л, 1972, с. 349.
105. И. С. Пашенко, Г. И. Петров, В. В. Крапухин, В. С. Малороссианов. Цветн. металлы, № 11, 46 (1971).
106. В. Дж. Пфанн. Зонная плавка. «Мир», 1970.
107. Н. Парр. Зонная очистка и ее техника. Metallургия, 1963.
108. А. Я. Нашельский, И. Ф. Черномордин. Современная теория и практика зонной плавки. Изд. ин-та «Цветметинформация», 1969.
109. В. Н. Вигдорович. Очистка металлов и полупроводников кристаллизацией. «Metallургия», 1969.
110. Б. А. Красюк, А. И. Грибов. Полупроводники германий и кремний. Metallургия, 1961.
111. Metallургия и технология полупроводниковых материалов. Под ред. Б. А. Сахарова. «Metallургия», 1972.
112. А. Я. Нашельский. Технология полупроводниковых материалов. «Metallургия», 1972.

Общая характеристика. Титан, цирконий и гафний — элементы IVB подгруппы периодической системы Д. И. Менделеева. Они относятся к числу переходных или *d*-элементов. Их валентные электроны находятся на двух близких по энергиям $(n - 1)$ *d*- и *ns*-орбиталях, причем $(n - 1)$ *d*-орбитали заполняются после *ns*-орбиталей. Их электронные формулы:



При образовании простых соединений атом титана прежде всего отдает 2 спаренных 4*s*-электрона; в этом случае степень окисления минимальна и равна II. Затем он может отдавать один или оба неспаренных *d*-электрона, что соответствует степеням окисления III и IV. Однако отрыв всех четырех электронов требует большой затраты энергии, что видно из потенциалов ионизации, поэтому ион Ti^{4+} реально не существует. Связи в соединениях Ti(IV) имеют преимущественно ковалентный характер, в соединениях Ti(II) для связей характерно преобладание ионной составляющей. Наиболее устойчивая степень окисления титана IV, поскольку в этом состоянии он имеет устойчивую конфигурацию, соответствующую конфигурации инертного газа (Ar). Низшие степени окисления реализуются только в соединениях, существующих в определенных условиях; на воздухе или в водных растворах Ti(II) и Ti(III) быстро окисляются до Ti(IV) .

Между титаном и цирконием имеется несомненное сходство, но есть и различие. Между цирконием и гафнием наблюдается исключительное химическое родство, объясняемое не только подобием строения электронных оболочек, но и тем, что их атомные и ионные радиусы почти одинаковы (следствие «лантаноидного сжатия»). Атом же титана значительно меньше, поэтому валентные электроны у циркония и гафния расположены на больших расстояниях от ядра, более эффективно экранированы от него внутренними электронными оболочками и, следовательно, менее прочно связаны с ядром. Потенциалы ионизации

ции их ниже, а степени окисления II и III еще менее характерны, чем для титана (табл. 53).

Таблица 53

Некоторые свойства титана, циркония и гафния

Свойство	Ti	Zr	Hf
Атомная масса	47,90	91,22	178,49
Атомный объем, см ³ /г-атом	10,7	14,6	13,43
Атомный радиус, Å	1,49	1,62	1,59
Ионный радиус, Å			
Me ⁴⁺	0,64*(0,62**)	0,87*(0,82**)	0,84*(0,82**)
Me ³⁺	0,69*(0,69**)		
Me ²⁺	0,80*(0,78**)		
Потенциал ионизации, эВ:			
Me ⁰ → Me ⁺ +e	6,83	6,95	5,5
Me ⁺ → Me ²⁺ +e	13,57	14,03	14,9
Me ²⁺ → Me ³⁺ +e	27,47	24,11	21,0
Me ³⁺ → Me ⁴⁺ +e	43,24	33,09	31,0
Параметры решетки, Å:			
к. ч. 12(г. п. у.)***, α-мод.	a=2,95, c=4,69	a=3,23, c=5,14	a=3,20, z=5,08
к. ч. 8(о. ц. к.)****, β-мод.	a=3,30	a=3,61	a=3,61
Температура α↔β-превращения, °С	885	862	1950
Плотность α-модификации	4,50	6,49	13,09
Т. пл., °С	1668±10	1885±15	2222±30
Т. кип., °С	3550	5000	5400
Нормальный потенциал, В	Ti/Ti ³⁺ —1,63 Ti ³⁺ /Ti ⁴⁺ —0,20	Zr/Zr ⁴⁺ —1,56	Hf/Hf ⁴⁺ —1,70
Стабильные изотопы, массовые числа	48, 46, 47, 49, 50	90, 92, 94, 91, 96	180, 178, 177, 179, 176, 174
Распространенность в земной коре, вес. %	0,6	0,02	3,2·10 ⁻⁴

* По данным Гольдшмидта (1926 г.).

** По данным Белова и Бокня (1960 г.).

*** Гексагональная плотно упакованная.

**** Объемно-центрированная кубическая.

Атом титана обладает достаточно высокой поляризующей силой, он способен акцептировать неподеленные пары электронов у поляризованных ионов, атомов и молекул на свободные орбитали, образуя донорно-акцепторные связи. В образовании таких связей у него могут участвовать пять 3d-, одна 4s- и три очень близких к ним по энергии 4p-орбитали. Согласно модифицированной теории кристаллического поля (МТКП), в поле шести точечных зарядов (октаэдрическая координация) энергетически эквивалентные 3d-орбитали претерпевают расщепление на две орбитали с высокой энергией (3d_{z²} и 3d_{x²-y²}) и три орбитали с более низкой энергией (3d_{xy}, 3d_{yz} и 3d_{xz}). Первые две направлены вдоль осей, поэтому они наряду с 4s, 4p_x, 4p_y и 4p_z-орбиталями участвуют в образовании σ-связей (МО), а орбитали 3d_{xy}, 3d_{yz},

$3d_{xz}$, ориентированные в пространстве между осями, способны образовывать только π -связи. Так как в октаэдрическом комплексе все орбитали эквивалентны, то образование шести локализованных связей в терминах теории валентной связи (ВС) обозначается как d^2sp^3 -гибридизация.

При расщеплении d -орбиталей в поле отрицательных зарядов, расположенных в вершинах правильного тетраэдра, более устойчивыми

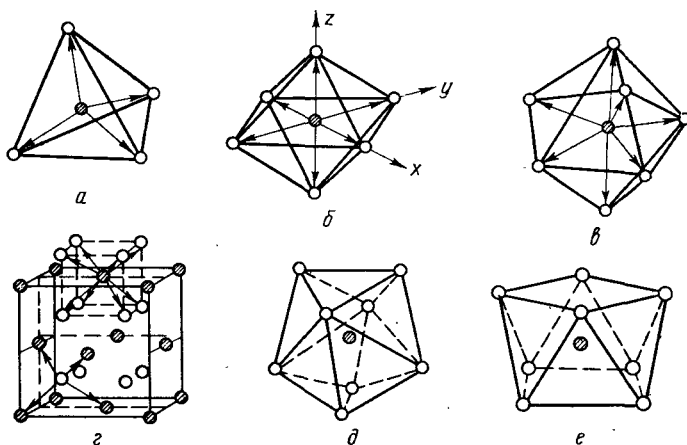


Рис. 62. Координационные сферы:-

a — координационное число 4, тетраэдр, гибридизация sp^3 ; *b* — координационное число 6, октаэдр, гибридизация d^2sp^3 ; *c* — координационное число 7, пентагональная бипирамида; *d*, *e* — координационное число 8, куб, тригональный додекаэдр, квадратная антипризма

оказываются орбитали $3d_{z^2}$ и $3d_{x^2-y^2}$, обладающие меньшей энергией, чем орбитали $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ и $3d_{xz}$, которые ориентированы к вершинам тетраэдра и вместе с орбиталью $4s$ образуют σ -связи; остальные орбитали образуют π -связи. В этом случае осуществляется гибридизация sd^3 .

Согласно теории ВС, координационное число (к.ч.) равно числу орбиталей, пригодных для образования связей. У титана, циркония и гафния таких орбиталей девять. Однако максимально реализуемое к.ч. зависит не только от возможностей центрального атома, но и во многом от свойств лиганда, от его электронной структуры, поляризуемости, размеров и т. д. (рис. 62). Для титана наиболее характерны к.ч. 6 и 4, очень редко 7. Титан акцептирует отрицательные заряды лигандов, пока эффективный заряд на нем не будет значительно снижен. Так, в $TiCl_4$ эффективный заряд на атоме Ti приблизительно $+1$. Легко поляризуемые лиганды, например крупный ион Cl^- , легко и отдают заряд, поэтому для передачи суммарного заряда их требуется меньше, чем слабополяризуемых лигандов, таких, как небольшой ион F^- . Отсюда в первом случае более характерно к.ч. 4, во втором —

6. Вследствие больших размеров атомов циркония и гафния вокруг них может разместиться больше лигандов, чем вокруг атома титана. Для них наряду с к.ч. 4 и 6 довольно часто встречаются к.ч. 7 и 8. При к.ч. 8 координационная сфера может представлять собой куб, тригональный додекаэдр или квадратную антипризму. При к.ч. 8 связь осуществляется с помощью восьми гибридных орбиталей, максимальная электронная плотность которых направлена в сторону вершин додекаэдра или антипризмы. Однако вклад отдельных орбиталей в гибридные точно не известен, в принципе связи могут осуществляться за счет любой комбинации из них, например $d^4s^1p^3$, d^5p^3 . При к.ч. 7 координационная сфера имеет форму пентагональной бипирамиды [1—8].

Физические и химические свойства. Титан, цирконий и гафний, как и все переходные элементы, — металлы. Они существуют в двух полиморфных модификациях: при низкой температуре их решетка гексагональная плотноупакованная (к.ч. 12; α -модификация), при высокой — объемно-центрированная кубическая (к.ч. 8; β -модификация). При таких больших координационных числах имеющихся валентных электронов недостаточно для образования обычных валентных связей, поэтому у них реализуется металлическая связь, основанная на обобществлении валентных электронов всеми атомами. Отличительная особенность металлической связи — отсутствие направленности, вследствие чего в кристалле возможно значительное смещение атомов без нарушения связи. Этим объясняется высокая пластичность всех трех металлов, в первую очередь α -модификаций. Наиболее пластичен титан, гафний наиболее тверд и труднее поддается механической обработке. Образование о.ц.к. структур у β -модификаций, по всей вероятности, связано с некоторой локализацией связи; появление определенной направленности, характерной для ковалентной связи, объясняет большую твердость и меньшую пластичность β -модификаций титана, циркония и гафния.

Прочность металлической связи возрастает с ростом числа валентных электронов, участвующих в ее образовании, о чем можно судить по температурам плавления. Титан, цирконий и гафний имеют по 4 валентных электрона (хотя точно не известно, сколько электронов они отдают на образование металлической связи), их температуры плавления выше температур плавления, например, металлов третьей группы, но ниже температур плавления металлов V и VI групп, имеющих большее число валентных электронов.

Согласно зонной теории, у металлов валентная зона перекрывается с зоной проводимости, небольшое число высокоподвижных электронов, находящихся в ней, обеспечивает электронную проводимость металлов. У титана, циркония и гафния валентная зона (d -подуровень) не заполнена электронами полностью, вследствие этого s -электроны проводимости могут переходить в валентную зону. Поэтому электропроводность титана значительно ниже электропроводности меди ($\sigma_{Ti} \approx 0,03\sigma_{Cu}$), у которой валентная зона заполнена полностью, и s -электроны не могут в ней находиться. То же самое можно сказать и о теплопроводности, так как она обусловлена в основном

подвижными электронами. Поэтому, например, теплопроводность титана в 8—10 раз меньше теплопроводности алюминия.

Титан, цирконий и гафний наиболее заметно различаются по плотности, температуре плавления и температуре кипения. Кроме того, у гафния высокое эффективное поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов, равное 105 бари; у циркония оно $0,18 \pm 0,02$ барн.

Химическая активность компактных Ti, Zr, Hf зависит от чистоты металла и температуры. При обычной температуре они исключительно инертны по отношению к атмосферным газам; их поверхность неограниченное время остается блестящей. Высокая стойкость к окислению обусловлена рядом факторов: высокими температурами плавления самих металлов и их двуокисей, обладающих малой летучестью, образованием окисных или окисно-нитридных пленок, защищающих поверхность металла. Взаимодействие компактных металлов с кислородом начинается при 200—250°, однако скорость окисления ничтожна, более того, со временем она уменьшается, так как образующаяся тонкая и плотная окисная пленка, обладающая высокой адгезией к металлам, защищает их от дальнейшего окисления. Защитные свойства пленки сохраняются до 500—600°. При более высокой температуре скорость окисления увеличивается из-за того, что окисная пленка теряет защитные свойства. С ростом ее толщины уменьшается адгезия к металлу, в ней развиваются трещины, она частично осыпается. Тем не менее титан в интервале 600—1200° более стоек к окислению, чем нержавеющая сталь.

Взаимодействие металлов с азотом протекает более медленно и при более высокой температуре. Так, цирконий реагирует с ним выше 900°. Коррозия циркония при этих температурах протекает быстрее в воздушной атмосфере, чем в атмосфере чистого кислорода или азота. Можно предполагать, что образующаяся в этом случае окисно-нитридная пленка имеет дефектную структуру с кислородными вакансиями, вследствие чего облегчается диффузия кислорода. При нагревании на воздухе гафний ведет себя так же, как и цирконий, однако скорость проникновения кислорода в гафний ниже, чем в цирконий. При 1200° компактный титан загорается на воздухе и в атмосфере азота. Это характерно только для немногих элементов. Стружка и порошки титана, циркония и гафния более активны, чем компактные металлы, обладают пиррофорными свойствами, легко загораются. При горении порошков циркония развивается исключительно высокая температура. Циркониевая пыль с размерами частиц менее 10 мкм способна на воздухе взрываться.

Характер взаимодействия металлов с парами воды определяется температурой: выше 800° образуются двуокиси и выделяется водород, ниже 800° взаимодействие сопровождается образованием окислов и гидридов. При действии галогенов образуются, как правило, тетрагалогениды. Активность галогенов по отношению к титану, цирконию и гафнию уменьшается с возрастанием атомного номера галогена. С фтором они реагируют при комнатной температуре, а с хлором реакция начинается при 200—400°.

Все три металла имеют отрицательные нормальные потенциалы и должны были бы растворяться в разбавленных кислотах с выделением водорода. Однако на поведение их в кислотах большое влияние оказывает состояние поверхности: окисно-нитридная пленка сдвигает потенциал в сторону положительных значений. Так, в 1 н. H_2SO_4 или HCl потенциал титана равен потенциалу благородного металла (+0,26 В). Поэтому при комнатной температуре титан не растворяется в азотной и фосфорной кислотах любой концентрации и в разбавленных серной и соляной. При растворении в концентрированных соляной и серной кислотах образуются фиолетовые растворы солей $Ti(III)$. Азотная кислота, способствующая образованию защитной пленки, пассивирует титан, и он не растворяется в смесях концентрированных кислот: серной и азотной, соляной и азотной. Плавиковая кислота и фториды разрушают защитную пленку, поэтому титан растворяется в плавиковой кислоте, а также в любых других кислотах, к которым добавлены фториды (выделяется водород). При нагревании растворяется во всех кислотах, которые действуют в этих условиях как окислители. Устойчив к действию растворов различных солей, органических кислот, влажного хлора, но недостаточно стоек против их расплавов. В морской воде его стойкость сравнима со стойкостью платины.

Цирконий и гафний растворяются только в плавиковой кислоте и кипящей H_2SO_4 . При растворении в плавиковой кислоте выделяется водород. Кислоты, в том числе и органические, с добавлением фторидов щелочных металлов и аммония растворяют цирконий и гафний, но менее энергично, чем титан. В отличие от титана цирконий стоек к действию соляной кислоты при комнатной и повышенной температуре, но менее устойчив, чем титан, против действия смесей кислот азотной и соляной, азотной и серной, соляной и серной. По коррозионной стойкости цирконий уступает только танталу. Гафний обладает несколько меньшей коррозионной стойкостью по отношению к кислотам. На цирконий не действуют растворы и расплавы щелочей, гафний же не разъедается даже в кипящем растворе едкого натра, содержащем перекись натрия.

Титан, цирконий и гафний практически никогда в соединениях не присутствуют в виде одноатомных ионов и не образуют типичных ионных связей. Их соединения имеют преимущественно неионный характер и в большинстве случаев являются комплексными. Ti , Zr и Hf могут быть центральными атомами как сложных катионов, так и сложных анионов.

Неионный характер их соединений, наличие полядерных соединений находят отражение в малой скорости реакций, протекающих с их участием, длительности установления равновесий в водных растворах, преимущественном образовании гидролизированных соединений.

В случае титана, циркония и гафния те типы ионов и молекул, которые имеются в газовой фазе или в растворе, не обязательно существуют в твердом состоянии. При кристаллизации или образовании осадков комплексные ионы, находящиеся в растворе, претерпевают внутримолекулярную перегруппировку, образуя ионы или молекулы

нового типа. Многообразие химических форм Ti, Zr и Hf, их изменчивость в зависимости от условий делают химию соединений этих элементов необычайно сложной. Многие вопросы ее не нашли однозначного решения и в настоящее время [2, 9—16].

Краткая историческая справка. Титан открыт в 1791 г. У. Грегором в минерале менаконите (современное название — ильменит) при исследовании «черных песков» местечка Менакон (Англия, Корнуэлл) и назван первоначально менакином. В 1795 г. немецкий химик М. Клапрот в минерале рутиле обнаружил новый элемент, названный им титаном*. В 1797 г. Клапрот доказал тождественность менакина и титана; новый элемент стали называть титаном.

Цирконий открыт в 1789 г. Свое название он получил по минералу циркону, исследуя который, М. Клапрот выделил окисел, названный им цирконовой землей. Минерал циркон был известен в глубокой древности; прозрачные и красиво окрашенные разновидности его использовались как драгоценные камни. Название же самого циркона произошло от искаженных со временем персидских слов: цар — золото, гун — цвет.

Гафний открыт в 1923 г. До того как было выяснено строение шестого периода системы Д. И. Менделеева, элемент 72 искали среди редкоземельных. В 1911 г. французский химик Г. Урбен объявил об открытии нового элемента, названного им кельтием. В действительности же он получил смесь, состоящую в основном из элементов 70 (Yb), 71 (Lu) и небольшого количества гафния. Лишь после того как Н. Бор на основании квантовомеханических расчетов показал, что последним редкоземельным элементом является элемент 71, стало ясно, что гафний — аналог циркония. Основываясь на выводах Бора, предсказавшего строение атома 72-го элемента и его основную валентность, Д. Костер и Г. Хевеши подвергли систематическому анализу рентгено-спектральным методом норвежские и гренландские цирконы. Совпадение линий рентгенограмм остатков после выщелачивания циркона кипящими растворами кислот с вычисленными по закону Г. Мозли для 72-го элемента позволило исследователям объявить об открытии элемента, который они назвали гафнием в честь города, где было сделано открытие (Hafnia — латинское название Копенгагена). Начавшийся после этого спор о приоритете между Г. Урбеном, Д. Костером и Г. Хевеши продолжался длительное время. В 1949 г. название элемента «гафний» было утверждено Международной комиссией и принято всюду [10, 12, 15].

ТИТАН

ХИМИЯ ТИТАНА

Соединения с кислородом. О к и с л ы. Система Ti — O была объектом многочисленных исследований, но данные различных авторов не однозначны. В этой системе образуется большое число фаз перемен-

* В греческой мифологии титаны — дети Урана (неба) и Геи (земли).

ного состава, многие из которых существуют только в определенных температурных интервалах, что затрудняет достижение равновесия. Кроме того, при исследовании систему необходимо изолировать от других газов, с которыми титан активно взаимодействует, поэтому число фаз в области их гомогенности не определены точно.

Установлено существование фазы TiO_x с областью гомогенности в интервале значений x примерно от 0,60 до 1,26, основывающейся на TiO и имеющей кубическую структуру типа $NaCl$. Фаза TiO стехиометрического состава, по всей вероятности, устойчива, если имеет 15% вакансий, и ее формула с учетом структуры должна быть записана $Ti_{0,85}O_{0,85}$. При дальнейшем увеличении содержания кислорода образуется фаза с областью гомогенности 1,42—1,57 на основе окисла Ti_2O_3 , имеющая ромбоэдрическую структуру.

Двуокись титана TiO_2 также имеет переменный состав TiO_x , где $x = 1,98—2,0$; колебания ее состава (дефицит кислорода) связаны с образованием кислородных вакансий. Характер связи в двуокиси титана ионно-ковалентный. Дефектная двуокись титана вследствие избытка металла обнаруживает электронную проводимость и полупроводниковые свойства, поэтому используется как компонент сложных окисных полупроводниковых материалов. Двуокись титана существует в трех полиморфных модификациях: рутил, анатаз и брукит. Характер полиморфных превращений не вполне ясен; по-видимому, переход анатаз \rightleftharpoons рутил энантиотропен, а переходы брукит \rightarrow анатаз и брукит \rightarrow рутил монотропны. При температуре около 900° и брукит, и анатаз превращаются в рутил.

В рутиле атомы титана октаэдрически окружены атомами кислорода; несколько искаженные октаэдры $[TiO_6]$, имеющие по два общих ребра, образуют цепи, параллельные оси c . В анатазе октаэдры искажены более сильно, имеют по четыре общих ребра и образуют спиральные цепи вдоль осей. В бруките искаженные октаэдры имеют по три общих ребра (рис. 63). Различная устойчивость модификаций двуокиси титана может быть объяснена на основании третьего правила Полинга: «Наличие в структуре у координационных полиэдров общих ребер и особенно общих граней уменьшает устойчивость структуры». Уменьшение стабильности структуры связано с уменьшением расстояния между атомами титана, находящимися в центрах октаэдров, усилением отталкивания между ними и деформацией октаэдров.

В интервале составов TiO_x $1,6 < x < 1,9$ предполагается существование 7 или 8 фаз переменного состава на основе окислов общей формулы Ti_nO_{2n-1} , где $n = 3—10$. Структура их близка к структуре двуокиси титана. Они содержат блоки со структурой рутила, на границах которых координационные октаэдры имеют общие грани. Соединение октаэдров по граням приводит к сжатию структуры на границах блоков, уменьшению отношения числа атомов кислорода к числу атомов титана без изменения координационного числа атомов титана и без образования кислородных вакансий. Расположение блоков может быть упорядоченным и неупорядоченным, в последнем случае рентгеноструктурный анализ показывает только наличие бертоллида. Аналогичное явление наблюдается также для окислов Nb_2O_5 , WO_3 , и U_3O_8 .

График зависимости энтальпии образования окислов от индекса при кислороде близок к прямой, проходящей через начало координат, т. е. энтальпии последовательного присоединения кислорода к металлу —

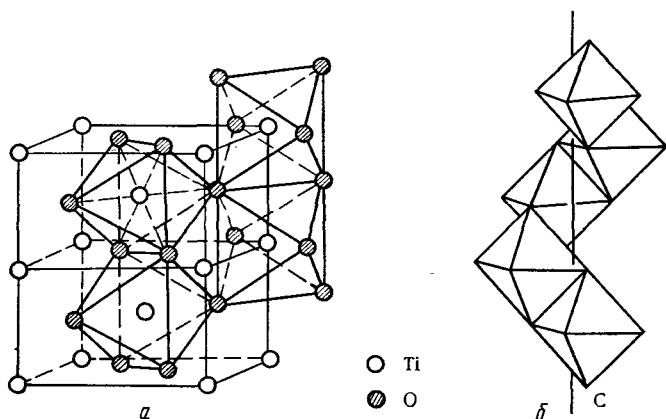


Рис. 63. Фрагменты структуры:
а — рутил; б — анатаз

близкие величины. Только точке стехиометрического состава TiO отвечает некоторый излом, это показывает, что ему соответствует дальтоновская точка (рис. 64).

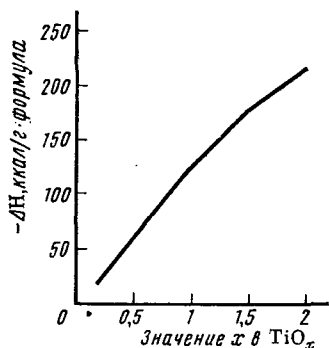
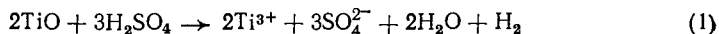


Рис. 64. Зависимость энтальпий образования окислов титана от индекса при кислороде

Закись TiO , окись Ti_2O_3 и промежуточные фазы можно получить, действуя на TiO_2 восстановителями: титаном, магнием, цинком, углеродом и водородом. Повышение температуры способствует получению соединений с меньшим содержанием кислорода. Так, при восстановлении титаном в интервале $900-1000^\circ$ образуется преимущественно Ti_2O_3 , а при $1400-1500^\circ$ — TiO . Все окислы титана имеют высокую температуру плавления (табл. 54). Закись, окись и промежуточные фазы сравнительно устойчивы на воздухе, но в интервале $350-800^\circ$ легко окисляются, превращаясь в двуокись титана. Устойчивость к окислению повышается с увеличением содержания кислорода в оксидах. Аналогичная закономерность обнаруживается и при действии кислот на окислы титана. Так, TiO хорошо растворяется в разбавленных кислотах, вытесняя водород:



Свойства окислов титана

Окисел	Область гомогенности	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Плотность, $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	Т. пл., °С	$-\Delta H_{298}^\circ$, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	Цвет
TiO	TiO _{0,60} — TiO _{1,26}	Кубическая тип NaCl	$a=4,15$	4,93	1770	135	Светло-бронзовый
Ti ₂ O ₃	TiO _{1,42} — TiO _{1,57}	Ромбоэдрическая	$a=5,45$ $\alpha=59,1$	4,53	1880	375	Темно-фиолетовый
TiO ₂	TiO _{1,98} — TiO _{2,0}						Белый
Рутил		Тетрагональная	$a=2,95$ $c=4,58$	4,2— —4,6	1850	219	
Ана-таз		Тетрагональная	$a=3,73$ $c=9,17$	3,8— —4,0			
Брукит		Ромбическая	$a=5,44$ $b=9,17$ $c=5,13$	4,1			

Ti₂O₃ не растворяется в HCl и HNO₃, в концентрированной H₂SO₄ растворяется при нагревании. TiO₂ очень устойчива к действию различных реагентов. В кислотах, кроме плавиковой и серной, не растворяется. Серная кислота медленно растворяет двуокись, имеющую структуру анатаза. Действие на нее водных растворов щелочей ничтожно [17—20].

Гидроокись титана. TiO₂ (как и ZrO₂, HfO₂) не взаимодействует с водой, потому что основные и особенно кислотные свойства их весьма слабы. Поэтому гидраты окислов всех трех элементов могут быть получены только косвенным путем. Из-за преобладания основных свойств (на что указывает преимущественная адсорбция анионов) их следует относить к гидроокисям.

Гидроокись титана (IV) может быть получена осаждением аммиаком и другими основаниями из растворов солей титана, разложением титанатов щелочных металлов разбавленными кислотами и гидролизом растворов, содержащих титан. Состав и свойства образующихся при этом гелеобразных осадков зависят от многих факторов: концентрации растворов, природы аниона, природы осадителя, температуры.

Образование осадка гидроокиси титана при нейтрализации раствора аммиаком или щелочью характеризуется низким рН. Для разбавленных по титану растворов при комнатной температуре рН осаждения 1,4, а при 100° — 0,47. Свежеосажденный осадок, полученный на холоду, сравнительно хорошо растворяется в разбавленных минеральных и некоторых органических кислотах, легко пептизируется с образованием устойчивых коллоидных растворов при перемешивании с

большим объемом воды, разбавленных кислот и оснований. При нагревании осадок полностью растворяется в 60—70%-ной H_2SO_4 . В щелочах растворимость незначительна: в 36%-ном растворе NaOH 60—100 мг/л TiO_2 . После высушивания на воздухе состав осадка приближается к эмпирической формуле $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Осадки, образующиеся при разложении титанатов соляной кислотой или при медленном гидролизе сульфатных растворов на холоду, имеют аналогичные свойства. При смешивании растворов щелочи с растворами солей титана, нагретыми до 85—95°, взаимодействии металлического титана с азотной кислотой, гидролизе концентрированных растворов солей титана при кипячении образуются более плотные осадки, практически не растворимые в разбавленных кислотах и не способные пептизироваться. После сушки на воздухе состав осадков близок к эмпирической формуле $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

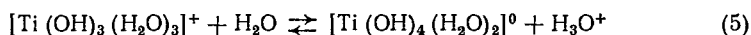
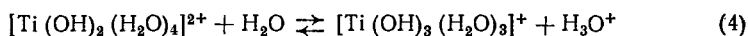
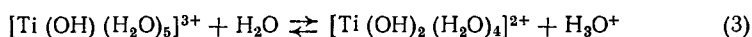
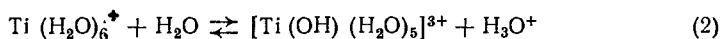
Гидроокиси содержат переменное число анионов и катионов; особенно велико содержание анионов, являющихся хорошими комплексобразователями (SO_4^{2-} , F^-). Например, при гидролизе кипячением сульфатных растворов содержание SO_3 в гидроокиси может достигать до 8%. Катионы легко отмываются водой, кислотные же остатки SO_4^{2-} и F^- связаны с гидроокисью очень прочно, не отмываются водой и разбавленными кислотами.

Ранние исследователи рассматривали осадки гидроокиси титана, полученные в различных условиях, как титановые кислоты, приписывая им определенный состав и строение: $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (H_4TiO_4) — ортотитановая (α -титановая) кислота, $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (H_2TiO_3) — мататитановая (β -титановая) кислота. Экспериментальные данные не подтверждают эту точку зрения. Как было сказано выше, гидроокись титана практически не обнаруживает кислотных свойств. При дегидратации осадков гидроокиси различными методами (нагреванием, в вакууме, выдерживанием над серной кислотой и др.) содержание воды в ней изменяется непрерывно; соединения постоянного состава не были установлены. Процесс дегидратации необратим. Установлено, что в гидроокиси титана, полученной осаждением щелочами на холоду, содержится две гидроксогруппы на один атом титана. Таким образом, гидроокись титана является соединением переменного состава с наиболее вероятной эмпирической формулой $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

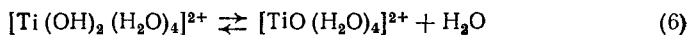
Менее определенны данные о строении гидроокиси титана. Рентгеноструктурный анализ свежеосажденных гидроксидов показывает, что они рентгеноаморфны, однако осадки, подвергавшиеся длительному старению или полученные кипячением сульфатных растворов, обнаруживают слабые линии анатаза. В конечном итоге при очень длительном старении, например при кипячении водной суспензии гидроокиси, образуется продукт со структурой анатаза. В связи с этим некоторые авторы считают, что гидроокись титана представляет собой гидратированную двуокись, удерживающую переменное количество молекул воды — $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Предполагается, что рентгеноаморфная гидроокись состоит из чрезвычайно мелких кристалликов TiO_2 , не обнаруживающих дифракции рентгеновых лучей. Кристалли-

ки TiO_2 удерживают адсорбционными силами большое число молекул воды; при старении кристаллы укрупняются, уменьшается их поверхность, а следовательно, и число молекул воды, которые они могут удерживать. Уменьшение поверхности влечет за собой и уменьшение реакционной способности.

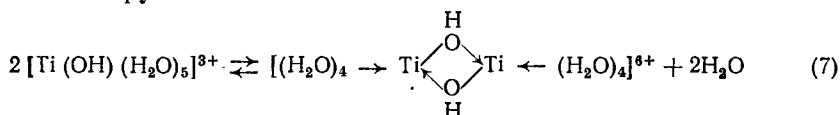
Вторая точка зрения базируется на координационной теории. На ее основе рассматриваются и явления, происходящие при гидролизе растворов солей титана, объяснение которых может быть дано только в общем виде. Рассматривая гидролиз как перенос протона от молекулы воды гидратированного иона к ближайшей молекуле воды раствора, можно записать ряд реакций:



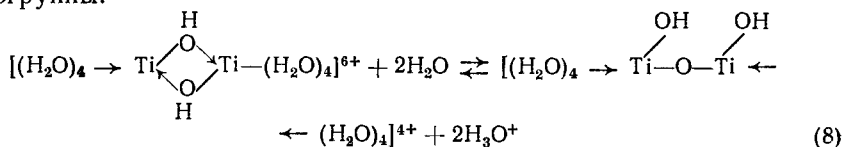
Кроме того, в растворе может идти и реакция, приводящая к образованию иона титанила, хотя прямых доказательств существования его в растворе нет:



Мономерные гидролизованые ионы существуют только в очень разбавленных растворах, так как гидролиз соединений титана неразрывно связан с гидролитической полимеризацией и образованием оловых соединений, в которых атомы титана связаны между собой мостиковыми ОН-группами:



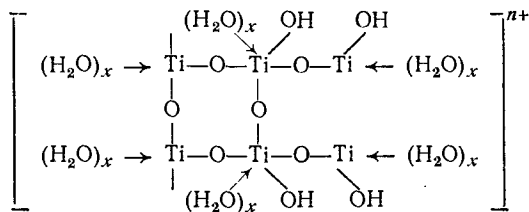
Дальнейшим развитием процесса является превращение оловых групп комплекса, отличающегося малой устойчивостью, в мостиковые оксогруппы:



Подтверждение этой схемы — медленное уменьшение рН при старении гелей гидроокиси титана.

Образованию оловых соединений (оляция) и превращению их в оксо соединения (оксоляция) способствуют повышение температуры и концентрации раствора, а также его длительное выдерживание. Обратные процессы превращения оловых соединений в мономерные ионы протекает очень медленно, превращение же оксогрупп в оловые почти невозможно. Совместное протекание гидролиза, оляции, оксоляции

(гидролитической полимеризации) приводит к образованию цепочек с большим числом атомов титана. В дальнейшем полиядерные комплексы разрастаются до размеров коллоидной частицы, в которой отдельные цепочки соединены друг с другом (на схеме указано соединение только двух цепочек):



Образующаяся мицелла имеет определенную структуру и заряд; атомы титана в ней связаны оксо- и гидроксомостиками (на схеме указаны только оксомостики). Затем начинаются коагуляция и осаждение гидроокиси. При старении осадка частицы укрупняются, оловые группы превращаются в оксогруппы. По достижении частицами определенных размеров структура их может быть обнаружена с помощью рентгеновых лучей.

В гидроокиси могут замещаться оловые и гидроксильные группы, оксо- и аквогруппы другими группами и анионами. Степень замещения зависит от относительной концентрации реагентов и способности аниона координироваться с атомом титана, а также от продолжительности старения. Мостиковые оксогруппы замещаются с большим трудом, поэтому свежесозданная на холоду гидроокись, имеющая относительно большее число гидроксогрупп, чем состаренная или осажденная при нагревании, более реакционноспособна. Анионообменные свойства проявляются в кислых растворах, а в щелочных — катионообменные; наличие последних обусловлено способностью аквогруппы диссоциировать, отщепляя протон.

При нагревании гидроокись титана теряет воду и превращается в кристаллическую TiO_2 . Характер превращений при нагревании зависит от способа получения гидроокиси и присутствия в ней тех или иных анионов. Полное обезвоживание происходит при $160\text{--}200^\circ$, а при $250\text{--}350^\circ$ — переход в кристаллическую форму, в большинстве случаев в форму анатаза. При прокаливании гидроокиси, полученной из хлоридных растворов, образуется рутил, а в некоторых случаях — смеси обеих модификаций. В интервале $800\text{--}1000^\circ$ завершается переход всех модификаций в форму рутила.

Ионы Ti^{3+} и Ti^{2+} имеют меньший заряд и большие ионные радиусы, чем Ti^{4+} , поэтому водные растворы их соединений не столь подвержены гидролизу. При действии щелочей (рН 4) образуется темно-коричневый осадок $\text{Ti}(\text{OH})_3$, легко окисляющийся на воздухе до $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Из растворов солей Ti^{2+} осаждается черный осадок $\text{Ti}(\text{OH})_2$ [9, 10, 22, 23].

Т и т а н а т ы. Двуокись титана образует с оксидами элементов I, II, III групп периодической системы многочисленные титанаты. Од-

нако название «титанаты» не в полной мере соответствует их природе, так как только в одном случае установлено присутствие изолированных ионов титаната (в Ba_2TiO_4), поэтому их скорее нужно относить к сложным окислам. При спекании или сплавлении TiO_2 с окислами или карбонатами щелочных металлов образуются соединения типа $mMe_2O \cdot nTiO_2$; наиболее часто $m = 1$ или 2 , а $n = 1$ (например, Na_2TiO_3 , Na_4TiO_4). Большинство титанатов щелочных металлов гидролизуются водой.

В процессе спекания TiO_2 с окислами, карбонатами и другими термически неустойчивыми соединениями щелочноземельных металлов, бериллия, магния, цинка, кадмия при $600-1200^\circ$ либо в процессе кристаллизации расплавов хлоридов, в которые вводится соответствующий карбонат, при $1200-1300^\circ$ образуются соединения типа $mMe^{II}O \cdot nTiO_2$. Число соединений особенно велико в системах $SrO - TiO_2$ (пять) и $BaO - TiO_2$ (шесть). Аналогичные соединения образуются при взаимодействии с низшими окислами металлов IV—VIII групп (PbO , MnO , FeO , NiO и др.). В то же время ZrO_2 и HfO_2 с указанными окислами IV—VIII групп (кроме PbO) не реагируют. Титанаты щелочноземельных и других металлов — устойчивые соединения, плавятся, как правило, конгруэнтно при высокой температуре, разлагаются только кислотами.

Соединения $Me^{II}O \cdot TiO_2$ относятся к большой группе соединений типа ABO_3 , значительная часть которых кристаллизуется в структурах типа перовскита или ильменита (табл. 55). Тип структуры опреде-

Таблица 55

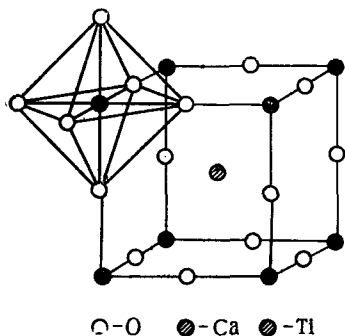
Некоторые свойства титанатов, цирконатов и гафнатов

Соединение	Сингония	Тип структуры	Т. пл., $^\circ C$	Радиус иона Me^{2+} , Å
$SrTiO_3$	Кубическая	Перовскита	2040	1,12
$SrZrO_3$	»	»	—	1,12
$SrHfO_3$	»	»	2890	1,12
$BaZrO_4$	»	»	2620	1,34
$BaHfO_3$	»	»	2730	1,34
$BaTiO_3$	Тетрагональная	Перовскита искаженная	1612	1,34
$PbTiO_3$	»	То же	818 (инк.)	1,20
$CaTiO_3$	Ромбическая	» »	1970	0,99
$CaZrO_3$	»	» »	2350	0,99
$CaHfO_3$	»	» »	2470	0,99
$PbZrO_3$	»	» »	—	1,20
$PbHfO_3$	»	» »	—	1,20
$MgTiO_3$	Ромбоэдрическая	Ильменита	1630	0,66
$MnTiO_3$	»	»	1360 (инк.)	0,80
$FeTiO_3$	»	»	1400	0,74

ляется, главным образом, соотношением ионных радиусов A^{2+} и кислорода. Структура перовскита ($CaTiO_3$) образуется, если радиусы A^{2+} равны $0,97-1,34 \text{ Å}$; если же они равны $0,66-0,97 \text{ Å}$, то реализует-

ся структура ильменита (FeTiO_3). В идеальной структуре перовскита каждый атом титана окружен шестью атомами кислорода, которые располагаются в вершинах октаэдра (рис. 65). Октаэдры $[\text{TiO}_6]$, соединенные вершинами, образуют бесконечный трехмерный ион. В пустотах этого каркаса находятся ионы A^{2+} . Такое строение титанатов, цирконатов и гафнатов обуславливает их стойкость и высокую температуру плавления.

Если ион A^{2+} мал и не заполняет всего межузельного пространства, то атомы сближаются и октаэдры деформируются, вследствие чего



○—O ●—Ca ●—Ti

Рис. 65. Структура перовскита

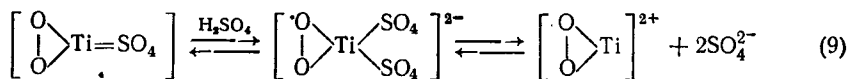
решетка искажается и кубическая структура превращается в тетрагональную или ромбическую. Идеальную кубическую структуру имеют титанат стронция, цирконаты и гафнаты стронция и бария; другие же соединения, в том числе и CaTiO_3 , имеют искаженную структуру.

Титанаты образуют между собой, а также с цирконатами и гафнатами, непрерывные твердые растворы — $\text{Ba}(\text{Sr})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Ba})\text{ZrO}_3$, $\text{Pb}(\text{TiO}_3, \text{ZrO}_3)$ и др.

Синтезировать титанаты можно также, упаривая гидроокись титана с концентрированными щелочами. Получаю-

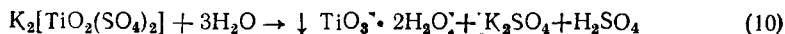
щиеся гидратированные соединения превращаются в безводные при нагревании. Образование титанатов других элементов облегчается, если смеси исходных компонентов получены совместным осаждением гидроокисей. Вследствие лучшего контакта компонентов снижается температура последующей термической обработки [7, 9, 19, 25—27].

Перекисные соединения. При добавлении перекиси водорода или других перекисных соединений к разбавленным растворам сульфата титана растворы приобретают глубокую желтую окраску вследствие образования комплексов, содержащих перекисную группу:

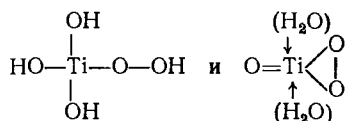


Комплексы очень устойчивы; осадить гидроокись титана аммиаком удастся только после разрушения перекисной группы. В сильноокислой среде комплекс диссоциирует, образуя пероксититанил-ион (9). При упаривании раствора выделяется красное вещество $\text{TiO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Добавляя раствор титана в концентрированной H_2SO_4 , охлажденный до -10° , к раствору K_2SO_4 , содержащему H_2O_2 , можно получить желто-красную комплексную соль $\text{K}_2[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Она растворяется в разбавленной H_2SO_4 без разложения; при растворении в воде образуется осадок гидроперекиси:



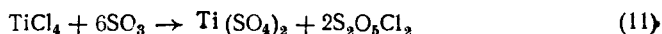
Осадок $TiO_3 \cdot 2H_2O$ образуется также при действии H_2O_2 и растворов аммиака или щелочей на концентрированные растворы сульфатов и хлорида титана, при обработке свежесажженной гидроокиси титана нейтральным раствором H_2O_2 . Для $TiO_3 \cdot 2H_2O$ предложены две структурные формулы:



При обезвоживании над серной кислотой $TiO_3 \cdot 2H_2O$ превращается в $TiO_3 \cdot H_2O$. Безводную перекись титана TiO_3 получают, добавляя $TiCl_4$ и H_2O_2 к этиловому спирту.

Гидроперекиси титана — соединения вполне определенного состава; присутствие в них перекисной группы усиливает кислотные свойства и способность к комплексообразованию. Они растворяются в щелочах при охлаждении. Из щелочных растворов в присутствии H_2O_2 спиртом можно выделить соли с различным числом перекисных групп, например $K_4TiO_8 \cdot 6H_2O$ — соль надтитановой кислоты, содержащую четыре перекисные группы.

Соли кислородсодержащих кислот. Сульфаты. Свойства сульфатов титана, обусловленные преобладанием связей ковалентного характера, весьма сильно отличаются от свойств обычных солей. В литературе описано более 20 соединений с различным соотношением $TiO_2 : SO_3 : H_2O$, полученных препаративными методами; однако физико-химическими методами подтверждена индивидуальность только шести соединений. Остальные сульфаты следует рассматривать как соединения переменного состава, образующиеся в результате совместного протекания процессов гидролиза, оляции и замещения анионами. Сульфат титана $Ti(SO_4)_2$ получается в безводной среде после длительного кипячения с обратным холодильником раствора $TiCl_4$ и SO_3 в хлористом сульфиде SO_2Cl_2 :



Второй метод получения $Ti(SO_4)_2$ — кристаллизация из сульфатных растворов, укрепленных олеумом и содержащих не менее 80% SO_3 . Свойства соединения и характер реакции образования (малая скорость) показывают, что оно — соединение неионное. Его кристаллы очень гигроскопичны, в воде растворяются с разложением.

Из сернокислых растворов, содержащих 63—80% SO_3 , выше 100° кристаллизуется безводный оксисульфат (титанилсульфат) $TiOSO_4$. По данным ИК-спектров, это соединение, по всей вероятности, содержит группу $Ti = O$. При упаривании растворов с концентрацией SO_3 30—60% выделяются кристаллогидраты титанилсульфата $TiOSO_4 \cdot H_2O$ (14С—150°) и $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ (120°). При комнатной температуре кристаллизация $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ протекает крайне медленно (более месяца), но ускоряется при внесении в раствор затравки — кристаллов $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ и при нагревании.

Безводный титанилсульфат плохо растворяется в воде и разбавленной серной кислоте. Лучше растворяется моногидрат титанилсульфата $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; растворимость его зависит от концентрации H_2SO_4 (рис. 66). На том же рисунке дана кривая, показывающая растворимость гидроксида титана в серной кислоте. По кривым видно, что с растворами, содержащими одно и то же количество H_2SO_4 , в равновесии могут находиться твердые фазы — $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что указывает на метастабильность растворов.

Растворы сульфатов титана в воде обладают рядом свойств, которые отличают их от истинных и коллоидных растворов. Все они дают эффект Тиндаля. В большинстве случаев при их упаривании образуется стеклообразная масса, а не кристаллический осадок. В то же время титан проходит через перегородку, проницаемую только для ионов. Противоречивые свойства растворов сульфатов титана объясняются тем, что титан в них находится как в ионном, так и в коллоидном состояниях, находящихся в равновесии между собой. В концентрированных сильноокислых растворах преобладает ионное состояние, характеризующееся многообразным ионных форм, а в разбавленных и слабоокислых растворах — коллоидное состояние. Сложность и метастабильность ионных равновесий в растворах сульфата титана обусловлена одновременным протеканием гидролиза, диссоциации, комплексобразования и гидролитической полимеризации. Все это затрудняет их изучение и является причиной противоречивости данных различных авторов.

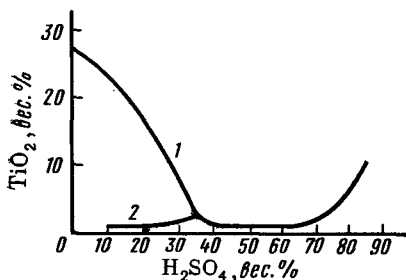


Рис. 66. Растворимость в серной кислоте:

1 — $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

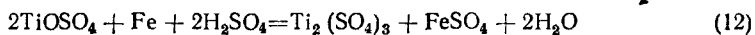
В очень разбавленных (10^{-3} — 10^{-4} моль/л) сернокислых растворах, по-видимому, существуют мономерные ионы. При концентрации H_2SO_4 менее 0,5 моль/л это комплексные катионы $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$, $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{HSO}_4^+$, $\text{Ti}(\text{OH})\text{HSO}_4^{2+}$, $\text{Ti}(\text{HSO}_4)^{3+}$ и др. С повышением концентрации кислоты появляются нейтральные и анионные комплексы TiOSO_4^0 , $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{HSO}_4^0$, $[\text{TiO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$. Наименее достоверны данные о состоянии титана в концентрированных растворах. Предполагается, что в растворах с концентрацией 200—300 г/л TiO_2 и соотношением $\text{SO}_3 : \text{TiO}_2 = 1$ титан находится преимущественно в молекулярно-дисперсном состоянии. Разбавление водой быстро увеличивает долю коллоидно-дисперсных частиц (до 80% и более). В технологических растворах титанилсульфата с концентрацией 130—140 г/л TiO_2 и 260—300 г/л активной H_2SO_4 коллоидно-дисперсная форма составляет 8—20%.

Кратковременное нагревание растворов в течение нескольких минут до 80° увеличивает содержание коллоидных частиц в несколько раз. Нагревание даже сильноокислых растворов (до 40% H_2SO_4) при температуре кипения приводит к почти полному переходу

титана в коллоидальную форму, коагуляции частиц и выделению гидроокиси титана.

Добавление сульфатов щелочных металлов к растворам сульфата титана повышает их устойчивость к гидролизу. Из таких растворов можно выделить соединения типа $K_2[Ti(SO_4)_3] \cdot 3H_2O$ и $K_2[TiO(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$. Комплексные сульфаты плохо растворяются в концентрированной серной кислоте, холодной водой разлагаются с выделением $TiO(OH)_2 \cdot xH_2O$.

Восстановлением растворов титана (IV) цинком, железом, электрохимическим методом, а также растворением титана в серной кислоте можно получить растворы сульфата титана (III):



В слабокислых растворах ион Ti^{3+} гидратирован шестью молекулами воды — $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ — и имеет фиолетовую окраску. В концентрированных растворах H_2SO_4 замещается часть молекул воды гидратной оболочки на сульфатогруппы, и окраска изменяется на голубую. Ион $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ довольно устойчив, окисляется и гидролизуется медленно. Из водного раствора можно выделить твердую фиолетовую соль $Ti_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. Титан (III) образует множество сложных комплексных соединений с сульфатами щелочных металлов [9, 10, 17, 23].

Н и т р а т ы. Безводный $Ti(NO_3)_4$ образуется при длительном взаимодействии N_2O_4 с $TiCl_4$, охлажденным до -60° , в виде желтого порошка, устойчивого при комнатной температуре только в запаянной ампуле. Водой это соединение разлагается, выделяя гидроокись титана, двуокись азота и кислород.

Гидроокись титана довольно хорошо растворяется в азотной кислоте, однако из раствора какие-либо соединения определенного состава не были выделены. Это можно объяснить слабостью металлических свойств титана и малой способностью иона NO_3^- к координации и образованию комплексных соединений с титаном.

Ф о с ф а т ы. Малорастворимые осадки фосфатов титана переменного состава образуются при добавлении фосфорной кислоты или растворимых фосфатов к растворам сульфатов или хлоридов титана. Известен только один кристаллический фосфат постоянного состава, отвечающий эмпирической формуле $TiO_2 \cdot P_2O_5$ и образующийся при растворении $TiO(OH)_2 \cdot xH_2O$ в фосфорной кислоте при температуре кипения. Фосфаты титана растворяются в избытке фосфорной кислоты вследствие комплексообразования. Однако при упаривании раствора образуется стеклообразная масса. Комплексные соединения титана с анионом PO_4^{3-} , имеющие постоянный состав, например $K_2[(TiO)_2(PO_4)_3]$, $K_2[Ti_4(PO_4)_6]$, образуются при сплавлении TiO_2 с фосфатами щелочных металлов [9, 10, 17].

Соединения с галогенами. В соединениях с галогенами титан проявляет степени окисления IV, III, II и I. Связь его с галогенами преимущественно ковалентная, полярность которой возрастает по мере увеличения ионного радиуса галогена. Также закономерно изменяются химические и физические свойства галогенидов, хотя фториды

и обладают некоторыми специфическими особенностями, обусловленными большой прочностью связи Ti — F (табл. 56).

Таблица 56

Свойства галогенидов титана

Галогенид	Плотн., г/см ³	$-\Delta H^{\circ}$, $\frac{298}{\text{ккал}}$, моль	$-\Delta G^{\circ}$, $\frac{298}{\text{ккал}}$, моль	S° , $\frac{298}{\text{ккал}}$, моль·град	Т. пл., °С	Т. кип., °С
TiF ₄	2,84	394	371	32,0	400(22,7 атм)	284 (субл.)
TiF ₃	3,0	337,5	320,9	24,5	1230	1500
TiF ₂	3,79	198	187	18	1280	2150
TiCl ₄ (ж)	1,73	190,3	172,2	47,9	—23,2	135,8
TiCl ₃	2,66	172,2	154,3	32,3	920(давл.)	—
TiCl ₂	3,15	118,3	112,9	22,6	1035	1515 (давл.)
TiBr ₄	3,41	147,4	—	58,3	38,2	230
TiBr ₃	3,94	133,8	126	43,4	>1260	—
TiBr ₂	4,76	97,2	89,6	31,1	—	—
TiI ₄	4,40	92,2	—	61,8	156	377,2
TiI ₃	4,94	81,4	80,5	47,3	~900	600 (0,1 мм рт. ст.)
TiI ₂	4,65	61,0	—	37	~1050	~1350

Фториды. При взаимодействии фтора с титаном, карбидом титана, двуокисью титана, а также по обменной реакции TiCl₄ с фтористым водородом образуется TiF₄. Тетрафторид титана — кристаллическое гигроскопическое вещество, плавящееся под давлением. Вследствие ненасыщенности связей он способен образовывать продукты присоединения со многими неорганическими и органическими веществами. Хорошо растворяется в спирте, пиридине, воде, плавиковой кислоте, из которых может быть выделен твердый моногидрат оксифторида TiOF₂·H₂O. В водных растворах плавиковой кислоты существуют различные комплексные ионы: TiOF⁺, TiOF₂⁰, TiOF₃⁻, TiOF₄²⁻, Ti(H₂O)F₂²⁺. При высокой концентрации плавиковой кислоты не исключено образование ионов [TiF₅]⁻ и [TiF₆]²⁻. Фторидные комплексы весьма прочны, по этой причине фторидные растворы титана не разъедают стекло.

При добавлении фторидов щелочных и щелочноземельных металлов к растворам титана в плавиковой кислоте гидролиз подавляется и увеличивается вероятность образования иона [TiF₆]²⁻. Поэтому из плавиковокислых растворов кристаллизуются соли только типа Me₂^I[TiF₆]·nH₂O или Me^{II}[TiF₆]·nH₂O, где n = 0 ÷ 3 (без кристаллизационной воды выделяются фторотитанаты Na, Rb, Cs и Ba). Большинство фторотитанатов плохо растворимо в воде; например, растворимость K₂TiF₆·H₂O при 20° равна 1,26%. Оксифторотитанаты типа K₂TiOF₄ получают, нагревая фторотитанаты на воздухе или с водяным паром при 400—500°. Известны также фторотитанаты Me₃^ITiF₇, например (NH₄)₃TiF₇.

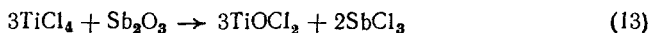
При добавлении щелочей к растворам фторидов титана выпадают основные фториды TiOF₂·nH₂O и TiO(OH)F·nH₂O, которые в сильнощелочной среде превращаются в гидроксид титана.

При взаимодействии гидрида титана с фтористым водородом образуется трифторид TiF_3 — фиолетовое кристаллическое вещество, устойчивое к действию воды и разбавленных кислот, не окисляющееся на воздухе. В водных растворах фторидные соединения Ti (III) получают, восстанавливая амальгамой натрия или электрохимическим путем. Из таких растворов выделяются соли типа Me_2TiF_5 и Me_3TiF_6 . Дифторид TiF_2 образуется при нагревании K_2TiF_6 в токе водорода, а монофторид TiF — в результате термической диссоциации TiF_4 при $1100-1900^\circ$. Однако ни тот ни другой в чистом виде получены не были и свойства их не изучены [9, 10, 29].

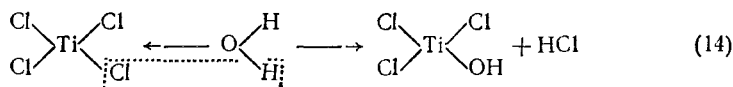
Х л о р и д ы. Тетрахлорид титана $TiCl_4$ получают, действуя хлором при высокой температуре на титан, сплавы титана с другими металлами, карбид и карбонитрид, на TiO_2 или титансодержащие материалы в присутствии углерода. $TiCl_4$ при комнатной температуре — прозрачная бесцветная жидкость. В парах $TiCl_4$ мономерен. Давление его пара (мм рт. ст.):

$t, ^\circ C$	—13,9	10	20	40	60	80	100	120	135	135,8
Давление пара . . .	1,0	5,5	10,0	26,5	62,1	134	264,5	493,8	740,7	760

Молекула газообразного $TiCl_4$ имеет форму тетраэдра, в центре которого находится атом титана, а в вершинах — атомы хлора. Все связи атома титана с атомами хлора равноценны и имеют ковалентный характер. Это находит отражение в физических и химических свойствах: твердый $TiCl_4$ образует молекулярные решетки, жидкий — не проводит электрический ток, диамагнитен, хорошо растворяется в предельных углеводородах, смешивается в любых соотношениях с $SiCl_4$ и CCl_4 . Дипольный момент $TiCl_4$ равен нулю. В химическом отношении он весьма активен — образует многочисленные продукты замещения и несоединения с неорганическими и органическими реагентами. Известен также безводный оксихлорид $TiOCl_2$, который в чистом виде может быть получен только косвенным путем по обменной реакции между $TiCl_4$ и As_2O_3 , Sb_2O_3 или Bi_2O_3 :



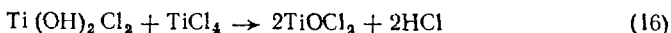
При 300° $TiOCl_2$ распадается на TiO_2 и $TiCl_4$. Оксихлорид $TiOCl_2$ образуется в небольшом количестве при повышенной температуре при действии на пары $TiCl_4$ кислорода, окиси хлора Cl_2O , паров H_2O . Оксихлорид титана хорошо растворяется в $TiCl_4$. При взаимодействии $TiCl_4$ с H_2O образуются соединения, содержащие гидроксо- и оксогруппы. Характер соединений зависит от температуры, количественного соотношения $TiCl_4$ и H_2O . При взаимодействии паров $TiCl_4$ с парами H_2O ниже 300° молекула $TiCl_4$ вследствие способности образовывать донорно-акцепторные связи координирует молекулу H_2O , затем отщепляется молекула HCl и образуется гидроксогруппа:



Если в реакционном пространстве совместно находятся молекулы $TiCl_4$ и образовавшегося $Ti(OH)Cl_3$, то вероятность возникновения координационной связи с новой молекулой воды у $Ti(OH)Cl_3$ больше, нежели у $TiCl_4$, вследствие наличия у первого некоторого дипольного момента. Поэтому даже в системе с избытком $TiCl_4$ образуются продукты гидролиза не с одной, а с большим числом гидроксогрупп. При парофазном гидролизе возможно образование и оксихлорида по схеме



При добавлении небольших количеств воды к жидкому $TiCl_4$ образуются гидроксохлориды, которые быстро превращаются в оксихлорид:



При растворении $TiCl_4$ в холодной воде получаются другие продукты. На первой стадии образуются гидраты $TiCl_4 \cdot xH_2O$, где x изменяется от 1 до 5 и зависит от количества взятой воды. Затем раствор мутнеет вследствие образования гидроксохлоридов $Ti(OH)_mCl_{4-m} \cdot xH_2O$. Реакция гидратации имеет большой тепловой эффект: температура раствора повышается, и весь титан выпадает в виде $TiO(OH)_2 \cdot xH_2O$.

При дальнейшем добавлении $TiCl_4$ в результате продолжающегося гидролиза концентрация HCl становится предельной (37—39%), и начинается улетучивание HCl из раствора. Вследствие того, что теплота испарения HCl больше теплоты гидратации $TiCl_4$, температура раствора понижается. Понижение температуры с одновременным повышением концентрации соляной кислоты тормозит развитие гидролиза, и выпавший осадок растворяется. В результате могут быть получены растворы, содержащие до 500 г/л TiO_2 . Растворение $TiCl_4$ в концентрированной соляной кислоте не сопровождается образованием осадков.

В системе $TiCl_4 - HCl - H_2O$ при 0° существуют твердые фазы, состав которых может быть выражен эмпирическими формулами $TiO(OH)_2 \cdot xH_2O$, $Ti(OH)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$, $Ti(OH)Cl_3 \cdot H_2O$. Последние две фазы имеют кристаллическое строение и хорошо растворяются в воде, разбавленной соляной кислоте, спирте. На воздухе они превращаются в желтые аморфные и весьма гигроскопичные продукты.

Состояние титана в солянокислых растворах изучено недостаточно. Очевидно, как и в серноокислых растворах, он может существовать и в дисперсно-молекулярной форме, и в виде коллоидов. В разбавленных по титану растворах с концентрацией $HCl < 8$ н. существуют преимущественно катионные мономерные формы $Ti(OH)_2^{2+}$ (TiO^{2+}), $Ti(OH)Cl^{2+}$ и др. В концентрированных солянокислых растворах титан входит в состав комплексного аниона $[Ti(OH)_nCl_{6-n}]^{2-}$, где n тем меньше, чем больше концентрация кислоты. Его образование обнаруживается по появлению желтой окраски раствора. Комплексный ион $[TiCl_6]^{2-}$ в водных растворах, по-видимому, не существует, однако в безводной системе $TiCl_4 - HCl$ обнаружено соединение $H_2[TiCl_6]$, имеющее желтую окраску и плавящееся при -30° .

Тетрахлорид титана дает с хлоридами щелочных металлов (в расплавах) и аммония комплексные соединения гексахлоротитанаты $Me_2^I [TiCl_6]$. Литий и натрий таких соединений не образуют, что является отражением общей закономерности увеличения прочности комплексных гексагалогенотитанатов (цирконатов и гафнатов) с увеличением радиуса иона щелочного металла. Гексахлоротитанаты термически неустойчивы, температура разложения их на хлорид щелочного металла и $TiCl_4$ увеличивается от калия (530°) к цезию (685°). Гексахлоротитанаты хорошо растворяются в воде и разбавленной соляной кислоте, однако растворение их сопровождается гидролизом, выражающимся в замещении ионов хлора во внутренней сфере комплексного иона ионами OH^- . Из растворов $Rb_2[TiCl_6]$ и $Cs_2[TiCl_6]$ выделены соединения $Rb_2[Ti(OH)_2Cl_4]$ и $Cs_2[Ti(OH)_2Cl_4]$, которые при $175-200^\circ$ теряют воду и превращаются в тетрахлороксотитанаты Rb_2TiOCl_4 и Cs_2TiOCl_4 , плавящиеся без разложения [9, 10, 17, 30].

Известны низшие хлориды титана $TiCl_3$, $TiCl_2$, $TiCl$. Образование монохлорида $TiCl$ в результате термической диссоциации паров $TiCl_4$, нагретых выше 1500° , установлено по спектрам поглощения. $TiCl_3$, $TiCl_2$ неустойчивы и могут существовать только в равновесии с продуктами диспропорционирования. Температурные интервалы преимущественного существования того или иного хлорида при уменьшении степени окисления сдвигаются в сторону высоких температур. $TiCl_2$ — кристаллическое вещество, воспламеняющееся во влажном воздухе. Связь в нем между атомами, по-видимому, ковалентно-металлическая. На присутствие доли металлической связи указывает высокая температура плавления и малая растворимость в органических растворителях. Вступает в реакции присоединения с неорганическими и органическими веществами, легко окисляется, с водой реагирует, вытесняя из нее водород. Получается восстановлением $TiCl_4$ рассчитанным количеством металлического титана в вакууме при $800-900^\circ$ в зоне восстановления и при 200° — в зоне конденсации:

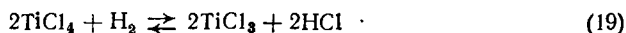


Реакция протекает очень медленно. Вследствие ее обратимости выше 475° продукт содержит небольшое количество титана. Используют и реакцию диспропорционирования:



Процесс проводят в вакууме. Реакционный аппарат имеет две зоны: в первой $TiCl_3$ нагревают до 475° , вторую охлаждают до -78° для конденсации образующегося $TiCl_4$.

$TiCl_3$ более устойчив, чем $TiCl_2$. Для него характерна большая склонность к реакциям присоединения, в расплавах щелочных металлов он образует комплексные соединения типа $Me^I [TiCl_4]$ и $Me_3^I [TiCl_6]$. Получить $TiCl_3$ можно восстановлением $TiCl_4$ титаном, калием, натрием, водородом при $600-800^\circ$:



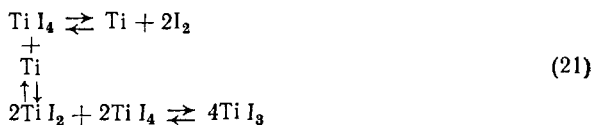
$TiCl_3$ довольно устойчив в водных растворах, гидролизуеться только при нагревании. Добавляя к растворам соляную кислоту, получают кристаллогидрат $TiCl_3 \cdot 6H_2O$, в котором (как и в растворе) титан находится в виде комплексного иона $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Кристаллогидрат хорошо растворяется в воде, спиртах, ацетоне, но не растворяется в бензоле и CCl_4 , что свидетельствует о преобладании у него связей ионного характера. На воздухе окисляется и гидролизуеться. Из водных растворов выделены пентахлоракватитанаты калия, рубидия, цезия $Me_2Ti^{III}Cl_5 \cdot H_2O$, в которых, по-видимому, атом титана сохраняет октаэдрическое окружение и молекула воды входит во внутреннюю сферу комплекса: $[Ti^{III}(H_2O)Cl_5]^{2-}$. При нагревании в токе HCl пентахлоракватитанаты обезвоживаются, превращаясь в Me_2TiCl_5 [9, 10, 17].

Б р о м и д ы. С бромом титан образует $TiBr_4$, $TiBr_3$, $TiBr_2$ и $TiBr$, которые по свойствам близки хлоридам. Тетрабромид получают, действуя бромом на титан и его сплавы, а также на TiO_2 в присутствии углерода, либо по обменной реакции:



$TiBr_4$ — твердое кристаллическое вещество, очень гигроскопичное и легко гидролизующееся. $TiBr_3$ и $TiBr_2$ получают реакциями восстановления и диспропорционирования, температура которых ниже аналогичных реакций для хлоридов титана. Бромиды легче подвергаются термической диссоциации с образованием металлического титана [9, 10, 17].

И о д и д ы. С иодом титан образует иодиды TiI_4 , TiI_3 и TiI_2 ; сведения об образовании TiI нуждаются в проверке. Иодиды наименее устойчивы среди галогенидов титана. Они образуются при взаимодействии иода с титаном и его сплавами; но из материалов, содержащих кислород, иодиды получить нельзя. Тетраиодид легко подвергается термической диссоциации с выделением титана и иода. При взаимодействии тетраиодида с восстановителями возможно большое число обратимых реакций; соотношение между количествами образующихся при этом веществ зависит от температуры и давления. Например, взаимодействие TiI_4 с титаном в вакууме ($\sim 10^{-5}$ мм рт. ст.) можно представить схемой



Ниже 1100° равновесие сдвигается против часовой стрелки, выше 1100° — по часовой стрелке. Взаимодействие титана с иодом и образование TiI_4 начинается при температуре порядка 100° [9, 10, 17, 31].

Соединения с другими неметаллами. Соединения титана с неметаллами относятся к широкому кругу соединений внедрения (фаз внедрения), под которыми понимаются фазы с родственными структурами и родственным характером химической связи, образующиеся при внедрении атомов неметаллов малых размеров (H, B, C, N, O, Si)

в междоузлия решетки переходных металлов*. К соединениям внедрения или фазам внедрения относятся твердые растворы внедрения (истинные фазы внедрения) и многочисленные соединения, как простые (гидриды, бориды, карбиды, нитриды, окислы, силициды), так и сложные (карбонитриды, оксикарбиды и др.), большинство из которых имеет широкие области гомогенности. Сферы применения соединений внедрения вообще и титана, циркония и гафния в частности необычайно расширились за последние десятилетия благодаря тому, что они обладают многими ценными свойствами — высокой температурой плавления, большой твердостью, жаропрочностью, химической стойкостью.

Одно из условий образования фаз внедрения — благоприятные соотношения размеров атомов взаимодействующих элементов.

При $r_x/r_m < 0,59$ (где r_x — радиус атома неметалла, r_m — то же, металла) возникают структуры, в которых атомы неметалла занимают октаэдрические и тетраэдрические пустоты в структуре металла; решетка металла при этом сохраняется, хотя и может деформироваться. При $r_x/r_m > 0,59$ образуются более сложные структуры (правило Хэгга).

Характер связи в фазах внедрения определяется особенностями строения электронных оболочек атомов переходных металлов. Так как у них есть незавершенные d -орбитали, они способны к приобретению электронов, источником которых в той или иной степени могут быть межузельные атомы неметаллов. Вследствие небольшой разницы между энергиями s -, p -, d -орбиталей возможна их гибридизация, которой способствует обмен электронами с атомами неметаллов, и образование связей металл — неметалл. Однако этот процесс не доходит до ионизации атомов неметалла, сохраняется металлический характер связи. Преобладающей ролью связей металл — металл объясняется сохранение фазами внедрения в большей или меньшей степени металлических свойств: электропроводности, металлического блеска, непрозрачности и др. Химические связи в фазах внедрения сильно отличаются от химических связей в соединениях непереходных металлов с теми же неметаллами, в которых сильнее выражен ковалентный характер связи и доминирующее значение имеют связи металл — неметалл и неметалл — неметалл. Соединения непереходных металлов имеют определенный состав и не похожи на металлы. Склонность к образованию фаз внедрения переходными металлами, их структура и свойства зависят от положения элементов в таблице Д. И. Менделеева. В самом общем виде можно отметить следующие закономерности.

1. Тенденция к образованию фаз внедрения переходными металлами в каждом большом периоде уменьшается в направлении слева направо, так как по мере заполнения d -оболочек ослабевают связи металл — неметалл, уменьшается устойчивость фаз и области гомо-

* Их также называют соединениями переменного состава наряду с соединениями, в которых отклонение от стехиометрии обусловлено замещением атомов в узлах решетки или образованием вакансий.

генности. Наиболее характерны фазы внедрения элементов IV и V групп периодической системы.

2. Возникновению веществ с металлическими свойствами препятствует увеличение электроотрицательности неметаллов и увеличение ионной составляющей связи металл — неметалл в ряду В → С →

→ N → O (H) → F. По этой причине соединения фтора являются ионными соединениями. В том же ряду увеличивается растворимость неметаллов вследствие уменьшения донорной способности и задержки структурных изменений, связанных с образованием соединения. Число электронов, участвующих в образовании связей неметалл — металл, уменьшается от углерода к кислороду, соответственно ослабляется связь. Это положение иллюстрируется уменьшением температуры плавления, которую можно рассматривать как качественную меру прочности связи при переходе от карбидов к окислам (табл. 57, рис. 67). Наиболее высокими температурами плавления обладают фазы со структурой типа NaCl.

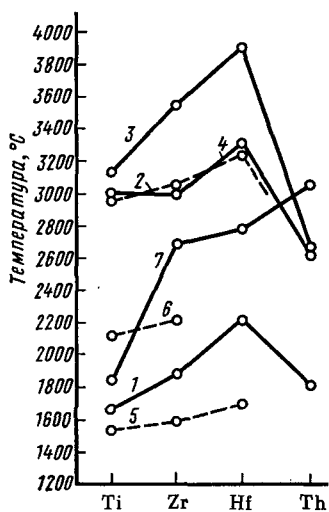


Рис. 67. Температура плавления металлов и соединений внедрения элементов 4-й группы:

1 — металлы; 2 — бориды MeB; 3 — карбиды MeC; 4 — нитриды MeN; 5 — силициды MeSi₂; 6 — силициды Me₂Si₂; 7 — окислы MeO₂.

Г и д р и д ы. Атом водорода самый малый и самый типичный среди атомов внедрения. Заполнение атомами или ионами водорода октаэдрических и тетраэдрических пустот в решетках переходных металлов сопровождается меньшими искажениями, чем при внедрении других неметаллов. Характер связи в фазах внедрения определяется особым положением, которое занимает водород в периодической таблице; это первый элемент, с которого начинаются как металлы, так и неметаллы, и в зависимости от условий он проявляет свойства как тех, так и других. В гидридных фазах состояние водорода самое различное. Крайние состояния — присутствие молекулярного водорода, который концентрируется на поверхности, границах зерен, возможно, на дислокациях, либо его протонизация, при которой отдаваемый электрон идет на вакантную *d*-орбиталь переходного металла или присоединяется к свободным электронам, наличие которых характеризует металлическую связь. Между обоими крайними состояниями в гидридных фазах одного и того же металла есть промежуточные состояния.

Содержание водорода и стабильность гидридных фаз зависят от давления и температуры. Переход от твердых растворов к гидридам при увеличении концентрации водорода происходит непрерывно, различия между ними нечетки. В металле водород высокоподвижен; так, в цирконии при 250° коэффициент диффузии водорода равен $\sim 2,2 \cdot 10^{-8}$ см²/с, что по крайней мере на два порядка больше коэффициента

Сплавы внедрения титана

Фаза внедрения	Область гомогенности	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Плотность, $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	Т. пл., °С	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
TiN _{1+x}	TiN—TiN _{1,98}	Кубическая, типа CaF ₂	a=4,44	3,75		
Ti ₂ B		Тетрагональная	a=6,11 c=4,54	—	2250 (разл.)	
TiB		Кубическая типа NaCl	a=4,24		1900 (разл.)	
TiB ₂		Гексагональная	a=3,03 c=3,23	4,5	2980	
TiC	TiC _{0,28} —TiC _{1,0}	Кубическая типа NaCl	a=4,33	4,94	3140	57
Ti ₅ Si ₃		Гексагональная	a=7,45 c=5,11	4,3	2120	138
TiSi		Ромбическая	a=6,49 b=3,68 c=4,97	4,2	1760 (разл.)	31
TiSi ₂		Ромбическая	a=8,25 b=4,78 c=8,64	4,4	1540	32
TiN	TiN _{0,38} —TiN _{1,2}	Кубическая типа NaCl	a=4,24	5,43	2950	80,4

Примечание. Параметры кристаллической решетки, плотность, энтальпия, температура плавления даны для стехиометрических или близких к ним составов; области гомогенности указаны максимальные, независимо от температуры.

диффузии металла. Поэтому при взаимодействии металлов с водородом гидридная пленка на поверхности не образуется.

Твердые растворы водорода сохраняют многие свойства металлов, в том числе пластичность. Появление же «водородной хрупкости» в значительной мере объясняется не только свойствами самих фаз, но и присутствием молекулярного водорода, — она сильнее выражена у поликристаллических образцов, чем у монокристаллов.

В системе Ti — H надежно установлены следующие фазы: твердые растворы в α -Ti и β -Ti и гидрид TiN_{1+x} с широкой областью гомогенности (см. табл. 57). Водород занимает в решетке титана тетраэдрические пустоты, число которых равно 2 на каждый атом титана, следовательно, гидриду должна быть соответствовать формула TiH₂. В действительности же не все пустоты заполняются, и при давлении водорода 1 атм состав гидрида соответствует формуле TiH_{1,73}. При более высоком давлении может быть получен гидрид состава TiH_{1,98}. Растворимость водорода в β -Ti значительно выше (~45 атомн. % при 600°), чем в α -Ti, вследствие этого он стабилизирует β -фазу и снижает температуру $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращения. При понижении температуры она распадается по эвтектоидному типу на раствор α и гидрид (температура эвтектоида

~330°). Растворимость водорода в α -Ti максимальна при температуре эвтектоида — 8,0 ат.%, а при комнатной температуре — всего 0,1 ат.%.
 Представление о поглощении водорода титаном в зависимости от температуры и давления дает диаграмма $P - T - X$ (рис. 68). На изотермах до 600° отчетливо видны горизонтальные площадки, соответствующие двухфазной области; при более высокой температуре они пропадают, что указывает на непрерывный переход от твердого раствора к гидриду. Равновесная концентрация водорода в титане при

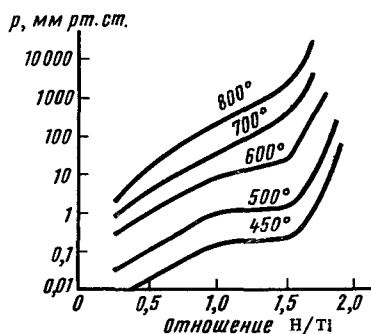


Рис. 68. Кривые $P - T - X$ для системы Ti-H

одном и том же давлении уменьшается с повышением температуры, но скорость поглощения увеличивается. Сильная зависимость этого процесса от давления свидетельствует об его обратимости. Действительно, при нагревании титана в вакууме из титана можно полностью удалить водород.

Б о р и д ы. Бориды занимают среди соединений внедрения особое положение. В отличие от атомов H, C, N атомы бора имеют такой размер, что в решетке могут образовываться непосредственные связи B — B, а связи металл — металл уже не имеют того исключительного значения, как

при внедрении атомов с меньшими размерами. Тем не менее, в структуре боридов переходных металлов связи металл — металл сохраняются, поэтому для боридов характерны металлический блеск, высокая температура плавления и твердость.

Отношение $r_B/r_{Ti} = 0,59$, что соответствует граничным условиям образования фаз внедрения согласно правилу Хэгга. Это подтверждается малой растворимостью бора как в α -Ti, так и в β -Ti, которая менее 1 ат.%. Вследствие малой растворимости в обеих модификациях титана бор практически не влияет на температуру $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращения. Бор образует с титаном три бориды — Ti_2B , TiB и TiB_2 , области гомогенности которых не определены. Борид TiB имеет структуру типа NaCl и изоморфен TiC , TiN и TiO , с которыми он дает непрерывные твердые растворы. Это свойство присуще только титану. Имеются данные об образовании боридов Ti_2B_5 и TiB_{12} , однако эти сведения недостаточно надежны. Бориды титана получают нагреванием титана и бора в вакууме до 1800—2000° либо восстановлением смеси TiO_2 и B_2O_3 алюминием.

К а р б и д ы. Титан образует только монокарбид TiC , точнее TiC_{1-x} , так как он имеет широкую область гомогенности. Карбид титана имеет кубическую структуру типа NaCl, в которой атомы Ti и C имеют октаэдрическую координацию. В TiC связь Ti — C осуществляется за счет $2p$ -орбиталей атомов углерода и $3d$ - и $4s$ -орбиталей атомов титана (гибридизация d^3s). Однако образующиеся связи делокализованы, сохраняются связи металл — металл и свободные электроны,

о чем свидетельствует электронная проводимость карбида. Сочетание металлической связи и ковалентной составляющей обеспечивает высокую прочность кристаллической решетки, поэтому карбид титана относится к числу наиболее тугоплавких и твердых веществ (см. рис. 67).

Растворимость углерода в обеих модификациях титана невелика: в α -Ti до 2, в β -Ti до 4 ат.%. Карбид титана достаточно жаропрочен до температуры 1000—1200°, на его поверхности образуется пленка из оксикарбидов, предохраняющая его от окисления. Кислоты и щелочи действуют на TiC слабо; разложить его можно, действуя царской водкой или сплавляя с щелочами.

Классические методы синтеза карбида титана (и других карбидов) — прямой синтез из элементов в инертной атмосфере в электродуговой печи и спекание порошков окислов и углерода ниже температуры плавления. В последнем случае карбиды оказываются загрязненными кислородом, поэтому предпочтительнее использовать гидриды.

С и л и ц и д ы. Атом кремния имеет сравнительно большой радиус (1,17 Å) и большинство силицидов, строго говоря, нельзя отнести к соединениям внедрения — они занимают промежуточное положение между соединениями внедрения и интерметаллическими соединениями. При образовании твердых растворов с переходными элементами IV группы атомы кремния могут входить в решетку и по принципу внедрения, и по принципу замещения. Кремний — электронный гомолог углерода, поэтому единственный фактор, мешающий образованию фаз внедрения, — размерный. В низших силицидах сохраняется преимущественно металлический характер связи, а структура их сходна со структурой металлов. В высших силицидах наблюдается тенденция к преобладанию ковалентной связи и образованию сложных структур. Силициды обнаруживают сходство с карбидами, с другой стороны, они во многом родственны боридам.

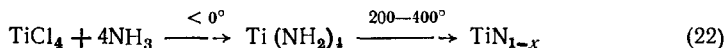
Титан образует три силицида — Ti_5Si_3 , $TiSi$ и $TiSi_2$. Силицид Ti_5Si_3 образует с титаном легкоплавкую эвтектику (1330°, 14 ат.% Si), поэтому добавка кремния снижает температуру плавления титана. Растворимость кремния в α -Ti (до 1 ат.%) меньше, чем в β -Ti (около 5,5 ат.%), поэтому кремний снижает температуру $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращения. Сплавы титана, содержащие до 11 ат.% кремния, при высокой температуре обладают ковкостью, силициды же хрупки. Силициды получают спеканием порошков титана и кремния в вакууме или алюмотермическим восстановлением смеси TiO_2 с SiO_2 .

Н и т р и д ы. Нитрид титана (как и нитриды циркония и гафния) во многих отношениях близок к карбиду. Для нитридов характерно преобладание металлической связи; они изоструктурны карбидам, имеют достаточно высокие температуры плавления и твердость. Однако существуют и различия, обусловленные особенностями строения атомов углерода и азота. Оболочка L атома азота имеет 5 электронов — $2s^2 2p^3$, т. е. она более построена до октета, чем оболочка L атома углерода, следовательно, более стабильна, поэтому у азота ослаблена донорная и усилена акцепторная способность. В основном состоянии атом азота имеет три неспаренных ($2p^3$) электрона, которые прежде

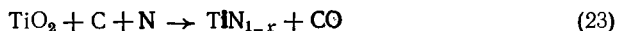
всего и участвуют в образовании связей (возбуждение 2s-электронов требует большой затраты энергии). У атома углерода в образовании связей участвуют четыре электрона. Вследствие этого в нитридах титана, циркония и гафния, имеющих, как и карбиды, структуру типа NaCl и октаэдрическую координацию, электронная плотность меньше, чем у карбидов, а следовательно, связь азот — металл ослаблена, для нее характерно увеличение ионной составляющей. Это находит подтверждение в уменьшении температуры плавления и твердости нитридов по сравнению с карбидами.

Титану присуща способность растворять большое количество азота с образованием α -твердого раствора, благодаря чему α -Ti сохраняет гексагональную структуру при концентрации азота 25 ат. % и температуре 1400°. С ростом концентрации азота образуется TiN, имеющий широкую область гомогенности (TiN_{0,38-1,2}), причем превышение содержания азота против стехиометрии возможно только при высоком давлении.

Общие методы получения нитридов — взаимодействие порошков металлов с азотом или аммиаком при 800—1200° и низкотемпературный синтез:



Технические нитриды получают, восстанавливая окислы металлов углеродом и другими восстановителями в азотной среде ниже 1200°; но при этом нитриды загрязняются кислородом и углеродом:



О к и с л ы. Атом кислорода невелик, его радиус меньше радиусов атомов углерода и азота; однако настоящие фазы внедрения кислорода — только твердые растворы и низшие окислы переходных металлов. В силицидах и боридах фактором, препятствующим образованию фаз внедрения, является большой атомный радиус, в окислах такой фактор — электронная структура атома кислорода. Электронная оболочка атома кислорода 1s²2s²2p⁴ имеет два неспаренных электрона. Кислород подчиняется правилу октета, и завершенная электронная структура может быть получена путем приобретения двух электронов. Поэтому у кислорода донорная способность ослаблена склонностью к поглощению электронов. Цирконий и гафний легче отдают электроны, поэтому только титан образует с кислородом фазу переменного состава на основе окисла TiO с преимущественно металлической связью (радиус кислорода в ней 0,7 Å) и координационным числом титана 6.

При высокотемпературном окислении титана кислород внедряется в решетку титана. При этом образуется твердый раствор и сохраняются металлические свойства, но увеличивается твердость и уменьшается пластичность металла. Растворимость кислорода в α -Ti велика (30 ат. %), что соответствует составу TiO_{0,42}, в β -Ti значительно меньше — не более 4—4,5 ат. %. Сопоставление размерных факторов показывает, что при внедрении кислорода в пустоты объемноцентрированной решетки β -Ti искажения ее должны быть больше, чем при внедрении его

в октаэдрические пустоты α -Ti. Этим объясняется большая растворимость в α -Ti, стабилизация α -фазы и повышение температуры $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращения.

Сложные фазы внедрения. Число трех- и многокомпонентных систем переходных металлов и неметаллов очень велико. Тройные системы могут быть образованы металлом и двумя неметаллами либо двумя металлами и одним неметаллом. Для тройных систем титана, циркония и гафния с неметаллами характерны непрерывные и ограниченные твердые растворы; сложные соединения, как правило, не образуются. О взаимодействии в них можно судить по соответствующим квазибинарным системам: TiC — ZrC, TiN — ZrN, TiC — TiN и т. д. Возможность образования непрерывных твердых растворов в системах определяется рядом факторов. Для изоструктурных карбидов и нитридов вследствие близости размеров атомов углерода и азота решающее значение имеет соотношение радиусов атомов металлов. Поэтому карбиды и нитриды титана, циркония и гафния обладают полной взаимной растворимостью. Непрерывные твердые растворы образуются также с карбидами и нитридами металлов других групп периодической системы. В этом отношении они достаточно точно следуют «правилу 15%» Юм Розери, сформулированному первоначально только для металлов. В случае карбидов и нитридов автоматически выполняется условие совпадения типа связи. Полная растворимость наблюдается и в других системах, например TiB₂ — ZrB₂. Техническое значение таких фаз огромно, так как возможность регулирования состава позволяет получать материалы с широкой гаммой свойств.

В системах, в состав которых входят два неметалла (кроме систем с углеродом и азотом), вследствие значительной разницы в атомных размерах и электронной структуре большей частью наблюдается ограниченная растворимость: Ti — C — B, Ti — Si — C и др. Большое практическое значение имеют системы, в которых один из атомов неметалла — кислород, так как он в том или ином виде присутствует либо при осуществлении технологических процессов, либо в атмосфере, в которой эксплуатируются изделия. Так, при углетермическом восстановлении TiO₂ образуются оксикарбидные фазы TiC_xO_y, в которых кислород занимает места углерода, а x и y изменяются в широких пределах. При постоянном давлении CO содержание кислорода в оксикариде уменьшается с повышением температуры. Оксикариды титана образуются также от воздействия на карбид H₂O, CO₂, CO и окислов металлов при высокой температуре. При углетермическом восстановлении TiO₂ в присутствии воздуха образуются еще более сложные фазы — оксикарбонитриды TiC_xN_yO_z [9—11, 18, 20].

Сплавы титана с металлами. К числу наиболее существенных факторов, определяющих взаимодействие в металлических системах и поддающихся оценке, относятся: соотношение размеров атомов, электронное строение и число валентных электронов, тип кристаллической структуры. Сходство во взаимодействии титана, циркония и гафния с другими металлами обусловлено аналогичным строением их атомов, совпадением структур обеих полиморфных модификаций, а небольшое различие — тем, что атом титана имеет несколько мень-

шие размеры и меньше поляризуется. Для двойных систем, образованных ими, характерна либо полная растворимость (с возможным распадом твердых растворов), либо ограниченная растворимость в твердом состоянии с образованием интерметаллических фаз (табл. 58).

Таблица 58

Растворимость металлов в титане и цирконии

Компонент сплава	Максимальная растворимость, ат. %			
	α-фаза		β-фаза	
	Ti	Zn	Ti	Zn
Cu	2,0	0,2	13,8	5,4
Al	40	7,0	44	18,4
V	1,5	0,1	100	17
Mo	—	0,2	100	21
Mn	0,5	—	30	10,8
Fe	0,5	0,02	23,2	8,7

Полная растворимость в твердом состоянии имеет место в системах с металлами, размеры атомов которых различаются не более чем на 14—15%, имеют одинаковую кристаллическую структуру и близки

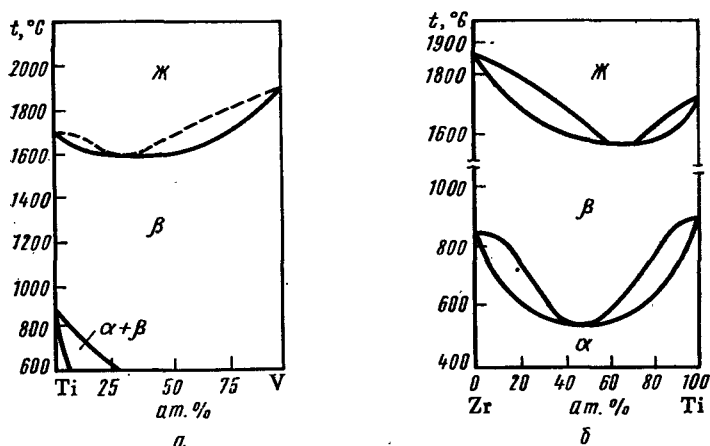


Рис. 69. Типы диаграммы плавкости титановых сплавов:
 а — Ti-V; б — Zr-Ti

по химическим свойствам (правила Юм Розери). К таким системам прежде всего относятся Ti — Zr, Ti — Hf и Zr — Hf, в которых непрерывные твердые растворы образуют α- и β-модификации (рис. 69). Непрерывные твердые растворы β-титан образует с ванадием, ниобием, танталом и молибденом, имеющими о.ц.к. решетку и благоприятные атомные радиусы (соответственно 1,32; 1,43; 1,42 и 1,36 Å). Эти металлы снижают температуру $\alpha \rightleftharpoons \beta$ превращения и стабилизируют β-фазу,

которая в сплавах, содержащих более 30 ат.%, устойчива при любой температуре. Твердые растворы β -Ti со стабильной модификацией α -Cr (решетка о.д.к., атомный радиус Cr 1,25 Å) ниже 1350° распадаются, образуя интерметаллид TiCr₂ с довольно широкой областью гомогенности. TiCr₂ имеет г.д.к. решетку, относится к фазам Лавеса, объединяющим родственные интерметаллические соединения АВ₂ со структурой типа MgCu₂ (куб.) или MgZn₂ (гекс.).

Устойчивость интерметаллических фаз зависит от электронной структуры металлов и связана с электронной концентрацией e/a — отношением числа валентных электронов к числу атомов в соединении или элементарной ячейке. По мере увеличения e/a и достижения определенного значения образуется новая фаза с другой структурой и устойчивая в данном интервале электронных концентраций. Юм Розери установил, что такие фазы возникают при e/a 1,5, 1,62 и 1,75, что подтверждено на большом числе двойных систем. Для фаз Лавеса идеальное отношение размеров атомов равно 1,225, а структура зависит от e/a . При $e/a = 1,3 \div 1,7$ образуются фазы с кубической решеткой — TiBe₂, TiFe₂ и др.; при $e/a = 1,8 \div 2,0$ образуется фаза с гексагональной решеткой — TiMn₂.

Сплавы титана, имеющие промышленное значение, делятся на три группы: 1) сплавы, имеющие α -структуру (легированные Al, Sn, Zr), обладают хорошей свариваемостью, повышенной твердостью и пределом прочности; сплавы с алюминием более стойки к окислению, чем чистый титан; 2) сплавы, имеющие β -структуру (легированные Mo, V, Cr и др.), хорошо свариваются; после термообработки обладают хорошими механическими свойствами, но они термически неустойчивы; 3) двухфазные сплавы $\alpha + \beta$ (легированные Al + тяжелые металлы) имеют высокую прочность при низкой и высокой температуре, но плохо свариваются [9, 10, 11].

Органические соединения. В водной среде титан образует соединения с карбоновыми и дикарбоновыми кислотами, оксикислотами и реагентами, имеющими несколько функциональных групп. Для всех соединений характерны связи Ti — O (N, S, P и др.), причем наиболее прочны соединения, имеющие структуру внутрикомплексных. Благодаря образованию комплексных соединений, гидроокись титана хорошо растворяется в уксусной и винной кислотах; присутствие этих кислот в растворе препятствует гидролизу титана. Но наиболее прочные комплексные соединения с титаном образует щавелевая кислота, которая, как и ее кислые соли, — лучший растворитель свежесаженой гидроокиси титана. Под действием концентрированного раствора щавелевой кислоты при нагревании гидроокись титана переходит в желто-зеленый раствор, застывающий при упаривании в сиропообразную массу состава TiC₂O₄·xH₂O. При избытке щавелевой кислоты образуется титано-щавелевая кислота H₂[TiO(C₂O₄)₂]·2H₂O, устойчивая против гидролиза. Соль титано-щавелевой кислоты K₂[TiO(C₂O₄)₂], получить которую можно, растворяя гидроокись титана в растворе KHC₂O₄, перекристаллизовывается без гидролиза.

Еще большее число соединений титан образует при реакциях в безводной среде, для которых обычно используется тетрахлорид титана.

При растворении $TiCl_4$ в спиртах выделяется хлористый водород и образуются разнообразные продукты присоединения и замещения типа $TiCl_2(OR)_2$, $TiCl_2(OR)_2 \cdot ROH$. Реакция замещения хлора завершается полностью с образованием алкоголятов общей формулы $Ti(OR)_4$ только в присутствии аммиака или щелочей. С эфирами легко образуются продукты присоединения $TiCl_4 \cdot R_2O$. Алкоголяты титана — жидкости или твердые вещества, растворимые в органических растворителях и чрезвычайно легко гидролизующиеся даже в присутствии следов влаги.

С помощью магни-, алюми- и литийорганических соединений синтезируют титанорганические соединения типа R_nTiCl_{4-n} (где $n = 1, 2, 3$), для которых характерна связь $Ti - C$. Все эти соединения малоустойчивы и реакционноспособны, что обуславливает применение их в катализаторах для полимеризации олефинов и других реакций.

ТЕХНОЛОГИЯ ТИТАНА

Важнейшие области применения. Титан и его соединения широко применяются в различных отраслях техники; потребление их непрерывно расширяется. Важнейшие продукты титановой промышленности — титан и двуокись титана, на которую перерабатывается большая часть титанового сырья (табл. 59).

Т а б л и ц а 59

Структура потребления двуокиси титана, %

Область применения	СССР		ФРГ, 1960 г.
	1960 г.	1965 г.	
Лакокрасочная промышленность	60	55	40
Бумажная промышленность	14	20,7	9
Производство пластмасс	6	7,3	11
Резинотехническая промышленность	5	4,2	6,5
Кожевенная промышленность	} 2	} 12,8	} 6
Искусственное волокно			
Текстильная промышленность	3,5		7
Сварочные электроды	1,5		3,5
Другие области применения	8		17

Д в у о к с ь. Главный потребитель двуокиси титана — лакокрасочная промышленность. Пигментная TiO_2 используется для приготовления титановых белил, красок и эмалей. Белила обладают хорошей кроющей способностью, превышающей кроющую способность цинковых и свинцовых белил в 5—10 раз, устойчивы и не ядовиты. Применение титановых красок позволяет экономить материалы и повышает производительность труда. К пигментной TiO_2 предъявляются жесткие требования по дисперсности и содержанию примесей железа,

хрома, меди, марганца, которые уже при содержании 10^{-3} — $10^{-4}\%$ сообщают белой двуокиси титана различную окраску (желтую, коричневую, серую). Для изготовления красок используется TiO_2 — как анатаз, так и рутил. Рутильная форма дает более стойкое покрытие, но она чувствительнее к примесям.

Значительные количества пигментной TiO_2 применяются в бумажной промышленности: она придает бумаге белый цвет и непрозрачность, что позволяет выпускать более тонкую и легкую бумагу, экономить дефицитную древесину. Пигментная TiO_2 широко применяется в производстве синтетических волокон, для окраски в белый цвет пластмасс и резиновых изделий.

Двуокись титана, называемая металлургической, к которой предъявляются такие же жесткие требования по содержанию примесей, но менее строгие по дисперсности, применяется в производстве жароупорных и твердых сплавов, высококачественных керамических диэлектриков, белой посудной эмали и термостойкого стекла. TiO_2 с большим содержанием примесей и природный рутил используются как компонент обмазки электродов для электросварки и покрытий литейных форм [23, 33, 34, 44].

К а р б и д. На основе твердых растворов карбидов вольфрама и титана, содержащих 10—40% TiC , созданы металлокерамические твердые сплавы, обладающие повышенной стойкостью при резании сталей. Карбид титана используется в жаропрочных сплавах, из которых лучшими свойствами обладают сплавы $TiC-TaC-NbC$, сохраняющие механическую прочность до 1100 — 2100° [11, 20].

Т и т а н а т б а р и я. Современная электро- и радиопромышленность широко использует разнообразные материалы — пассивные диэлектрики, сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики и т. д., основой которых являются сложные окисные системы. В последнее время начинают успешно использоваться окисные («керамические») полупроводники для создания керамических твердых схем (КТС), которые обладают новыми возможностями в решении некоторых проблем микроэлектроники, например, в создании радиоэлектронных устройств с конденсаторами большой емкости и др. Среди соединений, пригодных для решения этих задач, не последнее место занимает соединения титана. Титанат бария — типичный сегнетоэлектрический диэлектрик ($\rho = 10^{12}$ Ом·см., диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 800$ — 3000). Введение в $BaTiO_3$ добавок (окислов лантана, церия, иттрия, неодима, стронция), получение твердых растворов позволяют в широких пределах изменять диэлектрическую проницаемость, сопротивление и превращать титанат бария в полупроводник с сопротивлением 10 — 10^3 Ом·см. К группе термостабильных сегнетоэлектриков, диэлектрическая проницаемость которых мало изменяется с температурой, относятся $PbTiO_3$, титанаты висмута. Созданы разнообразные сегнето- и пьезокерамические материалы на основе твердых растворов $BaTiO_3-SrTiO_3$, $SrTiO_3-CaTiO_3-PbTiO_3$, $PbTiO_3-PbZrO_3$ и др. [26].

Х л о р и д ы. Применяются в качестве компонентов катализаторов. Например, катализатор для полимеризации этилена состоит из

В настоящее время титан применяется преимущественно для изготовления военного снаряжения и в космической технике, где главную роль играют не стоимость, а технические характеристики. В самолетостроении из сплавов титана изготавливают детали реактивных двигателей, оболочки мотогондол, каркас фюзеляжа, обшивку и элементы других конструкций, подверженных нагреву от тепла двигателей или аэродинамическому нагреву. В ракетостроении основное количество титана используется для изготовления топливных баков, двигателей, арматуры и т. д. Титан — основной материал для космических кораблей. Замена стальных узлов и деталей скоростных самолетов и ракет позволяет снизить их массу до 40%, а следовательно, и общую массу летательных аппаратов, снизить эксплуатационные расходы. В судостроении титан и его сплавы применяют для изготовления многих узлов, подверженных действию дымовых газов, масла и морской воды (теплообменники, радиолокаторы и др.).

Основной фактор, определяющий применение титана в гражданском машиностроении, — экономическая эффективность. Область, где экономические условия относительно благоприятны, — это химическое машиностроение. Здесь первостепенное значение имеет коррозионная стойкость титана. Его применяют для изготовления насосов, реакторов, теплообменников, трубопроводов, арматуры и т. д. Несмотря на высокую стоимость оборудования из титана, оно окупается в течение 2—3 лет за счет резкого увеличения сроков службы (иногда в десятки раз). Применение оборудования из титана повышает культуру производства, увеличивает производительность.

Титан используют в установках для опреснения морской воды. Катоды и аноды из титана, покрытые тонким слоем платины (10^{-4} мм), с успехом используются в ваннах для гальванических покрытий, электрохимического получения хлора, никеля, хрома, серебра и т. д. К новым областям, в которых применение титана при снижении цен на него может оказаться весьма эффективным, следует отнести железнодорожный и автомобильный транспорт, энергетическое машиностроение [11, 34—36].

Минералы. Руды. Месторождения. Обогащение руд. Титан — один из наиболее распространенных элементов. По данным А. П. Виноградова, в земной коре (без океана и атмосферы) содержится 0,6% титана; по распространенности он занимает десятое место. Среди металлов, имеющих значение в качестве конструкционных материалов, он уступает по распространенности только алюминию, железу, магнию.

Титан, как и его аналоги цирконий и гафний, — литофильный элемент, т. е. обладает большим сродством к кислороду. Содержится в осадочных породах: известняке, песчанике, глинистых породах и сланцах. Еще больше его в магматических породах: гранитах и особенно в базальтах. Встречается в природе в виде двуокиси, титанатов, титано-ниобатов и сложных силикатов. Известно более 60 минералов, в состав которых входит титан. В его минералах часто содержатся редкоземельные элементы, цирконий и торий.

М и н е р а л ы. Из титановых минералов наибольшее промышленное значение имеют ильменит, титаномагнетиты и рутил. Меньшее зна-

чение имеют сфен и перовскит. Для попутного извлечения титана можно использовать большое число минералов, содержащих тантал, ниобий, лантаноиды и другие редкие элементы, например лопарит.

Ильменит FeTiO_3 . Название минерала происходит от Ильменских гор (Урал), где он был впервые найден. Теоретический состав минерала: 52,7% TiO_2 , 47,3% FeO . Может содержать изоморфные примеси магния, иногда марганца, а также повышенное количество железа вследствие образования твердого раствора с Fe_2O_3 . Минерал магматического происхождения, генетически часто связан с титаномагнетитами. В магнетите ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$) при высокой температуре Fe (II) может замещаться Mg, Mn, Ni, Ti, Zr, а Fe (III) — на Al, Ti, V, Cr. При понижении температуры титаносодержащие магнетиты в глубинных породах распадаются, образуя ильменит и ульвешпинель (Fe_2TiO_4). В эффузивных породах или глубинных породах, внезапно попавших из областей с высокой температурой к поверхности, часто встречаются нераспавшиеся титаномагнетиты. При гидротермальных процессах из ильменита может образоваться минерал арizonит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$, или $\text{Fe}_2(\text{TiO}_3)_3$. В коренных месторождениях главные спутники ильменита — магнетит, рутил, сфен и др.

В зоне выветривания ильменит легко переходит в россыпи. В этой зоне он частично или полностью превращается в лейкоксен (это название относится к самым различным образованиям). Процесс лейкоксенизации ильменита сводится в основном к переходу Fe (II) в Fe (III) и его удалению, образованию мельчайших зерен рутила, анатаза или брукита и обогащению минерала двуокисью титана. Например, лейкоксены прибрежных россыпей Восточной Австралии содержат до 68% TiO_2 .

Рутил TiO_2 . Теоретический состав минерала: 60% Ti, 40% O. В нем часто присутствуют примеси Nb, Ta, Cr, V. Вследствие образования твердого раствора с FeO может содержать до 10% железа. Такой минерал называется нигрином. В природе рутил образуется в различных условиях: встречается в изверженных породах (сиенитах, гранитах), пегматитах и гидротермальных образованиях, часто образуется при метаморфических процессах в результате преобразования других титановых минералов. В зоне выветривания химически устойчив и находится в россыпях в виде окатанных зерен и галек. В коренных месторождениях главные спутники рутила — гематит Fe_2O_3 , магнетит, ильменит, аппатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F})$.

Сфен (титанит) $\text{CaTi}(\text{SiO}_4)\text{O}$. Содержит до 40,8% TiO_2 , до 3% (Ce, Y) $_2\text{O}_3$. Встречается преимущественно в изверженных породах (гранитах, сиенитах), пегматитах и некоторых метаморфизированных породах (гнейсах, сланцах). В зоне выветривания переходит в лейкоксен. Месторождения известны в США, в Малагасийской республике, в СССР — на Кольском полуострове.

Перовскит CaTiO_3 . Содержит до 58,9% TiO_2 , а также примеси Fe (до 2%), PЗЭ, Cr, Ta, Al. Крупных месторождений не образует. Встречается в виде вкраплений в некоторых щелочных базальтах и титаномагнетитах. В СССР залегает на Урале и Кольском полуострове [37—39].

Руды и месторождения. Руды титана, имеющие промышленное значение, можно разделить на две основные группы: коренные — ильменит-титаномагнетитовые и россыпные — рутил-ильменит-цирконовые. Минералогический состав руд коренных месторождений весьма разнообразен. Содержание TiO_2 в них колеблется от 5 до 35%, железа — от 20 до 52%. Для промышленной переработки используются руды, содержащие не менее 13—14% TiO_2 . Такой высокий минимум содержания TiO_2 обусловлен большой стоимостью добычи и сложностью первичной обработки руды. Крупные коренные месторождения ильменита и титаномагнетитов находятся в Канаде, США, Норвегии, Швеции, Финляндии. В СССР большие запасы титаномагнетитов находятся на Урале.

Россыпные месторождения образовались под воздействием экзогенных процессов разрушения горных пород. Минералы, устойчивые против выветривания, накапливаются при этом в песчаной фракции. Пески речными потоками выносятся в океан, где происходит природное обогащение и образование прибрежных отложений. Для россыпных месторождений характерен комплекс таких тяжелых минералов, как ильменит, лейкоксен, циркон, рутил, магнетит, монацит, в меньшей степени колумбит и касситерит. Существует два основных типа россыпей: прибрежно-морские и погребенные древнеморские. Древние россыпи имеют большие запасы ценных минералов. Рудоносный пласт их достигает больше 10 м. Мощность рудоносного слоя прибрежно-морских россыпей меньше — от 0,3 до нескольких метров. Прибрежные россыпи практически неисчерпаемы, так как запасы в них непрерывно восполняются за счет размыва прибрежных отложений.

Концентрация тяжелых минералов в рудоносных, так называемых черных песках, различных месторождений изменяется в широких пределах — от 1—2 до 10%, в отдельных слоях до 60—80%. Различно и соотношение между отдельными минералами. Например, в черных песках Траванкорского побережья (Индия) содержится на сумму тяжелых минералов 75% ильменита; 4—5% циркона, 3—5% рутила, 1% монацита. Для австралийских песков характерны другие соотношения: ильменит 25—45%, циркон 30—40%, рутил 25—30%, монацит 0,5—5%. Пригодными для разработки считаются пески с содержанием тяжелых минералов около 4%. Россыпные месторождения имеются в Индии, Бразилии, США (Флорида) и Австралии. Уникальное россыпное месторождение в СССР — Сомотканское месторождение циркон-рутил-ильменитовых руд в Среднем Приднестровье. Это погребенная морская россыпь большой мощности. Россыпные месторождения есть в Казахстане и Сибири.

Официальные подсчеты запасов титановых руд отсутствуют. По неполным данным на 1957 г., в капиталистических странах они оценивались в 260—300 млн. т. [34, 40—43].

Обогащение руд. Руды коренных месторождений добывают шахтным путем. Добытую руду дробят и подвергают магнитной сепарации, которая основана на различии магнитных свойств минералов, входящих в ее состав. Магнитную фракцию, состоящую из магнетита, используют как железную руду. Из руд Кусинского месторож-

дения (Урал) получают железо-ванадиевый концентрат, содержащий до 64% Fe, 5,5% TiO₂ и 0,9% V₂O₅. Ильменит концентрируется в немагнитной фракции вместе с пустой породой, которую отделяют затем гравитационным способом или флотацией. В тех случаях, когда руда представляет собой нераспавшиеся титано-магнетиты или чрезвычайно тонкие сростания ильменита и магнетита, наиболее эффективно пирометаллургическое обогащение, в результате которого получают титановые шлаки.

Тяжелые минералы из россыпных месторождений добывают открытой разработкой с применением экскаваторов, бульдозеров, драг и земснарядов. Первичное обогащение песков производится непосредственно на месторождении с помощью винтовых сепараторов и гидrocиклонов. Благодаря большой разнице в плотности полезных минералов и пустой породы, состоящей в основном из кварцевого песка, последняя довольно легко отделяется. В результате получают коллективный концентрат, содержащий до 80% тяжелых минералов. Для разделения коллективного концентрата применяют комбинированные схемы, включающие электромагнитную и электростатическую сепарацию, основанную на различии в электропроводности минералов. Иногда используют флотацию. Последовательность операций при разделении зависит от минералогического состава руды (табл. 61).

Таблица 61

Свойства некоторых минералов

Минерал	Плотность, г/см ³	Электропроводность *	Удельная магнитная восприимчивость, (см ³ /г)·10 ⁻³	
			природного минерала	после восстановительного обжига
Магнетит	4,9—5,2	Хорошо проводящий	10000	
Ильменит	4,7—5,0	То же	113—270	3340
Рутил	4,2—4,3	»	2	47
Монацит	4,9—5,5	Непроводящий	9,7	17,3
Циркон	4,7	»	—	1,5
Кварц	2,7	»	0,2	—
Ставролит	3,7	»	24	820

* К хорошо проводящим относят минералы, имеющие электрическое сопротивление 10⁻⁸—10⁻² Ом·см, к полупроводящим —10²—10¹¹ Ом·см, к непроводящим —10¹²—10¹⁸ Ом·см.

К ильменитовым концентратам предъявляются определенные требования по содержанию TiO₂ и примесей: TiO₂ в них не должно быть меньше 40—45%. В концентрате для производства пигментной двуокиси титана недопустима примесь хрома, в концентрате для металлургической промышленности недопустима примесь фосфатов; Cr₂O₃ и P₂O₅ не должно быть более сотых долей процента. Состав ильменитовых и рутиловых концентратов приведен в табл. 62 [34, 40, 42].

Примерный состав титановых концентратов, %

Тип концентрата	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	S
Ильменитовый (СССР)	42	32,9	13,8	3,5	2,75	0,77	2,8	0,25	—	0,4
Рутиловый (СССР)	93,2	1,8		2,0	1,1	0,18	—	0,11	0—0,26	—
Аризоитовый (СССР)	60,3	—	25,9	1,2	2,0	0,8	0,9	0,1	1,4	0,1
Ильменитовый (Австралия) . . .	52,1	29	16,1	0,18	—	1,6	0,28	0,14	0,04	—
Рутиловый (Индия)	96,4	—	1,14	0,43	—	—	—	—	0,30	0,8

Некоторые экономические данные. Добыча титановых руд, начавшаяся только в начале XX в., быстро растет, также быстро растет и производство титановой продукции. В 1960 г. концентратов, включая титановые шлаки, получаемые главным образом в Канаде, произведено более 2 млн. т. Добывают главным образом ильменит. Выпуск рутилового концентрата не превышает 5—6% от общего производства концентратов. 1 т ильменитового концентрата в 1973 г. стоила 22 — 24 доллара, рутилового — 80—85 долларов и выше.

Производство двуокси титана, начатое в 1961 г. (Норвегия), все время расширяется, особенно после второй мировой войны. В 1970 г. производственные мощности США оценивались в 750 тыс. т., из них 310 тыс. т по хлорному методу. Во всех капиталистических странах в 1963 г. произведено около 1,4 млн. т. TiO₂. Широкие размеры приобретает производство синтетического рутила — до 700 тыс. т. в 1973 г. Цена 1 т TiO₂ в 1970 г. была 561—627 долларов.

Производство ковкого титана в промышленных масштабах началось в 1948 г. в США (2,2 т/год). До 1957 г. титановая промышленность США быстро наращивает мощности до 15,6 тыс. т/год. Однако в 1958 г. производство титана упало в 5 раз вследствие ряда причин: общего экономического спада, резкого уменьшения правительственных заказов на нужды военной промышленности, недостаточно высокого качества титановых изделий, успехами в производстве нержавеющей сталей, высокой цены. Высокая стоимость титановых изделий определяется сложностью технологии получения титана и большими производственными затратами. Вот некоторые данные об экономике титановой продукции (США, 1955 г.):

Цена 1 кг содержания титана в долларах

Ильменитовый концентрат (55% TiO ₂)	0,06
Технический TiCl ₄	3,52
Губчатый титан высокой частоты	10,0
Заготовки дляковки	20,0
Листовой прокат	27,0—33,0

В последующие годы была значительно усовершенствована технология получения губки, снижена цена на нее (рис. 70). Улучшено качество титановых изделий, разработаны сплавы, выдерживающие нагревание до 600°, улучшена технология производства титанового проката, освоен выпуск литых изделий, разработаны методы использования титанового скрапа. Все это увеличило объем производства. В 1972 г. США изготовлено 18,4 тыс. т. губки, производство в других капиталистических странах (Япония, Англия, Франция) оценивается приблизительно в 7—8 тыс. т. губки.

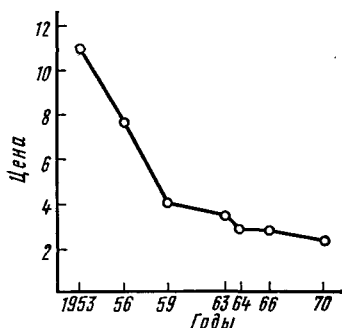


Рис. 70. Изменение цен на титановую губку в США (доллары за 1 кг)

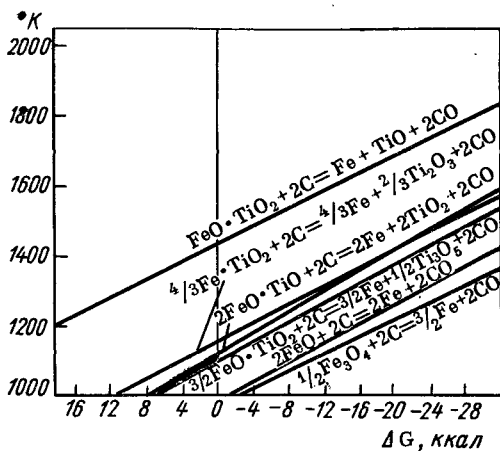


Рис. 71. Зависимость свободной энергии реакций восстановления ильменита от температуры

В Советском Союзе первый титан в промышленном масштабе был получен в 1954 г. на Подольском химико-металлургическом заводе, в 1956 г. выдал титан Запорожский комбинат, в 1960 г. начато производство титана на Березниковском, а в 1965 г.—на Усть-Каменогорском титано-магниевого комбинатах.

Пиromеталлургическое и химическое обогащение титановых концентратов. Выбор способа вскрытия концентратов, определяющего характер последующих технологических операций, зависит от многих факторов. Наиболее важны химические и физико-химические свойства рудного сырья, необходимость получения тех или иных продуктов и экономическая эффективность процесса. Ильменит сравнительно легко разлагается кислотами, поэтому для его вскрытия в промышленности широко используется сернокислотный способ. Концентраты, содержащие лейкоксенизованные ильмениты или рутил, не могут перерабатываться сернокислотным способом, так как рутил не растворяется в H_2SO_4 . При переработке концентратов конечный продукт производства — двуокись титана. Второй промышленный метод — хлорирование — нашел широкое применение в связи с необходимостью

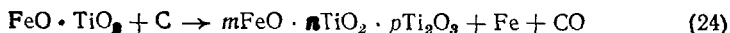
получения $TiCl_4$ — полупродукта в производстве металлического титана. Хлорировать можно любые концентраты. В последние годы метод хлорирования приобретает все большее значение и в производстве двуокси титана, так как позволяет вести процесс в замкнутом цикле, т. е. практически без отходов.

Титановые концентраты содержат большое количество железа. При переработке их серноокислотным методом расходуется много H_2SO_4 , при хлорировании велик расход Cl_2 . Чтобы сделать переработку ильменитовых, титано-магниевого и других железо-титановых концентратов рациональной, предложены и используются различные методы предварительной подготовки их к вскрытию. Все они являются методами пирометаллургического и химического обогащения. Основная задача такой подготовки — максимальное удаление железа и повышение содержания TiO_2 в получающихся продуктах [34, 45, 46].

Электроплавка титановых шлаков. Восстановительная электроплавка, несмотря на ее сложность и энергоемкость, — в настоящее время основной процесс пирометаллургического обогащения ильменитовых и других железо-титановых концентратов. В результате плавки получают обогащенные титаном шлаки и чугуны.

Вероятность протекания некоторых частных реакций при взаимодействии концентратов с углеродом можно видеть по изменению их свободной энергии при различной температуре (рис. 71). Легче всего восстанавливаются гематит и магнетит; восстановление ильменита с образованием свободного железа начинается при $\sim 1000^\circ$. Раньше, чем закончится восстановление окислов железа, начинает восстанавливаться двуокись титана. При взаимодействии чистой TiO_2 с углеродом в присутствии CO_2 появление низшего окисла Ti_2O_3 наблюдается уже при 870° ; в присутствии же окислов железа восстановление начинается при 1100° . На основе низших окислов Ti_3O_5 и Ti_2O_3 образуются ряды твердых растворов, которые называются аносовитом и тагировитом. Аносовит — основной компонент титановых шлаков.

В реальном процессе возможно большее число реакций, в результате которых образуются соединения и твердые растворы с большим числом компонентов. В общем виде восстановление чистого ильменита можно представить схемой



Соотношение между коэффициентами m , n и p зависит главным образом от температуры. В твердых растворах атомы Ti могут замещаться атомами Mn , Mg , Al и других металлов, входящих в состав концентратов. Вследствие этого температура плавления шлаков колеблется в широких пределах — от 1400 до 1700° . Увеличение содержания в них низших окислов титана повышает температуру плавления. Наиболее низкоплавкие шлаки, содержащие окислы щелочных и щелочно-земельных металлов.

Восстановление ильменита начинается в твердой фазе, выше 1150° появляется жидкая фаза вследствие образования легкоплавких эвтектик, например $FeO \cdot TiO_2 - FeO \cdot 2TiO_2$. Жидкая фаза отрицательно влияет на восстановление железа вследствие ухудшения контакта с

углеродом и уменьшения активности окислов железа. Восстановление их в расплавленном шлаке возможно при высокой температуре главным образом за счет действия CO .

Введение в шихту флюсов CaO или CaCO_3 облегчает и ускоряет восстановление железа вследствие разрушения ильменита и образования более прочного титаната кальция CaTiO_3 (перовскита). Температура плавления шлаков уменьшается вследствие образования эвтектик и уменьшения содержания в них низших окислов титана, так как связанная TiO_2 восстанавливается труднее. Шлаки становятся менее вязкими, что облегчает отделение королек железа. При плавке с 4—5% CaCO_3 и 1—2% Na_2CO_3 содержание железа в шлаке может быть снижено до 1—2%, а TiO_2 повышено до 90%. Шлаки, выплавленные без флюса, содержат 7—10% FeO ; 70—80% TiO_2 ; легко разлагаются серной кислотой. В богатых шлаках часть TiO_2 находится в форме рутила, образующегося при окислении Ti_2O_3 в процессе кристаллизации. Поэтому богатые шлаки целесообразнее хлорировать. Электроплавка титановых концентратов позволяет также удалить большую часть (до 80—90%) примеси Cr_2O_3 .

На кинетику восстановления влияет гранулометрический состав шихты, определяющий соотношение скоростей восстановления окислов железа и плавления. В случае порошкообразного концентрата процесс плавления опережает процесс восстановления, так как температура плавления ильменита ниже температуры плавления конечных шлаков. Лучшие результаты дает плавка брикетов или гранул, в состав которых входит углеродистый восстановитель (кокс, антрацит) в количестве 9—15%.

Выплавка титановых шлаков характеризуется следующими показателями: от исходного содержания в концентрате извлекается в шлак до 98,5% Ti , 3,5% Fe , 70% Si ; в чугунах переходит 96—97% Fe , до 1,5% Ti , 10—20% кремния; расход электроэнергии на 1 т шлака 3000—3800 кВт·ч. Выплавляют шлаки в руднотермических печах мощностью 3000—5000 кВа. Шлаки в расплавленном состоянии разрушают большинство огнеупорных материалов, поэтому режим плавки подбирают так, чтобы на стенках печи образовывался слой гарниссажа.

Сейчас изыскиваются другие, более эффективные методы предварительной переработки титановых концентратов. Эта проблема стала особенно острой в связи с резким ростом потребности в рутиле, необходимым для получения TiCl_4 и для непосредственного использования. Дефицит в природном рутиле предполагается покрыть за счет производства синтетического рутила [34, 45, 46].

Плазменный метод. Сущность этого метода получения TiO_2 заключается в высокотемпературной обработке ильменитового концентрата в плазменной электродуговой печи, в которой создается температура до $\sim 17\,000^\circ$. Опытные данные, полученные на установке мощностью 1200 кВт, показывают, что удельный расход электроэнергии $\sim 2,2$ кВт·ч на 1 кг ильменита, т. е. сравним или даже меньше, чем при электродуговой плавке титановых шлаков [47].

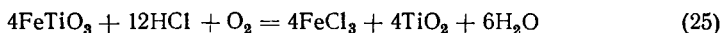
Селективное выщелачивание. Этот метод получения синтетического рутила наиболее технически отработан и близок

к широкому использованию в промышленности. Один из его вариантов заключается в следующем. Ильменитовый концентрат подвергают окислительному обжигу при 500° в печи кипящего слоя с целью разрушения его структуры и облегчения последующего восстановления. Концентрат восстанавливают 0,5 ч водородом при 900° также в печи кипящего слоя. Железо может быть восстановлено до Fe (II) или Fe⁰. Восстановленный материал обрабатывают (4 ч) при 104° соляной кислотой, при этом удаляются практически все железо и большая часть примесей. Получаемый синтетический рутил содержит до 95% TiO₂.

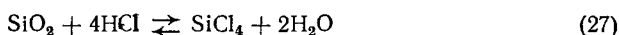
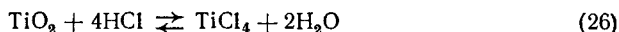
Наиболее сложна в этом методе регенерация соляной кислоты. Один из вариантов, позволяющий утилизировать до 98% кислоты, заключается в распылении раствора, содержащего HCl, FeCl₂ (FeCl₃) в реакторе, где, сжигая нефть или газ, поддерживают температуру ~1000°. В реакторе быстро испаряется вода, железо окисляется до FeO и образуется хлористый водород. FeO удаляют через нижний конус реактора, а пары воды и хлористый водород направляют в абсорбционную башню. Из башни соляную кислоту с концентрацией 21—36% снова направляют на выщелачивание [48, 49].

Селективное восстановление. Сущность способа заключается в восстановлении титанового концентрата древесным углем или сажей при 1100—1150°, т. е. ниже температуры плавления ильменита. Восстанавливают в присутствии NaCl или CaCl₂ (до 20%), образующих жидкую фазу, которая способствует укрупнению частиц восстановленного железа. Спек измельчают до крупности 170 меш, подвергают магнитной сепарации; фракции отмывают от солей водой. В конечные продукты извлекается 96—99,5% Ti и Fe. Титановый продукт, содержащий до 84—90% TiO₂, легко хлорируется. Магнитная фракция, содержащая Fe⁰ (93—96%) и FeO, может быть использована для изготовления металлокерамических изделий [50].

Селективное гидрохлорирование. Селективное гидрохлорирование ильменита основано на реакции



Реакция (25) протекает при сравнительно низкой температуре; ΔG° реакции в интервале 100—1000° изменяется в пределах от —103,2 до —87,0 ккал на моль HCl:



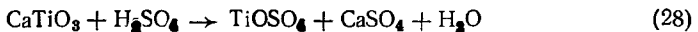
В том же интервале температур для реакций (26) и (27) ΔG° имеет положительное значение; следовательно, образования TiCl₄ и SiCl₄ происходить не должно (табл. 63). Ильменит хлорируют смесью хлористого водорода и воздуха при 700°. При этой температуре достигается необходимая скорость реакции. Большинство примесей, находящихся в ильмените (V, Al, Ca, Mg, Mn), легко образуют хлориды под действием HCl, так как ΔG° этих реакций отрицательно. VCl₄ и VOCl₃, имеющие низкие температуры кипения, отгоняются вместе с FeCl₃. Остальные хлориды большей частью остаются в твердой фазе и могут быть отмыты водой. В зависимости от состава исходного сырья полу-

ΔG° некоторых реакций хлорирования и гидрохлорирования

Реакции	ΔG° , ккал	
	500°	1000°
$MnO + Cl_2 \rightleftharpoons MnCl_2 + 1/2 O_2$	-21,2	-22,7
$FeO + Cl_2 \rightleftharpoons FeCl_2 + 1/2 O_2$	-7,6	-5,2
$MgO + Cl_2 \rightleftharpoons MgCl_2 + 1/2 O_2$	+4,0	+6,2
$1/2 TiO_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 1/2 TiCl_4 + 1/2 O_2$	+19,0	+15,9
$1/3 Al_2O_3 + Cl_2 \rightleftharpoons 2/3 AlCl_3 + 1/2 O_2$	—	+9,4
$1/2 SiO_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 1/2 SiCl_4 + 1/2 O_2$	+24,3	+21,4
$MnO + 2HCl \rightleftharpoons MnCl_2 + H_2O(r)$	-13,9	-3,3
$FeO + 2HCl \rightleftharpoons FeCl_2 + H_2O(r)$	-9,2	+1,4
$MgO + 2HCl \rightleftharpoons MgCl_2 + H_2O(r)$	+2,4	+12,8
$1/2 TiO_2 + 2HCl \rightleftharpoons 1/2 TiCl_4 + H_2O(r)$	+17,4	+22,5
$1/3 Al_2O_3 + 2HCl \rightleftharpoons 2/3 AlCl_3 + H_2O(r)$	—	+16,0
$1/2 SiO_2 + 2HCl \rightleftharpoons 1/2 SiCl_4 + H_2O(r)$	+22,7	+22,0
$2TiO + 2Cl_2 \rightleftharpoons TiCl_4 + TiO_2$	—	-131,0(1000°K)
$2Ti_2O_3 + 2Cl_2 \rightleftharpoons TiCl_4 + 3TiO_2$	—	-107,0(1000°K)
$TiO_2 + 2Cl_2 + C \rightleftharpoons TiCl_4 + CO_2$	-57,7	-64,1
$TiO_2 + 2Cl_2 + 2C \rightleftharpoons TiCl_4 + 2CO$	-51,2	-79,4
$TiO_2 + 2Cl_2 + 2CO \rightleftharpoons TiCl_4 + 2CO_2$	-64,3	-50,9
$C + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO$	-43,1	-53,7
$1/2 C + 1/2 O_2 \rightleftharpoons 1/2 CO_2$	-47,3	-47,3
$CO + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-54,4	-41,0
$H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl + 1/2 O_2$	—	-1,0(1000°K)

чают продукт, обогащенный до 94—95% TiO_2 . Возгон, содержащий до 98% $FeCl_3$, утилизируют различными методами: восстановлением водородом, электролизом в расплаве $NaCl + KCl$ с подачей водорода; гидролизом водяным паром и т. д. При этом получают товарные продукты: железный порошок или красный пигмент Fe_2O_3 . При переработке концентратов с большим содержанием ванадия возгон может быть использован для получения V_2O_5 [51—53].

Сернокислотный способ переработки титановых концентратов. Этим способом могут перерабатываться перовскитовые, сфеновые, ильменитовые концентраты и титановые шлаки. Схемы реакции вскрытия перовскита и сфена:



При разложении серной кислотой этих минералов образуется большое количество гипса или смеси гипса с кремнеземом (до 9 т на 1 т TiO_2), что усложняет процесс и препятствует их использованию. Сернокислотный способ (рис. 72) до последнего времени был основным в переработке ильменита и шлаков на пигментную двуокись титана. Метод сложен, требует многих операций; главные из них: 1) вскрытие концентрата, 2) очистка сульфатных растворов, 3) гидролиз растворов, 4) прокаливание гидроокиси титана до двуокиси.

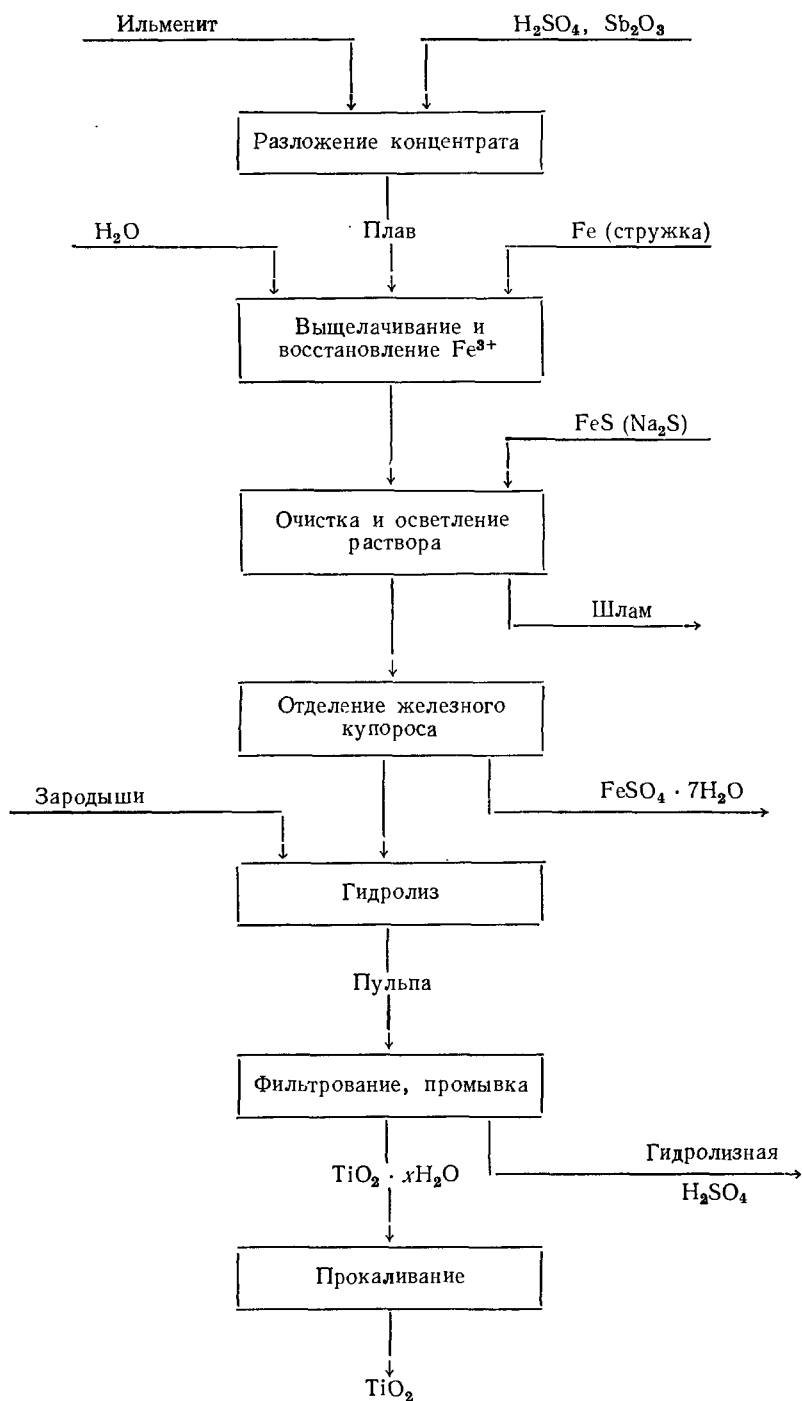
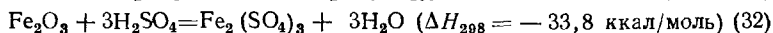
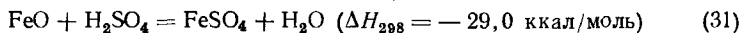
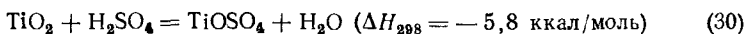


Рис. 72. Принципиальная схема переработки ильменита серноокислотным способом

Реакция ильменита с серной кислотой экзотермична, о чем можно судить по следующим тепловым эффектам:



Разложить концентраты можно 40—95%-ной H_2SO_4 , но лучшие результаты дает 80—95%-ная кислота. Продукты вскрытия в этом случае представляют собой твердую массу, а метод называется твердофазным.

Обычно концентрат разлагают в реакторах периодического действия, футерованных кислотоупорной диабазовой плиткой. Реакционную смесь нагревают острым паром и одновременно перемешивают воздухом. Начавшись (при 120—135°), реакция развивается бурно, становится неуправляемой, температура поднимается до 180—210°, наблюдается вспенивание, а иногда и выбросы реакционной массы. Через 2—3 мин масса затвердевает в виде плава. Общее вскрытие ильменита 94—97%. После охлаждения (2—3 ч) плав выщелачивают водой при 55—65° (повышение температуры может вызывать преждевременный гидролиз). В растворах после выщелачивания присутствует Fe (III), гидролизующееся при pH 2. Чтобы предотвратить осаждение железа вместе с гидроокисью титана, его восстанавливают железным скрапом до Fe (II) (pH гидролиза 6). Конец реакции контролируют по появлению фиолетовой окраски Te^{3+} . После выщелачивания и восстановления растворы содержат 110—120 г/л TiO_2 , 90—100 г/л Fe, 220—240 г/л активной кислоты*, сульфаты примесей. Часть нерастворимых примесей (кремнезем, неразложившийся ильменит) находится в виде тонкодисперсной взвеси. Ее осаждают различными коагулянтами, лучший из них As_2S_3 , дающий хлопьевидный осадок.

Осветленный раствор охлаждают до —2° для кристаллизации железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. После его отделения раствор содержит 140—150 г/л TiO_2 , 280—300 г/л активной кислоты и 25—30 г/л Fe. Для получения пигментной двуокиси титана наиболее пригодны растворы, содержащие до 200 г/л TiO_2 и имеющие кислотный фактор $\alpha_s = 2,0$. Растворы с более низкой концентрацией TiO_2 и α_s ниже 1,7—1,8 нестабильны, при гидролизе их образуется гидроокись, дающая при прокаливании крупнодисперсную TiO_2 . Поэтому раствор упаривают в вакуум-выпарных аппаратах при 70—75° и направляют на гидролиз. Для ускорения гидролиза к раствору добавляют затравку (зародыши) — коллоидные растворы гидроокиси титана, получаемые неполным гидролизом сульфатных растворов или гидролизом TiCl_4 . В результате гидролиза, который проводят при температуре кипения

* Комплексы титана содержат переменное число групп SO_4^{2-} , поэтому в сернокислых растворах титана нельзя определить концентрацию свободной кислоты. Для характеристики растворов применяют технологические понятия: «активная кислота» и «кислотный фактор» (α_s или F). Активная кислота — суммарная концентрация свободной кислоты и кислоты, связанной с титаном, определяется титрованием щелочью. Кислотный фактор — отношение весовых концентраций активной кислоты и двуокиси титана.

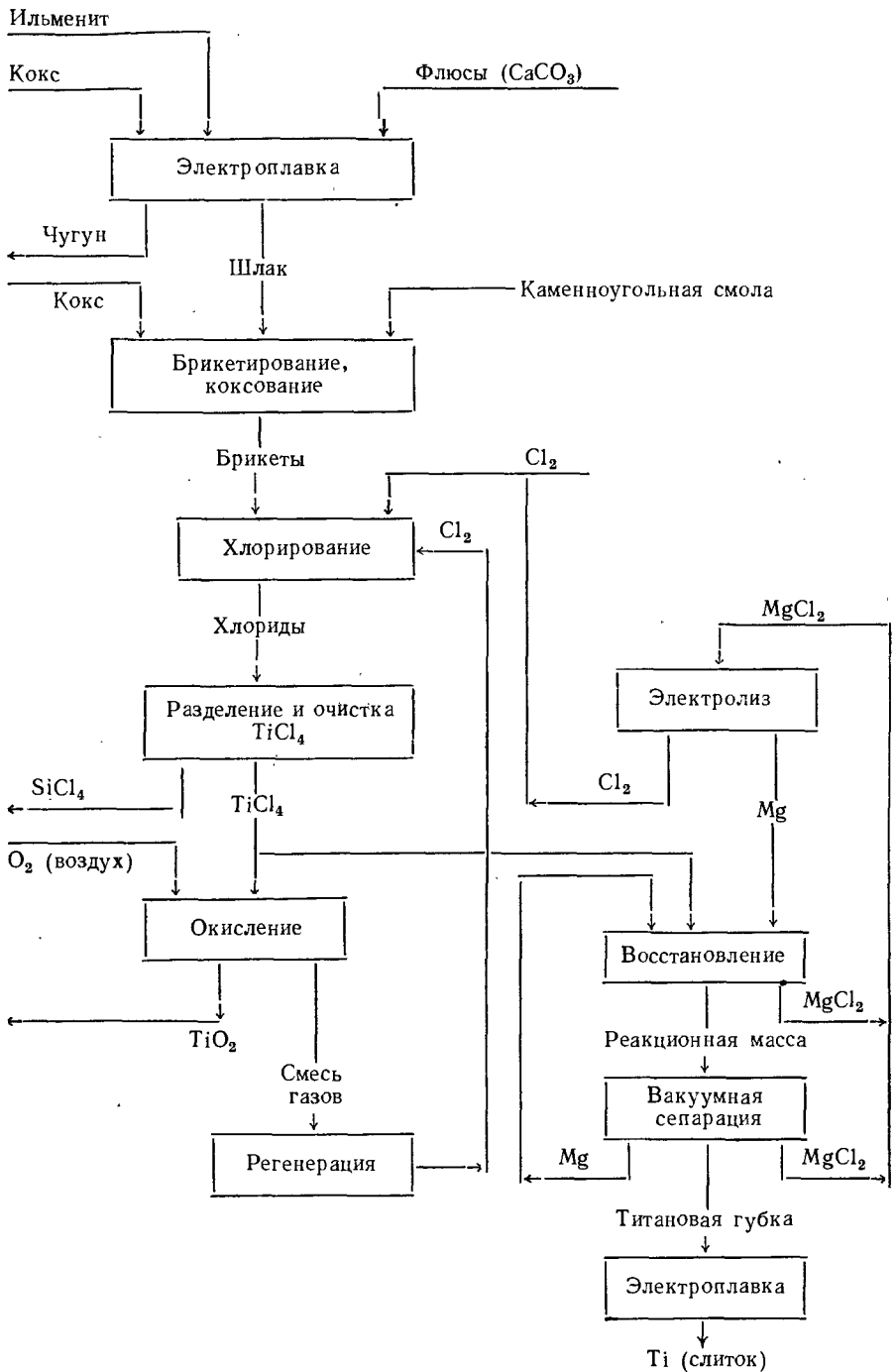


Рис. 73. Принципиальная схема переработки титановых концентратов хлорным методом

($\sim 107^\circ$), в осадок выпадает 95—96% Ti; в растворе остаются практически все примеси. Отфильтрованный и промытый на барабанных вакуум-фильтрах осадок гидроокиси титана прокаливают ($800\text{—}950^\circ$). При этом образуются частицы пигмента; их средний размер 1 мкм.

При серноокислотном способе на 1 т TiO_2 получается до 4 т железного купороса и до 5 м^3 гидролизной H_2SO_4 , загрязненной примесями. Гидролизную кислоту целесообразно было бы возвращать в производственный цикл, но этому препятствует присутствующая в ней тончайшая взвесь гидроокиси титана, которая может стать причиной преждевременного гидролиза растворов. Ее упаривают до 78% и используют в производстве суперфосфата. Лучший метод утилизации железного купороса — термическое разложение с получением из образующегося при этом SO_2 серной кислоты.

Использование титановых шлаков позволяет упростить технологию, снизить расход серной кислоты. Отпадает необходимость в восстановлении железа и выделении железного купороса. Растворы после выщелачивания содержат до 200—210 г/л TiO_2 . Их направляют на гидролиз без предварительного концентрирования. Но в шлаках мало железа, поэтому при разложении выделяется недостаточно тепла, — необходим предварительный подогрев до $160\text{—}180^\circ$.

Для сортов TiO_2 , применяемых в металлургии, физические и физико-химические требования, определяющие ее качество как пигмента, почти не имеют значения: нет жестких требований к степени дисперсности, допускаются частицы до 15 мкм. В связи с этим производство TiO_2 упрощается, отпадает необходимость строго выдерживать α_s и концентрировать растворы перед гидролизом, облегчается фильтрация крупнодисперсных осадков гидроокиси. Но с целью более полного удаления серы ее прокаливают при 1100° [23, 33, 34].

Хлорный способ переработки титановых концентратов. Хлор широко используют в промышленности редких и цветных металлов. Он очень реакционноспособен, вследствие чего при его действии на минеральное сырье сравнительно легко образуются хлориды. Разнообразие свойств хлоридов, легкость взаимодействия их с другими химическими соединениями позволяет не только извлекать из сырья, но и эффективно разделять ценные компоненты. Хлориды могут быть использованы для получения различных соединений. Но главная причина быстрого развития хлорного метода — получение ряда металлов в промышленных масштабах возможно и целесообразно только через хлориды (рис. 73).

Теоретические основы хлорирования. Концентраты, перерабатываемые методом хлорирования, представляют собой сложные системы, состоящие из различных соединений и твердых растворов, для которых термодинамические характеристики, как правило, отсутствуют. Однако для выяснения качественных закономерностей в первом приближении их можно рассматривать как смеси окислов.

При данной температуре равновесие реакции хлорирования (33) сдвинуто вправо, если ΔG отрицательно:



Поскольку уравнение (33) можно рассматривать как алгебраическую сумму уравнений реакций (34) и (35), то ΔG суммарной реакции рассчитывается по уравнению (36):



$$\Delta G_{34} = \Delta G_{35} - \Delta G_{36} \quad (36)$$

Более удобно пользоваться значениями ΔG° . Изменение ΔG° может быть использовано как критерий для определения направления

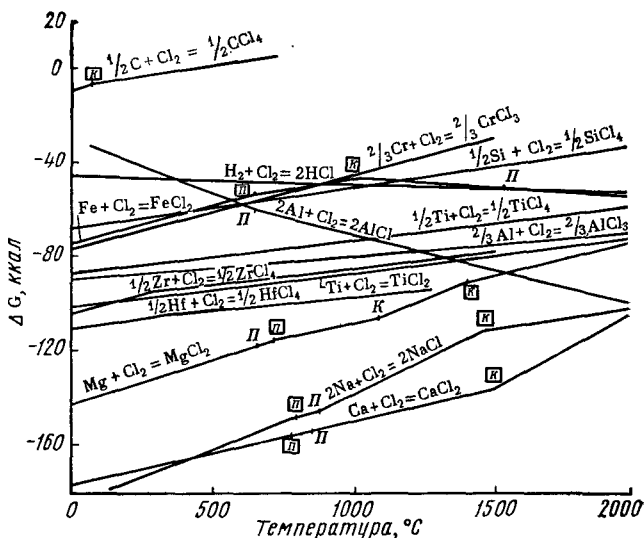


Рис. 74. Зависимость свободной энергии образования хлоридов от температуры

реакции, хотя реагенты и продукты реакции в большинстве случаев не находятся в стандартном состоянии и активности их не равны 1. Внесение соответствующей поправки только в редких случаях может привести к изменению знака ΔG .

На рис. 74 и 75 представлены стандартные свободные энергии образования хлоридов и окислов металлов как функции температуры. Величины ΔG° отнесены к молю хлора и молю кислорода, что дает возможность прямо сравнивать относительное сродство металлов к хлору или кислороду при данной температуре. Чем ниже кривая, т. е. чем более отрицательно ΔG , тем устойчивей хлорид или окисел. ΔG° для реакций хлорирования ряда окислов (Ag_2O , Cu_2O , MnO , FeO и др.), отрицательно; эти окислы можно превратить в хлориды действием хлора при соответствующей температуре. ΔG° хлорирования TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 и многих других положительно. Напри-

мер, при взаимодействии TiO_2 с Cl_2 при 1000°K и 1 атм в равновесных условиях парциальное давление паров TiCl_4 в паро-газовой смеси всего $4,78 \cdot 10^{-4}$ атм ($\sim 0,05$ объемн. %); при 1300°K содержание TiCl_4 увеличивается до 0,5 объемн.%, т. е. реакция практически не идет (см. табл. 63). Используя (37) и (38), можно показать, что ΔG станет отрицательным, если поддерживать высокое давление хлора и очень низкое — кислорода, т. е. каким-либо путем удалять его из сферы реакции:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (37)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{MeCl}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{Cl}_2}} \quad (38)$$

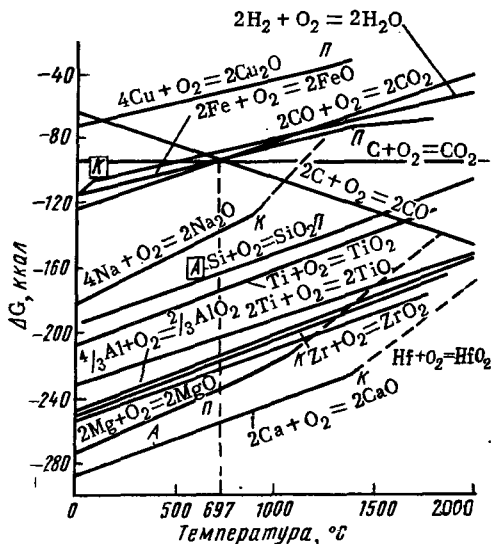
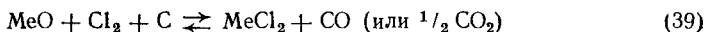


Рис. 75. Зависимость свободной энергии образования окислов от температуры

Общий метод — ввести в реакцию восстановитель, связывающий кислород. Восстановитель должен легко взаимодействовать с ним и не реагировать с хлоридами при повышенной температуре. В этом отношении наиболее удобен углерод. Эффективность углерода как восстановителя можно выявить при совместном анализе реакций типа (33) и образования CO , CO_2 и определения ΔG° суммарной реакции. В присутствии угле-

рода ΔG° реакции хлорирования (39) становятся отрицательными, и равновесие сдвигается вправо:



Из термодинамического анализа вытекает вывод о том, что роль углерода заключается в связывании кислорода, но нельзя сделать заключений о механизме реакции. Совершенно достоверно то, что хлорирование идет не только в месте контакта частиц окисла и угля и что решающее значение имеет газовая фаза. Наиболее раннее предположение о механизме реакции заключается в следующем: хлор взаимодействует с окислами по реакции (33), а выделяющийся кислород транспортируется к поверхности угля, где и реагирует, образуя CO или CO_2 . Согласно другой точке зрения, хлор реагирует прежде всего с углем, образуя летучие хлоропроизводные COCl_2 , COCl , которые затем реагируют с окислами. Далее, если металл образует окислы различных степеней окисления, то возможно восстановление высшего окисла углеродом или окисью углерода. Низшие окислы реагируют с C или Cl_2 . Имеющиеся экспериментальные данные не позволяют от-

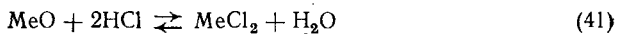
дать предпочтение какому-либо из них. Возможно, доминирование того или другого зависит от условий — температуры и давления.

На рис. 74 можно видеть, что кривые ΔG° для многих хлоридов пересекаются друг с другом, следовательно, взаимная их устойчивость меняется с изменением температуры. Это необходимо учитывать при анализе хлорирования многокомпонентного сырья, когда хлориды одних металлов могут быть хлорирующими агентами по отношению к другим металлам или окислам. На том же рисунке видно, что в данной температуре металл способен вытесняться из хлорида другими металлами (восстанавливаться) тем легче, чем выше его ΔG° , и, наоборот чем ниже лежит кривая ΔG° образования хлорида, тем сильнее восстановительные свойства данного металла. Металлические титан, цирконий и гафний получают восстановлением их тетрахлоридов магнием или натрием. Кривые ΔG° , MgCl_2 и NaCl лежат значительно ниже кривых указанных тетрахлоридов, поэтому реакции восстановления протекают практически нацело. Выше 2000° в качестве восстановителя может быть использован водород, так как в этой области кривая для реакции (40) лежит ниже кривых для тетрахлоридов:



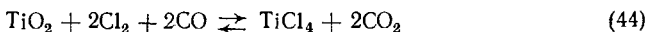
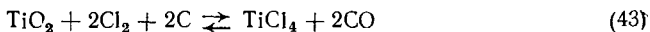
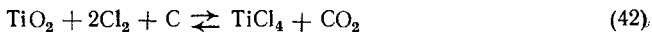
Температуру восстановления водородом можно снизить, поддерживая высокое давление H_2 и отводя HCl , но процесс не технологичен. Углерод, являющийся эффективным восстановителем окислов металлов, не может быть восстановителем для хлоридов вследствие низкого сродства к хлору. При $475^\circ \Delta G^\circ \text{CCl}_4$ равно нулю и выше этой температуры CCl_4 распадается на углерод и хлор.

Активный хлорирующий агент по отношению к окислам некоторых металлов (PbO , CdO , MnO , FeO и др.) — хлористый водород. ΔG° реакций гидрохлорирования (41) этих окислов отрицательно. Расчет



ΔG° для них производится из совместного рассмотрения реакций образования окислов, хлоридов металлов и воды. При повышении температуры ΔG° большинства реакций гидрохлорирования принимает все более и более положительные значения. Следовательно, при высокой температуре доминирует гидролиз хлоридов [30, 34, 45, 53, 54].

Х л о р и р о в а н и е с ы р ь я. Основной вид сырья для TiCl_4 рутил (искусственный рутил) и титановые шлаки, в которых Ti имеет различную степень окисления. При хлорировании TiO_2 в присутствии углерода возможны реакции (42—44):



Хлорирование начинается при 400° , выше 800° степень превращения TiO_2 в TiCl_4 близка к 100%. Доминирование той или другой реакции зависит от температуры и во многом определяется равновесиями в системе углерод — кислород. Ниже 700° хлорирование протекает в основ-

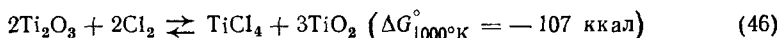
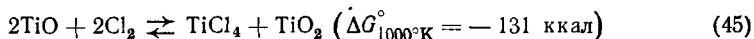
ном с образованием CO_2 , выше — преимущественно с образованием CO , так как кривая ΔG° для CO выше 700° лежит ниже кривой ΔG° для CO_2 (см. рис. 75). Соответственно при повышении температуры парциальное давление CO в газовой фазе увеличивается (табл. 64).

Таблица 64
Равновесный состав газовой фазы при хлорировании TiO_2 хлором в присутствии углерода (в объемных долях)

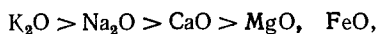
$t, ^\circ\text{C}$	p_{CO}	p_{CO_2}	p_{TiCl_4}	p_{COCl_2}	p_{Cl_2}
400	0,0054	0,4346	0,500	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$1,38 \cdot 10^{-7}$
600	0,175	0,370	0,455	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$
800	0,600	0,047	0,353	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$
1000	0,6623	0,0027	0,335	$9,9 \cdot 10^{-8}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$

В присутствии избыточного хлора возможно образование небольших количеств фосгена.

Низшие окислы титана непосредственно реагируют с хлором в отсутствие восстановителя:



Сопоставление скоростей хлорирования TiO_2 , Ti_2O_3 , TiO и шлака показывает: чем ниже степень окисления Ti , тем выше скорость хлорирования. TiO_2 начинает хлорироваться с заметной скоростью при $\sim 850^\circ$, в то время как TiO — при 225° . При 560° скорость хлорирования Ti_2O_3 в 25—30 раз меньше скорости хлорирования TiO . Титановые шлаки по своей реакционной способности близки к Ti_2O_3 (рис. 76). Окислы, входящие в состав шлаков, по склонности к хлорированию могут быть расположены в ряд:



Окислы, стоящие перед TiO_2 , хлорируются нацело; степень хлорирования Al_2O_3 и SiO_2 должна быть низкой. Эти данные ориентировочные, так как поведение окислов в составе многокомпонентного сырья может быть иным. Так, при $900\text{—}1000^\circ$ SiO_2 в виде кварца хлорируется на 10—20%, Al_2O_3 в виде корунда почти не хлорируется. В то же время и SiO_2 , и Al_2O_3 в составе силикатов и алюмосиликатов хлорируются практически

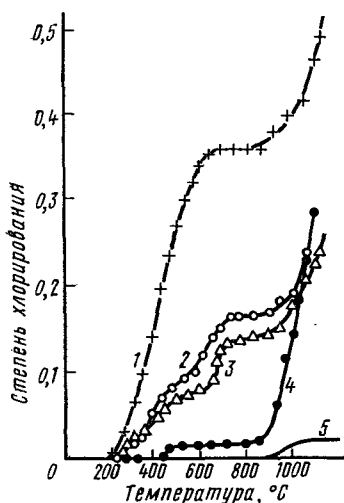


Рис. 76. Сопоставление хлорируемости окислов титана и титанового шлака (скорость подъема температуры 3 град/мин):

1 — TiO ; 2 — Ti_2O_3 ; 3 — шлак;
4 — TiO_2 ; 5 — SiO_2 .

нацело. В составе шлаков степень хлорирования SiO_2 и Al_2O_3 приблизительно 40%.

Рутил, титановые шлаки, лопарит хлорируют в виде брикетов с нефтяным коксом; на скорость хлорирования оказывают влияние состав и помол шихты, размеры брикета, пористость и т. д. Основные стадии этого сложного гетерогенного процесса: а) подвод хлора к поверхности брикета; б) диффузия хлора внутрь брикета; в) химическая реакция. Первый процесс обусловлен молекулярной диффузией и переносом хлора к поверхности брикета вследствие движения газов. Диффузия хлора через поры внутрь брикета сопровождается химической реакцией, в результате которой образуется зона хлорирования, имеющая некоторую протяженность. С течением времени зона хлорирования перемещается к центру брикета, вместо нее образуется зона непрохлорированного «огарка». Глубина зоны хлорирования зависит от температуры. При $400\text{--}450^\circ$ ее глубина превышает радиус брикета, поэтому концентрация хлора во всех точках брикета практически одинакова, и реакция протекает во всем объеме брикета (кинетическая область). С повышением температуры константа скорости реакции возрастает быстрее коэффициента диффузии, процесс переходит в диффузионную область, глубина зоны хлорирования уменьшается. Переходу в диффузионный режим соответствует линейная скорость хлорирования $K_p = (1 \div 4) \cdot 10^{-6}$ см/с. Глубина хлорирования брикета удовлетворительно описывается уравнением

$$x = K_0 \tau^m, \quad (47)$$

где x — глубина хлорирования, см; τ — время, с.

Для брикетов из титановых шлаков, содержащих 22% углерода, $K_0 = 6,4 \cdot 10^{-3}$, $m = 0,52$. Внешняя диффузия существенно меньше влияет на процесс хлорирования; так, с увеличением скорости потока хлора с 3 до 15 см/с скорость хлорирования увеличивается всего на 25—35% [30, 34, 45, 53—55].

В промышленности хлорирование проводят разными способами: в шахтной электропечи (ШЭП), в расплаве, в кипящем слое.

Хлорирование в ШЭП. Шахтные электропечи являются хлораторами полунепрерывного действия (рис. 77). Нижняя часть печи заполнена угольной или графитовой насадкой, разогреваемой электрическим током до $\sim 700^\circ$, что достаточно для поддержания в расплавленном состоянии образующихся нелетучих хлоридов (MgCl_2 , CaCl_2 , FeCl_2 и др.). В этой зоне разогревается и хлор. На слой насадки загружают шихту из брикетов. Подогретый хлор интенсивно реагирует с шихтой, и температура в этой зоне поднимается до $\sim 1100^\circ$. В зоне хлорирования практически полностью используется весь хлор, концентрация его уменьшается с 70—100% до 0,01 объемн.%. В верхней части шихты температура уменьшается до $600\text{--}700^\circ$. С паро-газовой смесью, отводимой из ШЭП в верхней части, практически полностью удаляются все летучие хлориды — TiCl_4 , SiCl_4 , AlCl_3 , FeCl_3 и VOCl_3 . Соотношение $\text{CO} : \text{CO}_2$ в паро-газовой смеси на выходе из печи колеблется от 5 : 1 до 8 : 1. Такой состав газов взрывоопасен, поэтому во

избежание подсоса воздуха в ШЭП поддерживают избыточное давление 3—5 мм рт. ст. ■

{ ШЭП проста и надежна в эксплуатации, обеспечивает хлорирование титана на 96—97%. Ее недостатки: сравнительно малая производительность (~2 т/м² TiCl₄ в сутки); необходимость периодической остановки для выгрузки непрохлорированного огарка; необходимость предварительной подготовки шихты. Подготовка шихты заключается в из-

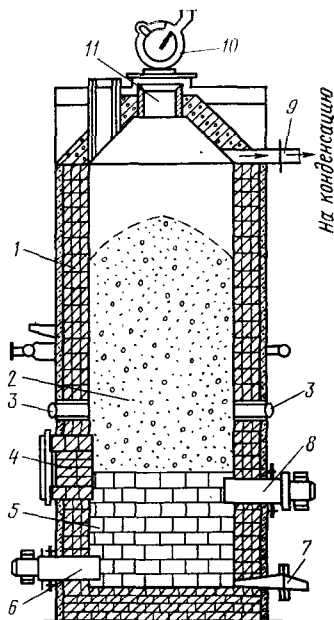


Рис. 77. Схема шахтной электротопки (ШЭП):

1 — футеровка; 2 — брикеты; 3 — хлоропровод; 4 — смотровой лаз; 5 — угольная насадка; 6 — электроды нижнего яруса; 7 — летка; 8 — электроды верхнего яруса; 9 — патрубок для отвода паро-газовой смеси; 10 — золотниковый питатель; 11 — загрузочное отверстие

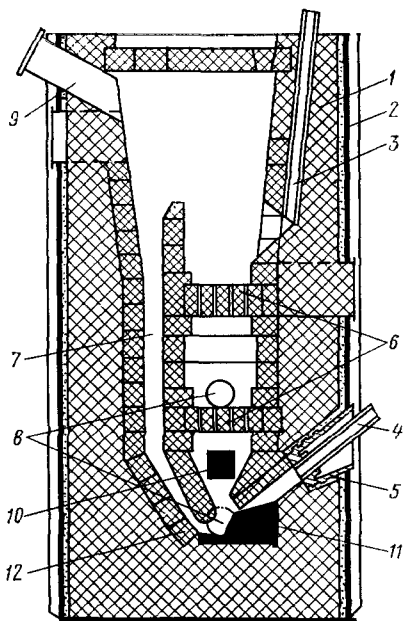


Рис. 78. Схема хлоратора для хлорирования в расплаве:

1 — шахта; 2 — кожа; 3 — тека для загрузки шихты; 4 — хлоропровод; 5 — фурма; 6 — распределительная решетка; 7 — циркуляционный канал; 8 — летка; 9 — патрубок для отвода паро-газовой смеси; 10 — графитовый электрод; 11 — подина (графит); 12 — футеровка

мельчении ее компонентов (концентрата до крупности ~0,1 мм и нефтяного кокса до ~0,15 мм), тщательном перемешивании со связующим (каменноугольным пеком, смолой, сульфит-целлюлозным щелоком), брикетировании. Брикеты содержат 20—25% кокса, 2—14% связующего. Для удаления влаги и летучих веществ, усложняющих хлорирование и очистку тетрахлорида, брикеты коксуют при 600—850° [34, 45, 53].

Хлорирование в расплаве. Хлорируют в хлораторе (рис. 78), заполненном расплавом KCl, NaCl, CaCl₂, MgCl₂; обычно используют отработанный электролит магниевых ванн, основной компонент которого

KCl. Измельченный шлак и кокс непрерывно загружают на поверхность расплава. Поступающий снизу поток хлора создает интенсивную циркуляцию расплава, благодаря чему компоненты шихты равномерно распределяются по всему объему. При запуске хлоратор разогревают электрическим током, а процесс ведут при 750—800°. Снижение температуры хлорирования, по всей вероятности, связано с каталитическим действием расплава. В отходящих газах содержится главным образом CO₂ (CO < 5 объемн. %). Это объясняется относительно низкой температурой и тем, что отсутствие слоя брикетов затрудняет реакцию



Следствие — уменьшение расхода кокса. Процесс непрерывный, высокопроизводительный (до 10 т/м² TiCl₄ в сутки). Недостатки: меньший срок службы футеровки хлоратора по сравнению с ШЭП; необходимость систематического обновления расплава, постепенно загрязняющегося хлоридами железа, кальция и т. д. и твердыми частицами, вследствие чего увеличиваются потери титана; значительный пылеунос шихты [34, 45, 53].

Хлорирование в кипящем слое. Хлорирование в кипящем слое позволяет упростить технологию подготовки шихты, интенсифицировать процесс, проводить его при более низкой температуре (500—600°). Однако его осуществление в крупных масштабах наталкивается на серьезные трудности, связанные с подбором стойких материалов и нарушением работы слоя из-за образования легкоплавких эвтектик нелетучих хлоридов. Наиболее целесообразно использовать этот метод для хлорирования сырья, которое не содержит компонентов, дающих легкоплавкие нелетучие хлориды, например рутила [34, 45, 53].

Конденсация и разделение хлоридов. Выбор технических методов конденсации и разделения хлоридов, образующихся при хлорировании, определяется их физико-химическими свойствами (табл. 65).

Таблица 65

Свойства некоторых хлоридов

Хлорид	—ΔH ₂₉₈ , ккал/моль	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Хлорид	—ΔH ₂₉₈ , ккал/моль	Т. пл., °С	Т. кип., °С
NaCl	98,2	801	1465	NiCl ₂	255,0	432 (давл.)	317 (субл.)
KCl	104,2	776	1407	SiCl ₄ (ж)	154,0	—69	57
MgCl ₂	153,2	714	1418	VOCl ₃	(180,0)	—80	127
CaCl ₂	190,4	782	1900	CrCl ₃	132,5	(субл.)	(925)
AlCl ₃	164,4	183 (давл.)	180 (субл.)	MnCl ₂	115	650	1190
TiCl ₄ (ж)	183,0	—23	136	FeCl ₃	95,7	307	319
ZrCl ₄	234,7	437 (давл.)	331 (субл.)	FeCl ₂	81,5	667	1026

Конденсируют практически при атмосферном давлении, поэтому хлориды, тройная точка которых лежит при высоких давлениях и тем-

пературах (FeCl_3 , FeCl_2 , CrCl_3 , AlCl_3 , NbOCl_3 , TaCl_5 и др.), выделяются из паров в твердом состоянии. Хлориды, тройная точка которых лежит при температурах и давлениях более низких, чем в условиях конденсации, конденсируются в виде жидкостей (TiCl_4 , SiCl_4 , VOCl_3 , POCl_3 и др.). При охлаждении паро-газовой смеси преимущественно конденсируются не индивидуальные хлориды, а их растворы или химические соединения. SiCl_4 , VOCl_3 и CCl_4 смешиваются с TiCl_4 неограниченно, растворимость других хлоридов зависит от температуры. Хлориды щелочных и щелочноземельных металлов практически не растворяются в TiCl_4 , однако при повышенной температуре образуют термически неустойчивые гексахлоротитанаты. Растворимость FeCl_3 в TiCl_4 заметно повышается в присутствии AlCl_3 .

Конденсация продуктов хлорирования титанового сырья — очень сложный передел: хлориды гигроскопичны и склонны к гидролизу, поэтому все аппараты должны быть абсолютно герметичны. При конденсации различие в температуре кипения и плавления хлоридов используется для предварительной очистки TiCl_4 . Были опробованы в промышленных масштабах различные схемы конденсации (раздельная, совместная); наиболее эффективной оказалась комбинированная схема (рис. 79).

Паро-газовая смесь из хлоратора поступает в последовательно соединенные поверхностные конденсаторы. Температура в них снижается с 500—600 до 120—180° и осаждаются твердые хлориды, часть унесенной пыли. После дополнительной очистки от твердых частиц в рукавном фильтре паро-газовая смесь поступает в оросительный конденсатор, в котором в качестве орошающей жидкости используют TiCl_4 (—5°). На выходе из конденсатора температура паро-газовой смеси 40—60°; такой температурный режим соответствует конденсации не менее 90% TiCl_4 . Далее в трубчатых холодильниках, охлаждаемых рассолом (минус 10 — минус 20°), температура ее падает до 0°, и общее извлечение TiCl_4 достигает 99%. Количество TiCl_4 , остающегося в паро-газовой смеси, определяется его парциальным давлением и точкой росы при данной температуре. Практически полная конденсация (99,9%) возможна при охлаждении до —38°С. В хвостовой части конденсационной системы устанавливают скрубберы, орошаемые водой или известковым молоком. В них улавливаются небольшие количества Cl_2 , HCl , TiCl_4 , SiCl_4 перед выбросом газов в атмосферу [30, 34, 45, 53].

Очистка технического тетрахлорида титана. Технический продукт содержит растворенные примеси и некоторое количество твердых частиц (табл. 66, 67). При восстановлении тетрахлорида примеси переходят в металл и ухудшают его качество. Наиболее нежелательна примесь кислорода, повышающего твердость и уменьшающего пластичность металла. Основные переносчики кислорода — VOCl_3 и TiOCl_2 , поэтому от них необходимо очистить TiCl_4 в первую очередь. Так как примеси имеют разные свойства, для очистки применяют комплекс физико-химических и химических методов. Как и конденсацию, очистку производят в аппаратах с полной герметизацией. Первая стадия — фильтрации через керамические или металло-керамические патроны, асбест и т. д. или отстаивание для удаления

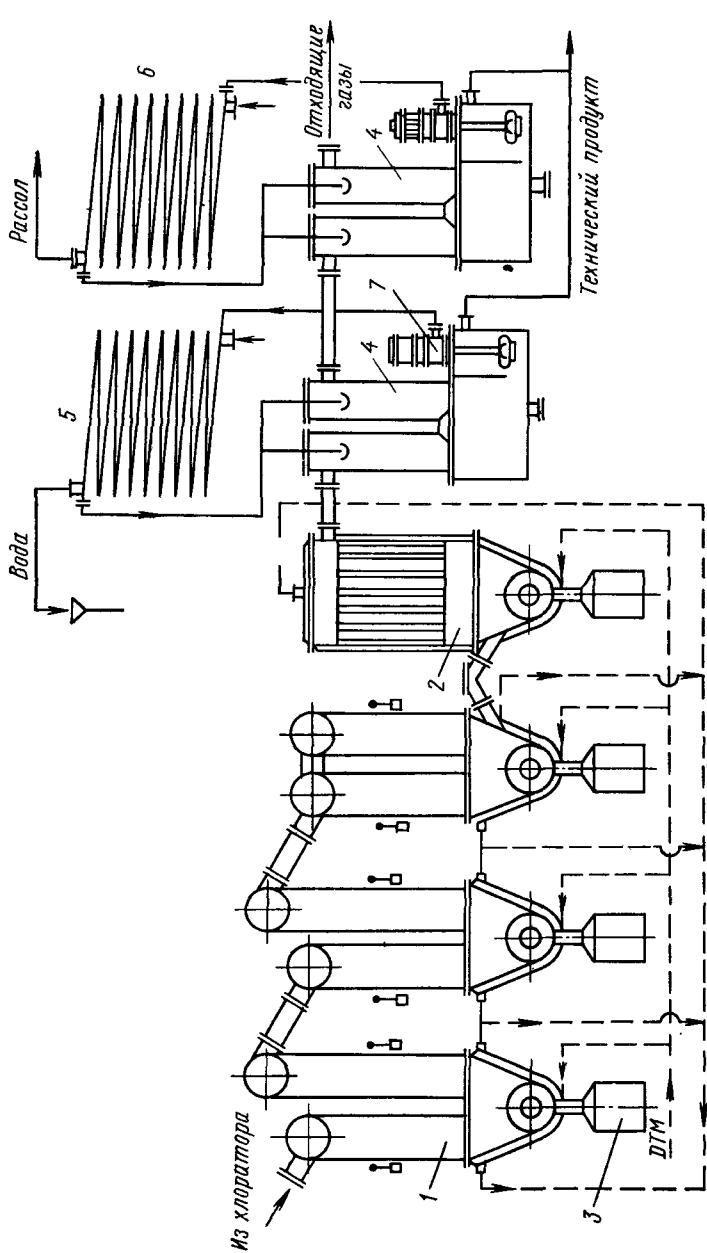


Рис. 79. Схема конденсационной системы получения $TiCl_4$ хлорированием титановых шлаков:

1 — кулер; 2 — рукавный фильтр; 3 — контейнер; 4 — оросительный конденсатор; 5 — холодильник водяной; 6 — холодильник рассольный; 7 — погружной насос

Растворимость различных соединений в $TiCl_4$, %

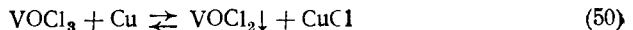
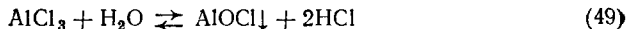
Соединение	23°	63°	75°	100°	125°	136°
HCl	0,108	0,067	—	0,05	—	—
CO ₂	0,114	0,260	—	0,21	—	—
Cl ₂	7,6	2,40	—	1,10	—	0,03
COCl ₂	65,5	5,60	—	0,01	—	—
TiOCl ₂	0,4	1,0	—	1,8	—	3,6
FeCl ₃	0,0008	—	0,0013	0,0032	0,0153	0,0284
AlCl ₃	0,07(25°)	0,13(50°)	0,35	1,2	4,8	6,0

Таблица 67

Содержание примесей в техническом $TiCl_4$ и допустимое содержание в очищенном тетрахлориде, вес. %

Примесь	Технический $TiCl_4$	Очищенный $TiCl_4$	Примесь	Технический $TiCl_4$	Очищенный $TiCl_4$
Si	0,01—0,3	0,005	TiOCl ₂	0,04—0,5	0,0005— —0,007
Al	0,01—0,1	0,0015	COCl ₂	<0,15	следы
Fe	<0,02	0,004	Cl ₂	0,03—0,15	0,003
V	0,03—0,1	0,004	S	0,03	—

твердых частиц, находящихся в $TiCl_4$ в виде тонких взвесей. Затем алюминий удаляют с помощью избирательного гидролиза, для чего в аппарат вводят рассчитанное количество увлажненного NaCl. В результате образуется нерастворимый в $TiCl_4$ оксихлорид алюминия (49). После перемешивания в течение 5—10 мин в реактор загружают медный порошок (~ 0,5% от массы $TiCl_4$), восстанавливающий $VOCl_3$ до $VOCl_2$, мало растворимого в $TiCl_4$ (50):



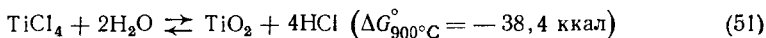
Медно-ванадиевый пек, содержащий до 5% ванадия, отфильтровывают и направляют на переработку. Очистка тетрахлорида от твердых хлоридов завершается дистилляцией.

Возможна также очистка тетрахлорида от Fe и Al в солевых колонках. Способ основан на способности $FeCl_3$ и $AlCl_3$ образовывать с NaCl и KCl легкоплавкие и малолетучие комплексные соединения типа $NaAlCl_4$ и $NaFeCl_4$. Технический $TiCl_4$ пропускают через солевую колонку при 200—400°; содержание Fe и Al в нем уменьшается до 0,01%.

Очищенный от Al и V тетрахлорид направляют на ректификацию для отделения легколетучих примесей — $SiCl_4$, HCl, CS_2 и неконденсирующихся газов — CO_2 , N_2 и Cl_2 , растворимость которых уменьшается при повышении температуры. Ректифицируют в колоннах с 30—40

тарелками при 139—140° и 800—900 мм рт. ст. внизу колонны. Ректификация — процесс, требующий полной герметизации аппаратуры, коррозионностойких материалов для нее, точного регулирования температуры и давления и т. д. Наиболее сложно регулировать температуру, так как во время работы колонн на теплообменных поверхностях осаждается накипь малолетучих хлоридов, и условия теплообмена непрерывно изменяются. Очистку завершают вакуумной дистилляцией, при которой $TiOCl_2$ и небольшое количество других малолетучих примесей накапливаются в кубовом остатке [30, 34, 43, 45, 53].

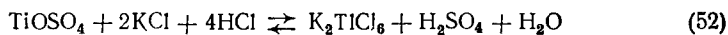
Производство TiO_2 из $TiCl_4$. Для получения пигментной двуокиси можно использовать два способа: парофазный гидролиз и окисление. Парофазный гидролиз основан на реакции



Процесс осуществляют двумя способами: 1) при низкой температуре (300—400°); 2) при высокой температуре (> 900°). Низкотемпературный процесс технически осуществить проще, однако получаемая TiO_2 не в полной мере отвечает требованиям к пигментной двуокиси по дисперсности; в ней возможны загрязнения продуктами неполного гидролиза. Полученный продукт требует дополнительной термической обработки. Качество TiO_2 высокотемпературного гидролиза лучше. Однако технические трудности осуществления этого процесса очень велики: нужны материалы, устойчивые при высокой температуре против HCl и $TiCl_4$. Главный же недостаток парофазного гидролиза: нельзя создать замкнутый цикл по хлору.

Парофазный гидролиз представляет интерес в сочетании с так называемым холодным способом получения $TiCl_4$.

Способ основан на реакции (52), которая проводится при 0° путем добавления твердого KCl к сернокислому раствору титана, насыщенного хлористым водородом. Выпавшие желтые кристаллы гексахлортитаната можно подвергнуть термической диссоциации (53):



Метод позволяет усовершенствовать сернокислотный способ переработки титановых концентратов и создать замкнутый цикл производства с использованием оборотных KCl , HCl , большей части H_2SO_4 . Сведений о промышленном применении процесса нет.

Более перспективен метод окисления (сжигания), позволяющий создать замкнутый цикл производства по хлору:



В интервале 600—1100° ΔG° реакции изменяется в пределах от —24 до —18,8 ккал (TiO_2 , модификация — анатаз) и от —39,4 до —35,2 ккал (TiO_2 , модификация — рутил), а константа равновесия — от $3 \cdot 10^6$ до $1 \cdot 10^3$. Окисление начинается при $\sim 600^\circ$; однако скорость реакции невелика, приемлемой величины она достигает при 1000—

1100°. Степень превращения $TiCl_4$ в TiO_2 зависит от температуры и соотношения O_2 и Cl_2 в газовой фазе, но равновесное состояние вследствие специфичности реакции (из двух газообразных веществ образуется твердое вещество) не достигается. Тем не менее процесс практически необратим. Образующаяся TiO_2 состоит из смеси рутила и анатаза.

Способ предельно прост, однако техническое его осуществление связано с рядом трудностей: сложен подбор конструкционных мате-

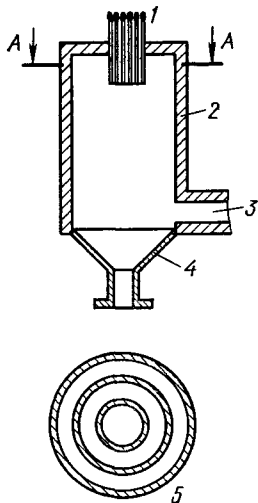
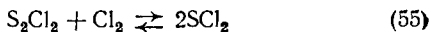


Рис. 80. Схема реактора для сжигания $TiCl_4$:

1 — горелка (сопло); 2 — реакционная камера; 3 — патрубок для отвода паро-газовой смеси; 4 — конус для сбора TiO_2 ; 5 — разрез сопла по А-А

риалов; необходимо предварительно нагревать реагенты (500—1000°) или реактор, так как, несмотря на экзотермичность реакции, выделяющегося тепла недостаточно; надо создать гидродинамический режим, исключающий зарастание коммуникаций твердой TiO_2 и обеспечивающий получение ее необходимой дисперсности и др. Для осуществления процесса предложено большое число реакторов. Схема одного из них приведена на рис. 80. Предварительно нагретые реагенты поступают в реактор по концентрическому каналам: по внутреннему — $TiCl_4$, по внешнему — кислород (воздух), по среднему — азот, создающий защитную атмосферу вокруг ввода $TiCl_4$ и препятствующий его зарастанию. При окислении кислородом отходящие газы, содержащие до 90% хлора, направляют на хлорирование титаносодержащего сырья. При окислении воздухом хлор необходимо регенерировать, например, поглощением полухлористой серой при 220° и 100 атм:



Образовавшийся дихлорид серы разлагает нагреванием.

Способ сжигания применяется в промышленных масштабах, успешно конкурирует и вытесняет серно-кислотный способ получения пигментной двуокиси титана [33, 34, 53].

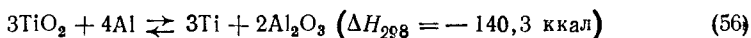
Получение металлического титана. Свойства титана требуют применения особых приемов производства и обработки. При повышенной температуре он взаимодействует с обычными футеровочными материалами и газами, со многими металлами образует сплавы, имеющие низкие температуры плавления ($< 1000^\circ$). Для его получения необходим процесс, который протекал бы при температуре ниже точки плавления сплава титана с материалом реактора. Из-за взаимодействия титана с газами все операции должны проводиться в атмосфере инертного газа (аргона) или в вакууме. Способы получения металлического титана можно разделить на три группы: 1) металлотермия, 2) электролиз, 3) термическая диссоциация.

Металлотермические способы. Теоретически исходя из термодинамических данных для получения металлического

титана могут быть использованы окислы, хлориды (см. рис. 74, 75) и гексафтортитанаты.

Восстановление двуокиси титана. TiO_2 можно восстановить до металла кальцием, магнием, алюминием, а при высокой температуре — углеродом. Однако способность титана образовывать низшие окислы и твердые растворы с кислородом затрудняет получение чистого металла. С уменьшением содержания кислорода прочность его связи с титаном возрастает. Парциальная свободная энергия $\Delta\bar{G}$, характеризующая взаимодействие растворенного кислорода с титаном, становится приблизительно равной ΔG° окислов металлов-восстановителей, и дальнейшее уменьшение концентрации кислорода в металле становится невозможным. Так, при восстановлении TiO_2 кальцием при 1000—1200° $\Delta\bar{G}$ для TiO становится равной ΔG° для CaO ; равновесная концентрация кислорода при этом равна 0,05—0,07%. Качественный металл при восстановлении кальцием трудно получить также потому, что азот, практически всегда содержащийся в нем (Ca_3N_2 , $\Delta G_{1000^\circ\text{C}}^\circ = -20$ ккал/г-атом N), полностью переходит в титан (TiN , $\Delta G_{1273^\circ\text{C}}^\circ = -51$ ккал/г-атом N). Кроме того, кальций дорог и дефицитен.

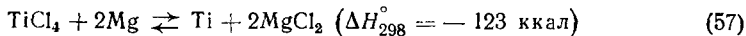
Алюминий доступен, дешев и легко рафинируется. Однако из термодинамических данных следует, что ниже 1400° он восстанавливает TiO_2 только до TiO . Во-вторых, вследствие образования с титаном твердых растворов и интерметаллических соединений при восстановлении алюминием можно получить только сплавы, содержащие 12—29% Ti и до 0,3% кислорода. Реакция восстановления (56) имеет большой тепловой эффект, поэтому процесс можно проводить методом внепечной металлургии:



Шихту из TiO_2 и порошкообразного алюминия с добавкой флюорита CaF_2 для лучшего шлакообразования помещают в открытый графито-шамотный тигель и поджигают с помощью запальной свечи (смесь порошка алюминия и окиси железа). После охлаждения сплав извлекают в виде слитка. Степень использования $\text{TiO}_2 \sim 65\%$. Алюмотермическое восстановление используется в промышленности для получения титан-алюминиевых лигатур. Титан-алюминиевый сплав может быть подвергнут электролитическому рафинированию; рафинированный сплав практически не содержит кислорода. При условии создания промышленного электролизера этот метод может стать одним из основных способов получения титана и его сплавов [45, 54, 56].

Восстановление тетрахлорида титана магнием. TiCl_4 восстанавливается рядом металлов (см. рис. 74), однако не все они пригодны для практического использования. Восстановитель не должен содержать примесей, загрязняющих титан, не должен образовывать с ним твердых растворов и соединений. Хлориды, получающиеся при восстановлении, должны просто и полностью отделяться от титана. Наконец, восстановитель должен быть дешев. Этим требованиям наиболее пол-

но удовлетворяют магнию и натрию. Восстановление $TiCl_4$ магнием выражается суммарной реакцией:



На рис. 81 (ΔG° отнесены к молю Cl_2) можно видеть, что при сравнительно низкой температуре протекают реакции восстановления хлоридов титана магнием до элементарного титана. С повышением температуры доминирующее значение приобретают реакции образования

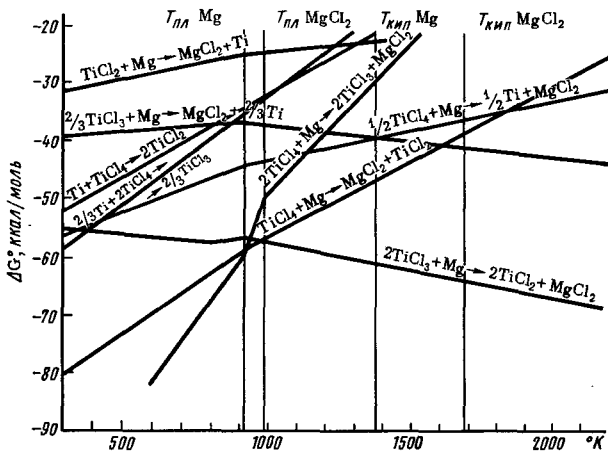


Рис. 81. Изменение свободной энергии реакций, протекающих при восстановлении $TiCl_4$ магнием, от температуры

низших хлоридов. В реальном процессе условия протекания реакций непрерывно меняются во времени и в различных зонах реактора они не одинаковы.

Восстанавливают $TiCl_4$ в герметичном стальном реакторе (реторте) в атмосфере аргона или гелия (рис. 82). В реактор заливают расплавленный магний и при 800° сверху подают жидкий $TiCl_4$. Температурный интервал, в котором проводится восстановление, невелик; нижний предел — температура плавления $MgCl_2$ (714°), верхний предел обусловлен следующим. Титан, взаимодействуя с материалом реторты — железом, образует эвтектический сплав с т. пл. 1085° . При 1085° реактор проплавляется, выше 900° усиливается загрязнение титана железом, которое переносится через газовую фазу хлоридом железа (II), образующимся при взаимодействии $TiCl_4$ со стенками реторты и расплавленным магнием, растворяющим металлическое железо. При 900° растворимость железа в магнии равна 0,17%. Вследствие экзотермичности реакций температура повышается до $\sim 1400^\circ$. Такая температура допустима только в центральной зоне реактора, у стенок же не должна превышать намного 900° . Поэтому реактор охлаждают воздухом.

Механизм восстановления $TiCl_4$ и формирования титановой губки весьма сложен; до настоящего времени нет единого представления о нем. В начальный период $TiCl_4$ взаимодействует с чистой поверхностью расплавленного магния, образующийся при этом мелкодисперсный порошок титана оседает на дно реактора. Одновременно протекают реакции восстановления и в газовой фазе. По всей вероятности, процесс идет ступенчато — через образование низших хлоридов. По мере накопления продуктов восстановления зона реакции перемещается на весь расплав, скорость ее увеличивается. В реакции принимают участие растворенные в хлористом магнии $TiCl_2$ и $TiCl_3$ и $MgCl$, образующийся при взаимодействии магния с $MgCl_2$. Повышению скорости реакции между низшими хлоридами способствует адсорбция их на поверхности уже образовавшихся частиц титана. С другой стороны, образующийся $MgCl_2$ покрывает поверхность губки и замедляет реакцию. Одновременно частицы титана спекаются, и образуется титановая губка. По использованию 65—75% Mg процесс затухает, так как оставшийся магний находится в порах губки, и доступ его в зону реакции затрудняется. В этот период из-за недостатка магния образуются низшие хлориды титана.

В процессе образуется большое количество хлорида магния: на 1 л израсходованного магния 3,86 л $MgCl_2$ и 0,35 л титана. $MgCl_2$, имеющий большую плотность ($1,67 г/см^3$), чем магний ($1,47 г/см^3$), собирается в нижней части реторты; его периодически сливают (рис. 83). В реакторе остается блок реакционной массы, состоящий из спекшейся титановой губки, пропитанной хлоридом магния и магнием. Средний состав ее: 55—60% Ti, 25—30% Mg, 10—15% $MgCl_2$ и небольшое количество низших хлоридов [34, 43, 45, 53, 54].

Восстановление тетрахлорида титана натрием. Натрий как восстановитель имеет ряд преимуществ перед магнием: 1) он более активен, вследствие чего степень его использования достигает 98—99,5% при большей скорости реакции и более низкой температуре; 2) чистый натрий проще получать, чем магний; низкая температура плавления ($97,8^\circ$) упрощает его подачу в реактор; 3) образующийся при восстановлении NaCl не гидролизует в водных растворах, и реакционную

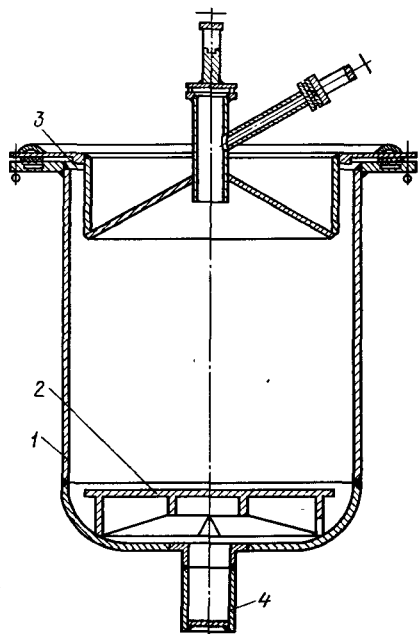


Рис. 82. Реактор для восстановления $TiCl_4$ магнием:

1 — корпус; 2 — ложное дно; 3 — крышка с устройством для загрузки Mg, $TiCl_4$, подачи аргона и создания вакуума; 4 — сливное устройство

массу можно перерабатывать дешевым и высокопроизводительным гидрометаллургическим методом; 4) натриетермический метод позволяет получать более чистый титан; 5) натриетермический метод имеет перспективы применения в полунепрерывных и непрерывном процессах восстановления $TiCl_4$.

Вместе с тем натрий имеет и недостатки: 1) его применение требует соблюдения специальных мер предосторожности и обеспечения надежности работы аппаратуры и коммуникаций, по которым его транспортируют в расплавленном состоянии; 2) в силу особенностей процесса хлорид натрия не удаляется из реактора, поэтому объем реактора используется менее эффективно; 3) тепловой эффект реакции восстановления значительно больше, чем при восстановлении магнием, поэтому отбор тепла должен быть более интенсивным; необходимо точно регулировать температуру в узком интервале между температурой плавления $NaCl$ (801°) и температурой кипения Na (883°); 4) энергетические затраты на производство эквивалентного количества натрия на 25% выше, чем магния.

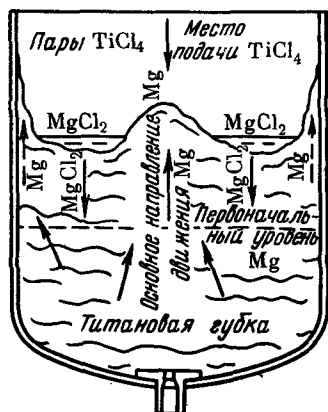
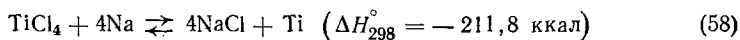


Рис. 83. Схема образования титановой губки

Процесс натриетермического восстановления выражается суммарной реакцией:



В отличие от восстановления магнием здесь более отчетливо выражен ступенчатый характер: $TiCl_4 \rightarrow TiCl_3 \rightarrow TiCl_2 \rightarrow Ti$. Кроме реакций образования низших хлоридов, возможны вторичные реакции, аналогичные протекающим при восстановлении магнием. $TiCl_3$ и $TiCl_2$ взаимодействуют с $NaCl$; получающиеся соединения — $NaTiCl_4$, $NaTiCl_3$, Na_2TiCl_4 и др. — образуют с $NaCl$ легкоплавкие эвтектики ($550-600^\circ$), что стабилизирует расплав. Натрий довольно хорошо растворяется в растворе $NaCl$: при 809° — 1,12%, при 949° — 9,64%. Вследствие этого повышается роль реакций, протекающих в солевом расплаве; низшие хлориды восстанавливаются растворенным в нем натрием, что приводит к росту крупных и более чистых кристаллов титана. Однако присутствие в солевом расплаве титана и натрия делает невозможным слив его в ходе процесса. Расплавленный натрий и жидкий $TiCl_4$ в стехиометрическом отношении подаются непрерывно в течение всего процесса в реактор, аналогичный реактору для магниетермического восстановления.

Ступенчатость, возможность получения солевых расплавов, содержащих низшие хлориды титана, непрерывная подача натрия и тетрахлорида позволяют прервать процесс на любой стадии и создать двух-

стадийный процесс. На первой стадии восстановление при 500—800° ведут до $TiCl_2$. Для этого в реактор подают натрий с небольшим избытком (3—5%) против того, что необходимо для образования $TiCl_2$. За счет избытка натрия образуется небольшое количество тонкодисперсного металлического титана, адсорбирующего примеси и очищающего расплав. Расплав фильтруют на обогреваемом фильтре, сливают в реактор второй стадии и продолжают восстановление. Размеры образующихся кристаллов титана могут быть до 25—100 мм. По чистоте получаемый титан приближается к иодидному. Реакционная масса содержит 17% Ti, 83% NaCl, немного Na и низших хлоридов. Натриетермическое восстановление применяется в промышленных масштабах (Япония, США) [34, 43, 45, 53, 54].

Переработка реакционной массы. Реакционная масса, полученная при восстановлении, поступает на дальнейшую переработку, цель которой — очистить титановую губку от Mg, $MgCl_2$ или от Na, NaCl и низших хлоридов. Разделение проводят двумя способами: гидрометаллургическим и вакуумной сепарацией.

Гидрометаллургический способ заключается в выщелачивании высверленной на специальном станке и измельченной реакционной массы 1%-ной соляной кислотой. Способ прост в аппаратурном оформлении, но весь Mg и весь $MgCl_2$ теряются, губка получается недостаточно высокого качества вследствие загрязнения кислородом. Метод используется в промышленных масштабах для переработки натриетермической реакционной массы. Существенное значение при этом имеет то, что титан находится в виде частиц распределенных в массе NaCl и менее прочно связан со стенками реторты, чем магнетермическая губка, прочно приваривающаяся к ней. Реакционная масса сравнительно легко удаляется из реторты. Потери натрия при выщелачивании невелики, а NaCl — не дефицитный продукт. Выщелачивают в реакторах с мешалками и хорошей вытяжной вентиляцией для удаления выделяющегося водорода (табл. 68).

Таблица 68

Содержание примесей в металлическом титане

Продукт	N	C	O	H	Cl	Fe	Si
Магнетермическая губка (СССР)	0,02	0,03	0,04	?	0,08	0,07	0,04
Натриетермическая губка, выщелоченная (США)	0,02	0,025	?	0,012	0,30	0,12	0,04
Металлический титан ВТ 1 (СССР)	0,05	0,1	0,15	0,015	—	0,3	0,15
Иодидный титан	0,01	0,02	0,03	0,002	0,02	0,02	0,01

Вакуумная сепарация основана на разнице в давлении паров компонентов реакционной массы. Температуры кипения Mg, $MgCl_2$ и Ti при атмосферном давлении соответственно 1107, 1418 и 3262° (см. табл. 65). При нагревании до ~1500° можно было бы удалить из реак-

ционной массы Mg и $MgCl_2$. Но при такой температуре титан активно взаимодействует с железом и газами. Для снижения температуры процесс проводят в вакууме ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.) и $900-1000^\circ$; вакуум позволяет также увеличить скорость испарения. В условиях проведения процесса Mg и $MgCl_2$ сублимируются и конденсируются в твердую фазу, так как их тройные точки лежат при более высоком давлении — соответственно 2,5 мм рт. ст., 651° и 0,5 мм рт. ст., 714° . Отсутствие жидкой фазы позволяет упростить аппаратуру; вакуумную сепарацию проводят в аппарате, состоящем из обогреваемой реторты и охлаждаемого водой конденсатора (рис. 84).

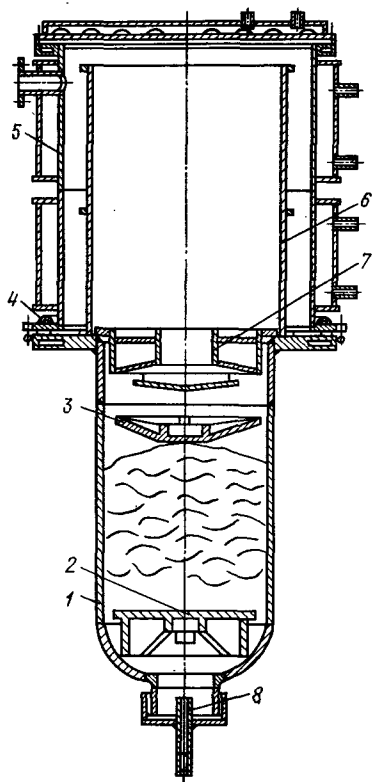


Рис. 84. Схема аппарата сепарации реакционной массы:

1 — реторта; 2 — ложное дно; 3 — отражатель; 4 — фланец реактора; 5 — конденсатор; 6 — обечайка конденсатора; 7 — экран; 8 — заглушка

На качество титановой губки большое влияние оказывает подготовка реакционной массы к сепарации. Наибольшую опасность представляет гидратация на воздухе хлорида магния. Нагревание гидратов $MgCl_2 \cdot xH_2O$ (x — от 1 до 6) сопровождается гидролизом и образованием соединений типа $Mg(OH)Cl$, которые выше 500° разлагаются на MgO и HCl . При сепарации весь кислород из MgO переходит в титан.

Есть два способа вакуумной сепарации. Реакционную массу высверливают на специальном станке и на сепарацию подают в виде стружки. Во избежание гидратации $MgCl_2$ высверливают в «сухих» комнатах, в которых поддерживается влажность $\sim 0,3$ г/м³. Но и в этих условиях нельзя полностью избежать увлажнения реакционной массы. Более широкое распространение получил метод сепарации монолитной реакционной

массы с использованием той же реторты, в которой проводилось восстановление. При этом способе ухудшаются условия возгонки Mg и $MgCl_2$, находящихся в порах губки, длительность процесса увеличивается. После сепарации губку дробят, сортируют, сушат и направляют на переплавку. Стружка титана при сушке может возгораться, титановая пыль взрывоопасна, поэтому не допускается ее скопление.

При магнетермическом методе на 1 т титановой губки расходуется 3,96 т $TiCl_4$ и 1,57 т Mg; образуется 3,98 т $MgCl_2$ [34, 43, 45, 53, 54].

Непрерывные способы получения титана. Для производства титана в больших масштабах более рациональны не-

прерывные процессы. Одна из трудностей, препятствующих созданию их, заключается в том, что титан получается в виде частиц, спекающихся между собой и со стенками реактора. Поэтому удалить титановую губку невозможно без остановки технологического процесса. В настоящее время предложены различные варианты непрерывных процессов, но данных об их промышленном использовании пока еще нет. Предлагается восстановление натрия при $500\text{--}600^\circ$, когда частицы титана не свариваются, либо двухстадийный процесс с интенсивным перемешиванием солевого расплава на второй стадии. Другое направление — создание высокотемпературных процессов, протекающих в центральной зоне реактора. Для этого предлагают использовать форсунки с кольцевыми каналами, через которые подают перегретые пары TiCl_4 и Na . В таких процессах титан может быть получен и в расплавленном состоянии [34, 54].

Плавка титановой губки. Особенности переплавки титановой губки в слитки обусловлены высокой активностью расплавленного титана, реагирующего со всеми огнеупорными материалами и графитом. Наиболее приемлемой оказалась плавка в электродуговых печах в атмосфере инертных газов или в вакууме ($\sim 5 \cdot 10^3$ мм рт. ст.) с кристаллизатором из красной меди, охлаждаемым водой. Выбор меди обусловлен ее высокой теплопроводностью, благодаря чему внутренняя поверхность кристаллизатора имеет температуру, при которой титан не реагирует с медью и не приваривается к ней.

Первоначально применялись дуговые печи с нерасходуемым электродом (вольфрам, графит). Плавка в них страдает существенными недостатками: слиток загрязняется материалом электрода, проплавляется плохо, вследствие чего при последующей его обработке до 25% Ti уходит в отходы; необходим вторичный переплав слитка. Более совершенна плавка с расходуемым электродом, который сваривают из блоков, спрессованных из титановой губки (рис. 85). Этот способ позволяет получать более однородные слитки большого диаметра (до 600 мм) и массой до нескольких тонн как чистого титана, так и его сплавов. Печи для плавки титана — взрывоопасные агрегаты, поэтому при работе на них необходимо строго соблюдать правила техники безопасности. Основная опасность вакуумной плавки — прожигание стенки кристаллизатора дугой. Перспективна электрошлаковая плавка с флю-

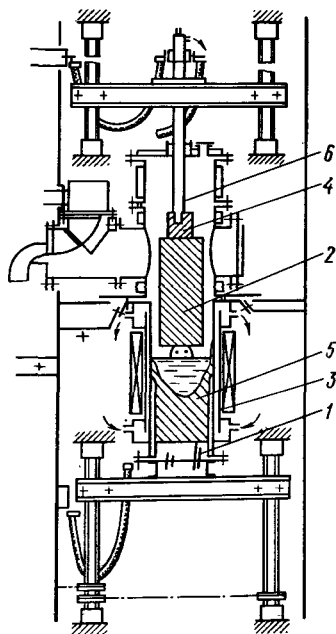


Рис. 85. Схема вакуумной дуговой печи с расходуемым электродом для плавки титана: 1 — медный, охлаждаемый водой поддон; 2 — расходуемый электрод; 3 — охлаждаемый водой кристаллизатор; 4 — остаток брикета, к которому приваривается электрод; 5 — слиток титана; 6 — электрододержатель

сом CaF_2 . Метод имеет некоторые преимущества — проведение плавки при атмосферном давлении, простота конструкции и большая надежность [34, 45, 54].

Электролитическое получение и рафинирование титана. Титан нельзя получить электролизом водных растворов. Нормальные электродные потенциалы титана

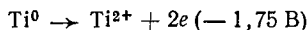
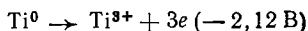
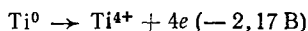


Таблица 69
Напряжение разложения соединений титана при 1000°C , В

Процесс	Оксиды	Хлориды	Фториды
$\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^0$	0,90	1,43	1,83
$\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^0$	1,08	1,58	2,33
$\text{Ti}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^0$	1,23	1,69	2,02

имеют более отрицательные значения, чем напряжение разложения воды на платиновых электродах (1,70 В), поэтому при электролизе водных растворов титана на катоде выделяется водород, а на аноде — кислород. Получение титана становится возможным при электролизе расплавов, в которых напряжение разложения соединений титана

меньше напряжения разложения галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, используемых в качестве компонентов электролита (табл. 69, 70).

Таблица 70

Напряжение разложения хлоридов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов

Соединение	Температура, $^\circ\text{C}$	Напряжение разложения, В	Соединение	Температура, $^\circ\text{C}$	Напряжение разложения, В
NaCl	800	3,22	NaF	1000	2,76
KCl	800	3,37	KF	1000	2,54
CaCl_2	800	3,23	CaF_2	1000	2,56
SrCl_2	800	3,30	AlF_3	1000	2,25
AlCl_3	827	1,73	FeF_3	1000	1,00
FeCl_3	827	0,70			

Титан можно вводить в электролит в виде различных соединений. Электролиз ведут ниже температуры плавления титана, поэтому он получается в виде небольших кристаллов. Процесс сопровождается образованием на катоде продуктов неполного восстановления, которые могут перемещаться к аноду и окисляться на нем, что снижает выход по току. Уменьшить образование соединений низших степеней окисления можно подбором режима электролиза, состава электролита и отделением анодного пространства пористой диафрагмой [45, 57, 58].

Электролиз хлоридов титана. Для нормальной работы электролизера необходимо поддерживать в электролите определенную концентра-

цию соединения, подвергаемого электролизу. Основная трудность при электролизе $TiCl_4$ заключается в том, что он плохо растворяется в расплавах щелочных и щелочноземельных металлов. Это уменьшает производительность и затрудняет регулирование состава электролита. Значительно лучше растворяются низшие хлориды (табл. 71), однако их использование не дает особых преимуществ.

Таблица 71

Растворимость соединений титана в расплавах некоторых солей при 800°, вес. %

Соединение	NaCl	KCl	NaCl+KCl	MgCl ₂	CaCl ₂
TiCl ₄	0,5	0,2	0,2	0,1	1,0
TiCl ₃	40	54	42	7,4	5
TiCl ₂	42	67	5	10	—
TiO ₂	0,2	0,2	Не раств.	5	0,7

Оптимальная температура электролиза $TiCl_4$ 650—850°. Ниже 650° получаются мелкие кристаллы титана, выше 850° усиливается взаимодействие электролита с материалом электролизера. Так как индивидуальные хлориды щелочных и щелочноземельных металлов имеют высокие температуры плавления (см. табл. 65), то в качестве электролитов используют их эвтектические смеси. Наиболее употребительны негигроскопичные соли: NaCl, KCl и $SrCl_2$. В результате электролиза получают металл, содержащий 99,0—99,9% Ti; выход по току 40—80%.

Для электролиза удобен гексафторотитанат калия K_2TiF_6 . Его электролизом получен титан, не уступающий по качеству лучшим сортам магнетермического титана. Недостаток процесса — увеличение вязкости и температуры плавления электролита вследствие накопления в нем KF [34, 45, 58].

Электролиз двуокиси титана. Еще большие трудности возникают при электролизе TiO_2 . Она практически не растворяется в расплавах хлоридов щелочных металлов и мало растворяется в расплавах щелочноземельных металлов (см. табл. 71). Электролиз проводят в ваннах, состоящих в основном из $CaCl_2$ или фторидов. Однако во всех случаях получают металл, загрязненный кислородом (95—97% Ti). Вследствие технических трудностей электролиз в промышленности еще не применяется [34, 45, 58].

Электролитическое рафинирование титана. Этот процесс в последнее время приобретает большое практическое значение в связи с необходимостью утилизации бракованной титановой губки, отходов механической обработки титана и его сплавов. Применяется в промышленных масштабах. Созданы электролизеры на 5000 и 10 000 А. Рафинруемый материал в виде спрессованного блока служит растворимым анодом. При анодном растворении титан переходит в расплав преимущественно в виде Ti^{2+} , более электроположительные металлы (Fe, Ni,

Cu, Nb), а также кремний и соединения титана с кислородом, азотом и углеродом остаются в анодном остатке. В качестве электролита чаще используют расплав NaCl или расплав смеси NaCl с KCl. Электролит, содержащий $TiCl_2$, сравнительно слабо взаимодействует с железом, и корпус электролизера может быть выполнен из стали. Электролиз ведут при $740-870^\circ$, содержании $TiCl_2$ в электролите 4,5—5,5% и катодной плотности тока — 5—6 А/см². При этих условиях получают качественный металл в виде дендритов размером 0,5—4 мм; выход по току 58—63%.

Исследуется также использование растворимых анодов из материалов, полученных восстановлением рутила кальцием или гидридом кальция [34, 45, 53, 58].

Иодидное рафинирование титана.

Титан, полученный металлургическими способами, содержит довольно значительное количество примесей, меняющих его свойства. Однако в ряде отраслей новой техники, например

в электронной промышленности, требуется титан высокой чистоты.

Наибольшее развитие получило рафинирование титана методом термической диссоциации иодидов. Метод основан на переносе титана в виде легколетучих иодидов. Он осуществляется в аппарате, имеющем две температурные зоны (рис. 86). В низкотемпературной зоне титан реагирует с иодом, образуя TiI_4 или TiI_2 , которые диффундируют в

зону высоких температур. В высокотемпературной зоне происходит термическая диссоциация иодидов; титан отлагается на накаливаемой металлической нити, а иод возвращается в зону реакции образования иодидов. Процесс проводят в вакууме ($1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.).

На рис. 87 показана зависимость скорости отложения титана на нити (при постоянной ее температуре) от температуры в зоне реакции. Максимальная скорость отложения титана наблюдается при $150-200^\circ$ и выше 500° ; в интервале $320-470^\circ$ она практически равна нулю. При низкой температуре образуется TiI_4 ; выше 200° начинается образование TiI_2 .

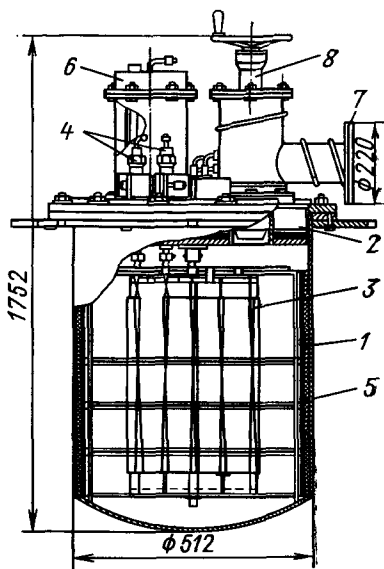


Рис. 86. Аппарат для иодидного рафинирования титана:

- 1 — корпус; 2 — крышка; 3 — титановая нить, нагреваемая электрическим током;
- 4 — токовводы; 5 — молибденовые cassette с губкой; 6 — термостат с ампулой иода;
- 7 — патрубок для присоединения к вакуумному агрегату; 8 — вакуумная задвижка

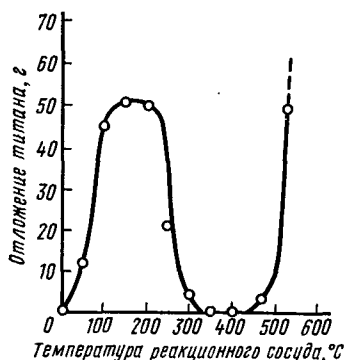


Рис. 87. Скорость отложения титана на нити в зависимости от температуры губки

до 500° летучесть которого очень мала. Следовательно, могут быть выбраны два варианта: низкотемпературный (переносчик TiI_4) и высокотемпературный (переносчик TiI_2). В указанном интервале температур многие примеси, находящиеся в черновом металле, не реагируют с иодом (кислород, азот) либо образуют нелетучие (магний) или термически нестойкие иодиды (хром, медь, железо, никель, кремний и др.). И те и другие к нити не переносятся. Высокотемпературный процесс имеет некоторые преимущества; например, при 500° увеличивается образование FeI_2 , менее летучего, чем FeI_3 , и перенос железа уменьшается; уменьшается перенос кремния, фосфора, марганца, никеля и др.

Термическая диссоциация иодидов начинается при 1100°; с повышением температуры скорость ее увеличивается. Однако выше 1500—1550° скорость отложения титана замедляется вследствие возрастания скорости испарения металлического титана. Оптимальная температура нити — 1400°. Скорость отложения титана зависит также от давления паров TiI_4 в аппарате и расстояния между зоной образования иодида и накаливаемой нитью. При повышении давления до 15 мм рт. ст. скорость отложения титана растет, а затем начинает уменьшаться. Это объясняется возникновением градиента парциальных давлений паров иода, препятствующего диффузии.

Промышленные реакторы выполняют из материалов, не взаимодействующих с иодом (молибден, нихром, специальные эмали). Рафинируемый материал в раздробленном состоянии помещают в кассетах около боковых стенок реактора, температуру которых поддерживают постоянной (100°) с помощью водяного термостата. В промышленных аппаратах получают прутки титана диаметром 30—40 мм и весом до 15 кг. Иодидный процесс недостаточно производительен, в нем велики энергетические затраты (до 200 кВт·ч на 1 кг Ti). Иодидный титан почти в 4 раза дороже дорожки магнетермического. Однако иодидный способ позволяет получить наиболее чистый металл. Имеются данные о получении безтигельной зонной плавкой иодидного металла с содержанием титана 99,9999% [11, 31, 34, 45].

ЦИРКОНИЙ И ГАФНИЙ

ХИМИЯ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Соединения с кислородом. О к и с л ы. Есть только один стабильный окисел ZrO_2 . Имеются данные об образовании неустойчивой моноокси ZrO . Для системы Zr — O характерно также образование твердых растворов внедрения. Максимальная растворимость кислорода в α -Zr 29 ат.%, растворимость в β -Zr значительно меньше. Кислород повышает температуру $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения, увеличивает температурный интервал существования α -Zr, и при концентрации кислорода более 18 ат.%. вплоть до температуры плавления существует только α -фаза (рис. 88). ZrO_2 растворяет до 4 ат.% циркония, образуя фазы с дефектной структурой.

Двуокись циркония имеет три полиморфных модификации — моноклинную, тетрагональную и кубическую. Моноклинная форма переходит в тетрагональную при $\sim 1100^\circ$; переход сопровождается значительным уменьшением объема (7,5—7,7%), что затрудняет использование чистой ZrO_2 для изготовления различных огнеупорных изделий. Выше 1900° двуокись имеет кубическую решетку типа флюорита CaF_2 (см. рис. 62). Нижний предел устойчивости структур с кубической

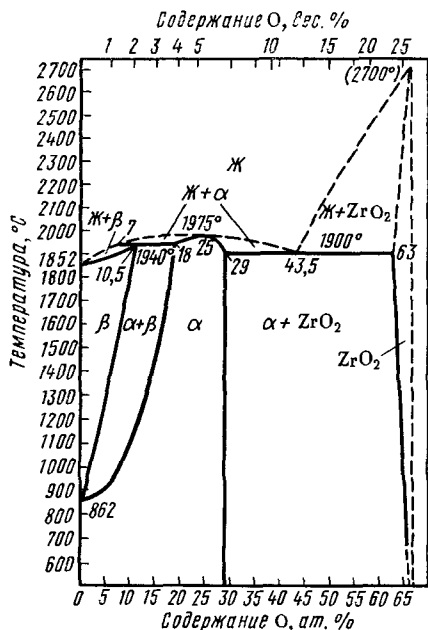


Рис. 88. Диаграмма состояния системы $Zr-O$

координацией определяется отношением $r_{K^+}/r_{O^{2-}} = 0,73$. Отношение радиусов Zr^{4+} и O^{2-} равно 0,64, из этого следует, что кубическая модификация должна быть неустойчивой. В моноклинной ZrO_2 искаженная кубо-тетраэдрическая координация. Добавление CaO , Y_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sc_2O_3 стабилизирует кубическую ZrO_2 (точнее, твердые растворы на ее основе). При определенной концентрации добавленного окисла переход моноклинной модификации в тетрагональную (и наоборот) подавлен или полностью устранен, во всем температурном интервале существует кубическая модификация. Например, твердый раствор, содержащий 16—30 мольн. % CaO , имеет кубическую форму решетки. В твердом растворе ионы Ca^{2+} занимают места ионов Zr^{4+} , параметр решетки несколько увеличивается вследствие того, что ион Ca^{2+} больше иона Zr^{4+} . Электронейтральность сохраняется в результате возникновения анионных вакансий; при составе 0,85 $ZrO_2 \cdot 0,15 CaO$ в решетке 7,5% узлов, которые должны быть заняты кислородом, остаются свободными. Вакансии обуславливают большую подвижность ионов O^{2-} ; в электрическом поле такие кристаллы обладают ионной проводимостью.

Двуокись гафния имеет две полиморфные модификации — моноклинную и тетрагональную, температуру превращения $1850-1900^\circ$; изменение объема при этом 3,4%. Диаграмма системы $CaO - HfO_2$ сходна с диаграммой $CaO - ZrO_2$; в ней образуются стабильные твердые растворы с кубической решеткой.

В кристаллической решетке ZrO_2 каждый атом Zr окружен восемью атомами кислорода, а каждый атом O связан с четырьмя атомами Zr ; в результате кристалл имеет природу гигантской молекулы. Такое строение кристаллической двуокиси циркония определяет ее высокую стабильность, выражающуюся в большой твердости (6,5 по шкале

Мооса), высокой температуре плавления, низком давлении пара и низкой химической активности. То же можно сказать и относительно HfO_2 (табл. 72).

ZrO_2 и HfO_2 могут быть получены окислением металлов, окислением тетрахлоридов в атмосфере кислорода, прокаливанием термически нестойких соединений — оксихлоридов, нитратов и др., прокаливанием гидроокисей. В последнем случае сначала образуется аморфная двуокись циркония, превращающаяся в моноклинную при $450\text{--}480^\circ$, причем в качестве промежуточных фаз могут образовываться метастабильные в данных условиях кубическая и тетрагональная модификации. Реакции с твердыми ZrO_2 и HfO_2 протекают при высокой температуре, так как только в этих условиях и под влиянием энергичных реагентов разрушаются их кристаллические решетки [12—16, 20].

Таблица 72

Свойства окислов циркония и гафния

Оксид	Область гомогенности	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Плотность, г/см ³	Т. пл., °С	$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль
ZrO		Кубическая, типа NaCl	$a = 4,58(?)$			
ZrO_2	$\text{ZrO}_{1,78\text{--}}\text{ZrO}_{2,0}$	Моноклинная	$a = 5,17$ $b = 5,26$ $c = 5,30$ $\beta = 80,17^\circ$	5,6	2690 (2960?)	259
		Тетрагональная	$a = 5,08$ $c = 5,17$	6,1		
HfO_2		Кубическая, типа CaF_2	$a = 5,06$		2780	272
		Моноклинная	$a = 5,12$ $b = 5,18$ $c = 5,25$ $\beta = 98^\circ$	9,7		
		Тетрагональная		10,0		

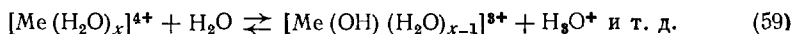
Гидроокиси. Гидроокиси циркония и гафния — гелеобразные осадки, содержащие после промывки и фильтрации от 60 до 95% воды. Выпадение осадков гидроокисей из растворов оксиперхлоратов, оксихлоридов и оксинитратов начинается при добавлении 0,8—0,9 г-экв NaOH или аммиака на 1 г-атом Zr или Hf. Осаждение завершается после добавления 1,75—1,96 г-экв щелочи при pH 1,9—2,5 для циркония и при pH 2,1—2,9 для гафния. Если щелочи добавлено меньше, чем 2 г-экв на 1 г-атом металла, то осадки содержат переменное число анионов. Свежеосажденные гидроокиси стареют при сушке на воздухе, нагревании или стоянии осадков в соприкосновении с раствором, что выражается в потере ими воды и уменьшении растворимости в кислотах.

Твердые соединения Zr и Hf (оксихлорид, основной сульфат и др.) при обработке водными растворами аммиака или щелочей превра-

щаются в маловодные гидроокиси, содержащие до 65—70% ZrO_2 и 70—75% HfO_2 . Маловодные гидроокиси, полученные по твердофазной реакции, представляют собой мелкодисперсные, хорошо фильтрующиеся порошки, медленно стареющие на воздухе и сохраняющие длительное время способность растворяться в концентрированных кислотах. Маловодной гидроокиси циркония, выдержанной несколько часов на воздухе, наиболее близко отвечает эмпирическая формула $ZrO(OH)_2 \cdot 2H_2O$.

Строение и свойства гидроокисей циркония и гафния, явления наблюдаемые при их образовании, а также поведение обоих элементов в растворах можно объяснить с тех же позиций, как и для титана. Характер явлений один и тот же; особенности и отличия определяются тем, что цирконий и гафний имеют более выраженные металлические свойства и большую склонность к комплексообразованию по сравнению с титаном.

При гидролизе растворов солей циркония и гафния возникают такие же равновесия, как и при гидролизе растворов титана:



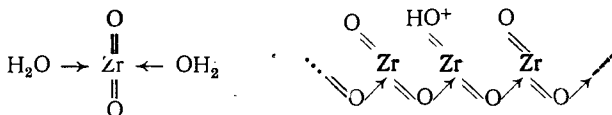
Ионы $[Me(H_2O)_x]^{4+}$, не имеющие координированных OH^- -групп или анионов, существуют только в определенных условиях, например в перхлоратных растворах с концентрацией металлов не более 10^{-4} г-атом/л и концентрацией водородных ионов 2 г-ион/л и выше. В присутствии же анионов-комплексообразователей (NO_3^- , Cl^- и др.) образуются комплексные ионы типа $[Me(NO_3)]^{3+}$, $[Me(NO_3)_2]^{2+}$ и т. д. С понижением кислотности в растворе появляются ионы $[Me(OH)]^{3+}$. Аналогично ведет себя и гафний, хотя степень гидролиза его растворов несколько ниже, чем у циркония; первые константы гидролиза для них $1,33 \cdot 10^{14}$ и $2,10 \cdot 10^{14}$. При растворении солей Zr и Hf в воде равновесие устанавливается крайне медленно. Например, pH раствора оксихлорида циркония становится более или менее постоянным только через сутки после его растворения. В разбавленных растворах солей цирконий преимущественно находится в виде ионов $[Zr(OH)_3]^+$.

В растворах соединений циркония и гафния с концентрацией более 10^{-4} — 10^{-3} моль/л наряду с гидролизом протекают процессы гидролитической полимеризации и образования оловых соединений. В отличие от титана эти процессы не заходят так глубоко. Наиболее вероятно существование ди-, три- и тетрамерных ионов, имеющих определенную структуру, хотя наряду с ними могут быть и ионы цепочечного строения с молекулярной массой до нескольких тысяч, т. е. приближающиеся по размерам к коллоидным частицам. При гидролизе растворов солей Zr в большинстве случаев даже при нагревании не образуются осадки; и только в нитратных растворах наблюдаются опалесценция и частичное выпадение циркония в осадок. Кислоты препятствуют гидролизу и гидролитической полимеризации, однако и при высокой их концентрации (6 моль/л и выше) в растворах обнаруживаются полиядерные комплексы. Присутствие в растворах анионов — сильных комплексообразователей, например F^- , может в значительной мере препятствовать гидролизу и предотвращать образование полиядер-

ных комплексов. В присутствии цитрата, тартрата, лактата, гликоля и глицерина осаждение циркония задерживается даже из сильнощелочных растворов.

Гидроокиси циркония и гафния плохо растворяются в щелочах. Так, в 11 н. растворе NaOH растворимость равна 2,45 г/л ZrO_2 и 0,9 г/л HfO_2 . Переход их в раствор объясняется образованием гидроксоанионов типа $[Me(OH)_5]^-$ и $[Me(OH)_6]^{2-}$. Из разбавленных растворов при осаждении аммиаком, по всей вероятности, можно получить гидроокись, соответствующую эмпирической формуле $Zr(OH)_4$; однако она неустойчива.

Количество воды, остающейся в осадках гидроокисей циркония и гафния, зависит от способа получения и длительности процесса старения. При медленном нагревании гидроокиси циркония обезвоживание, происходящее в широком интервале температур и заканчивающееся при $\sim 300^\circ$, сопровождается непрерывным уменьшением давления пара над осадком. Непрерывно уменьшается и число молекул воды, приходящихся на один атом Zr, что указывает на отсутствие гидратов определенного состава. Гидроокись циркония, полученная осаждением из растворов и подвергнутая длительному старению, обнаруживает признаки кристаллического строения. Это позволило ряду авторов рассматривать ее как гидратированную двуокись циркония $(ZrO_2 \cdot xH_2O)_m$. Основой ее структуры являются фрагменты $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ и $ZrO(OH)$, связанные между собой донорно-акцепторной связью и образующие кристаллический скелет:



Агрегаты, кроме координационно связанной воды, удерживают определенное число ее молекул за счет физической адсорбции. При старении агрегаты укрупняются, теряют воду и постепенно превращаются в аморфную двуокись.

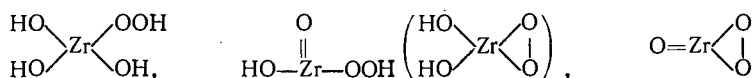
Другая точка зрения базируется на представлении о том, что основой структуры гидроокиси являются тетрамерные ионы, образующиеся в растворах, в которых атомы Zr связаны мостиковыми OH^- -группами или оксомостиками. При осаждении гидроокиси тетрамеры связываются между собой концевыми OH^- -группами.

Превращение аморфной двуокиси циркония в кристаллическую при прокаливании вследствие существования метастабильных структур происходит разными путями и в различных температурных интервалах, зависящих от способа ее получения, старения, скорости нагревания и т. д. Гидроокись, полученная осаждением из раствора, в большинстве случаев превращается в аморфную двуокись, а затем в тетрагональную модификацию, реже — в моноклинную или в смеси обеих модификаций. Уменьшение скорости нагревания благоприятствует образованию тетрагональной модификации. Выше 600° тетрагональная модификация превращается в моноклинную. Гидроокись цирко-

ния, полученная твердофазным способом, превращается в тетрагональную в интервале 430—470°, температура ее перехода в моноклинную двуокись более высокая — 900—1000°. Для двуокиси гафния характерна меньшая склонность к образованию метастабильных фаз, поэтому аморфная HfO₂ в интервале 520—540° сразу превращается в моноклинную модификацию, устойчивую до 1800°.

Гидроокись циркония, высушенная не при очень высокой температуре, обладает ионообменными свойствами. В нейтральной и кислой средах она действует как анионообменник, в щелочной среде способна к катионному обмену. Ионообменные свойства гидроокиси усиливаются, если она содержит в структуре анионы многоосновных кислот: H₂S, H₂C₂O₄, H₂CrO₄, особенно H₃PO₄. Иониты на основе гидроокиси и аморфной двуокиси циркония выгодно отличаются от органических ионообменных смол большей емкостью, высокой механической прочностью, устойчивостью к действию кислот, щелочей и радиации, селективностью и тем, что сохраняют ионообменные свойства до 200° [12, 15, 24, 59—63].

Перекисные соединения. При взаимодействии щелочного раствора H₂O₂ с растворами солей циркония или пульпы гидроокиси циркония образуются перекисные соединения переменного состава, содержащие гидроперекисные группы —O—O—H. В системе гидроокись циркония — H₂O₂ — H₂O установлено существование перекисных соединений, отвечающих эмпирическим формулам ZrO₃·2H₂O, ZrO₃·H₂O и ZrO₃. Области их существования определяются концентрацией H₂O₂ и температурой. При 0° существуют первые две фазы, при —20° появляется третья фаза. Предполагается, что первые две фазы гидроперекисного типа, а третья — перекисного:



У гафния возможно образование аналогичных соединений, однако пока выделена только HfO₂·2H₂O.

Перекисные соединения циркония хорошо растворяются на холоду в растворах щелочей, содержащих H₂O₂. Из таких растворов выкристаллизовывается соль K₂ZrO₈·6H₂O, содержащая четыре перекисные группы. HfO₃·2H₂O в отличие от ZrO₃·2H₂O почти не растворяется в ледяном растворе перекиси водорода [15].

Цирконаты и гафнаты. При сплавлении и спекании двуокисей циркония и гафния с гидроокисями, карбонатами и другими солями щелочных, щелочноземельных, редкоземельных и некоторых других металлов образуются многочисленные цирконаты и гафнаты. Как указывалось ранее (стр. 221), соединения этого типа правильнее относить к сложным окислам. С щелочными металлами образуются соединения типа $m\text{Me}^{\frac{1}{2}}\text{O} \cdot n\text{ZrO}_2$ (HfO₂) (где $m = 1, n = 1 \div 3$). Цирконаты и гафнаты щелочных металлов гидролизуются водой, однако гидролиз может тормозиться вследствие образования на поверхности нерастворимых пленок гидроокисей. Разбавленными кислотами раз-

лагаются полностью. С щелочноземельными металлами образуются соединения $Me^{II} ZrO_3$ и $Me^{II} HfO_3$, кристаллизующиеся в структурах типа перовскита (см. табл. 55). Цирконаты и гафнаты щелочноземельных металлов более устойчивы, имеют высокие температуры плавления, разрушаются только кислотами. С редкоземельными металлами образуются цирконаты и гафнаты общей формулы $Me^{III}_2 Zr(Hf)_2 O_7$ (где Me^{III} — La, Pr, Nd, Gd и др.). Большинство соединений плавится конгруэнтно при 2200—2700°. Большое практическое значение имеют $PbZrO_3$ и $PbHfO_3$, являющиеся антисегнетоэлектриками.

При нагревании ZrO_2 и HfO_2 с окислами элементов, не являющихся донорами электронов, образуются соединения, в которых атомы Zr (Hf) и другого элемента занимают равноценное положение, например циркон $ZrSiO_4$, гафнон $HfSiO_4$. В структурах этих соединений существуют изолированные кремнекислородные тетраэдры, связанные между собой атомами Zr (Hf), которые в свою очередь координированы с 4 атомами O. Межатомные расстояния Zr(Hf)—O и Si—O близки между собой, поэтому такие соединения нельзя рассматривать как состоящие из ионов Zr^{4+} (Hf^{4+}) и SiO_4^{4-} . Связи в цирконе можно представить схемой



Такое строение и такой характер связей обуславливают высокую устойчивость и химическую инертность циркона и гафнона. Диссоциация циркона на ZrO_3 и SiO_2 начинается при 1540°, но заметная летучесть SiO_2 наблюдается при 1900° ($HfSiO_4$ плавится с разложением при 1750°). При обычной температуре на циркон не действуют никакие реагенты; и только метаморфизированные цирконы растворяются в плавиковой кислоте и частично в серной.

В системах, содержащих ZrO_2 , SiO_2 , окислы щелочных и щелочноземельных металлов, образуются инкогруэнтные соединения различного состава. В наиболее изученной системе с окисью натрия таких соединений три: $Na_2 ZrSiO_5$, $Na_4 Zr_2 Si_3 O_{12}$, $Na_2 ZrSi_2 O_7$ (рис. 89). Все цирконосиликаты щелочных металлов имеют ионную природу и состоят из ионов щелочного металла и сложного аниона. Поэтому они сравнительно легко разлагаются минеральными кислотами, причем разрушается и сложный анион, образуя кремнезую кислоту. Соли кальция образуются цирконосиликаты типа $Ca_3 ZrSi_2 O_9$, $Ca_2 ZrSi_4 O_{12}$. Цирконосиликаты щелочноземельных металлов более устойчивы; по всей вероятности, некоторые из них плавятся конгруэнтно, разложение их кислотами протекает медленнее [7, 12, 15, 19, 25, 64].

Соли кислородсодержащих кислот. Сульфаты. Свойства соединений, образующихся при взаимодействии Zr и Hf с H_2SO_4 , определяются тем, что связи атомов Zr и Hf с сульфатной группой существуют и в водных растворах, несмотря на конкуренцию ионов OH^- . В сернокислых растворах с индикаторными концентрациями металлов при ионной силе $\mu = 2$ обнаружены комплексы $[Zr(SO_4)_2]^{2+}$, $[Zr(SO_4)_3]^{2-}$ и $[Zr(SO_4)_3]^{2-}$, причем даже при низкой концентрации H_2SO_4 (0,05 н.)

преобладают анионные комплексы. В тех же условиях Hf, менее склонный к комплексообразованию и более основный, чем Zr, образует комплексы $[\text{Hf}(\text{SO}_4)]^{2+}$ и $[\text{Hf}(\text{SO}_4)_2]^0$. В растворе с макроконцентрацией металлов в зависимости от кислотности существуют гидролизованые и, как правило, полимеризованные анионные комплексы.

Нагреванием с избытком концентрированной H_2SO_4 оксихлорида, оксинитрата, гидроокиси циркония до $350\text{--}400^\circ$ и тех же соединений гафния до 500° получают безводные сульфаты $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$. Это кристаллические вещества, довольно хорошо растворимые в воде

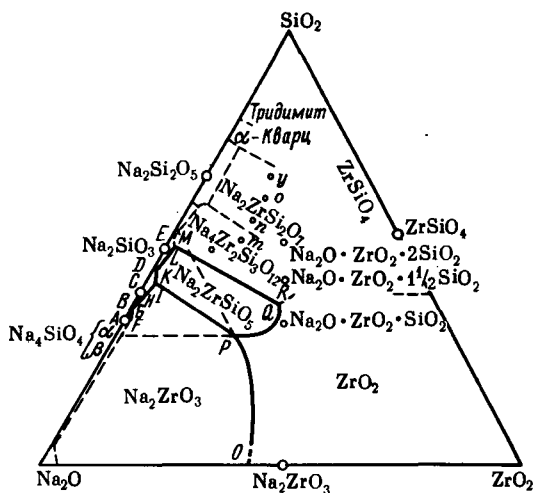
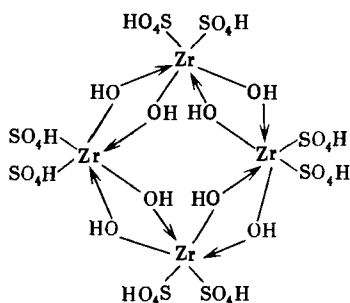


Рис. 89. Диаграмма состояния системы $\text{ZrO}_2\text{—SiO}_2\text{—Na}_2\text{O}$

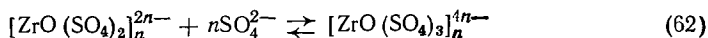
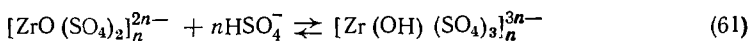
и в растворах серной кислоты. При упаривании кислых сульфатных растворов циркония и гафния до появления паров SO_3 и последующем охлаждении выделяются кристаллические тетрагидраты сульфатов $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. По данным рентгеноструктурного анализа и ПМР, обоим соединениям в твердом состоянии соответствуют вышеприведенные формулы. Однако в водных растворах они обнаруживают кислотные свойства: рН их растворов приблизительно равны рН растворов H_2SO_4 той же молярности; образуют двойные соли со щелочными металлами; цирконий мигрирует к аноду и т. д. На основании этого для них были предложены эмпирические формулы $\text{H}_2[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (цирконилсерная кислота) и $\text{H}_2[\text{HfO}(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (гафнилсерная кислота). Как формулы, так и названия предполагают наличие в обоих соединениях цирконильной и гафнилльной группировок, что не подтверждено новейшими исследованиями.

Очевидно, строение, а следовательно, и свойства сульфатов не одинаковы в твердом состоянии и в растворе; при растворении они претерпевают изменения, превращаясь в кислоты. В растворах существуют, вероятно, в виде тетрамеров, в которых атомы циркония (гафния) связаны между собой гидроксомостиками. Кислотные же свойства обуслов-

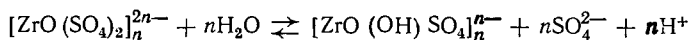
лены гидросульфатными группами:



Тетрагидраты сульфатов хорошо растворяются в воде, но при этом гидролизуются; без разложения их можно перекристаллизовать из слабых кислотных растворов (рис. 90). С повышением кислотности (до 40—55 вес. % SO_3) растворимость их уменьшается, а затем растет вследствие образования комплексных ионов:



При гидролизе сульфатных растворов циркония осаждаются основные сульфаты*. Состав их колеблется в широких пределах и в определенных случаях может отвечать стехиометрическим соотношениям. Начало образования, состав, скорость и полнота выпадения осадков основных сульфатов зависят от концентрации раствора, кислотности, концентрации ионов SO_4^{2-} , температуры. Скорость гидролиза увеличивается с разбавлением растворов, повышением температуры и в присутствии ионов Cl^- , оказывающих, по-видимому, каталитическое действие. Из разбавленных растворов осаждение начинается при $\text{pH} \sim 2$. Первая стадия процесса протекает по схеме



Были получены мелкокристаллические осадки соединений, составы которых выражаются эмпирическими формулами $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и др. Для гафния были получены основные сульфаты $\text{Hf}(\text{OH})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HfOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hf}_2\text{O}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и др. Об их строении извест-

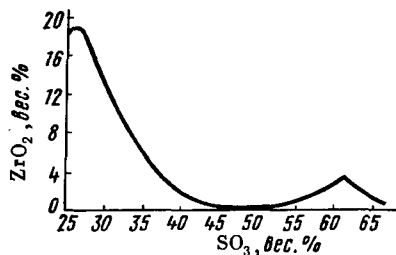
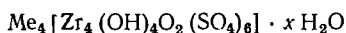
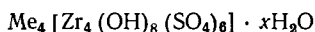
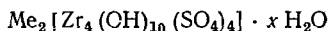


Рис. 90. Растворимость тетрагидрата сульфата циркония в водных растворах H_2SO_4 (39,5°)

* Основными сульфатами называют полиядерные соединения, в которых содержится менее двух сульфатных групп на один атом циркония.

но очень мало. Достоверно только то, что все они имеют полимерную природу, существуют в виде цепочечных либо циклических тетрамеров, связанных между собой сульфатными группами, не имеют цирконильных (гафнийных) групп.

При добавлении к кислотным растворам сульфатов циркония и гафния сульфатов аммония, щелочных и других металлов выпадают соли типа $Me_4^I [Zr(SO_4)_4] \cdot xH_2O$ и $Me_2^I [Zr(SO_4)_3] \cdot xH_2O$. Из водных растворов сульфата и оксихлорида циркония выделяются кристаллические сульфатогидроксоцирконаты (их называют также сульфатоцирконатами) с соотношением $SO_4^{2-} : Zr$, равным 1,5, 1,0, 0,5. Их эмпирические формулы:



и др. (где Me — Na^+ , K^+ , NH_4^+ , а $x = 6 \div 14$).

Сульфатоцирконаты, особенно натриевые, хорошо растворимы в воде (100—500 г/л в пересчете на ZrO_2). Чтобы выделить сульфатоцирконаты заданного состава, надо очень строго соблюдать условия. Так, сульфатоцирконат $(NH_4)_2[Zr_4(OH)_{10}(SO_4)_4] \cdot 12H_2O$ получают из раствора, содержащего $Zr(SO_4)_2$ и $(NH_4)_2SO_4$ в мольном отношении 1 : (0,3—0,4), высаливая этиловым спиртом. При упаривании же растворов, содержащих сульфаты циркония и щелочных металлов, образуются сульфатоцирконаты с непрерывно меняющимся соотношением $SO_4^{2-} : Zr$ [12, 15, 65, 66].

К а р б о н а т ы. Ион CO_3^{2-} обладает достаточно высокой способностью к комплексообразованию с цирконием и гафнием. В определенных условиях он может замещать сульфатогруппу. Но в отличие от сульфатных соединений циркония средние карбонаты получить нельзя. Все карбонатные соединения циркония и гафния плохо растворяются в воде и довольно хорошо — в кислотах.

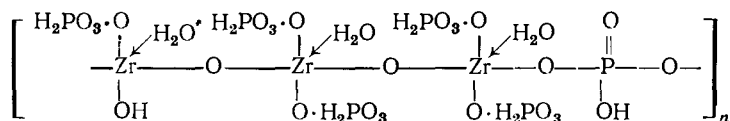
При нейтрализации растворов нитрата, хлорида или сульфата циркония (гафния) карбонатами щелочных металлов и аммония (до pH 6) выпадают полимерные осадки основных карбонатов переменного состава: $Zr_2O_x(OH)_{6-2x} \cdot CO_3 \cdot xH_2O$. Осадки могут содержать некоторое количество катионов щелочных металлов. Основные карбонаты циркония и гафния получаются также при пропускании CO_2 через суспензию гидроокисей. В избытке карбоната щелочного металла выпадают осадки карбонатгидроксоцирконатов (карбонатоцирконатов): $(NH_4)_6[Zr_2(OH)_2(CO_3)_6] \cdot 4H_2O$, $Na_3[ZrO(OH)_3(CO_3)_3] \cdot 4,5H_2O$ и др. [12, 15, 60, 67, 68].

Ф о с ф а т ы. Осаждением фосфорной кислотой или растворами фосфатов из растворов оксихлорида или оксинитрата циркония (гафния) получают соответствующие фосфаты. Состав и свойства фосфатов зависят от способа получения. Так, при очень медленном добавлении растворов H_3PO_4 и оксихлорида циркония к разбавленному нагретому раствору H_2SO_4 выпадают мелкокристаллические или скрытокристаллические плотные осадки с соотношением $P_2O_5 : Zr$, близким к 2.

При быстром осаждении и комнатной температуре, недостатке ионов фосфата, а из кислых растворов даже при избытке ионов фосфата осаждаются гелеобразные осадки с соотношением $P_2O_5 : Zr < 2$ (до 0,5). Осадки, полученные при осаждении фосфорной кислотой из раствора оксихлорида, после сушки при 110° имеют состав, близкий к $ZrO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$. При прокаливании выше 1000° осадок превращается в пирофосфат ZrP_2O_7 , аналогичное соединение дает и гафний.

Фосфаты циркония и гафния — наименее растворимые из всех известных фосфатов. Растворимость их в 6 н. HCl равна соответственно 0,00012 и 0,00009 г/л. Свежеосажденные фосфаты растворяются только в концентрированных H_2SO_4 и $H_2C_2O_4$ вследствие образования комплексных ионов.

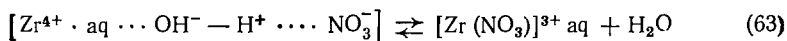
Фосфаты, как и другие соединения циркония и гафния, имеют полимерную природу, непрерывно меняющийся состав, который в отдельных случаях отвечает стехиометрическим соотношениям. В качестве примера можно рассматривать структуру (для образца с соотношением $P_2O_5 : Zr = 5 : 3$) такого типа:



Эта структура предполагает: цепочечное строение; связь между атомами циркония через оксомостики и фосфатные группы; наличие кислых фосфатных групп. Она достаточно хорошо объясняет свойства фосфатов, способность их к ионному обмену. При ионном обмене на катионы металлов замещается водород фосфатных групп; после их насыщения в обмене могут принимать участие и гидроксогруппы. Фосфаты обладают высокой обменной емкостью (до 6 мг-экв/г). В сильнощелочной среде фосфатные группы замещаются на гидроксогруппы, что приводит к изменению состава. Не исключено, что фосфаты имеют циклическое строение, а связь между атомами циркония осуществляется и через гидроксомостики.

При сплавлении двуокисей циркония и гафния с фосфатами щелочных металлов образуются фосфатоцирконаты различного состава: $Me_2O \cdot 4ZrO_2 \cdot 3P_2O_5$, $4Me_2O \cdot ZrO_2 \cdot 2P_2O_5$, $Me_2O \cdot 4HfO_2 \cdot 3P_2O_5$ и др. [12, 15, 24, 60].

Н и т р а т ы. Свойства нитратов циркония и гафния и их растворов определяются слабым сродством нитрат-иона к атомам обоих элементов. В водном растворе ион NO_3^- , хотя и способен к внутрисферному комплексообразованию, не всегда замещает сильно поляризованные молекулы воды в гидратной оболочке иона циркония. В растворе образуется внешнесферный комплекс — своеобразная ионная пара и устанавливается равновесие, которое сдвигается вправо при повышении концентрации HNO_3 :



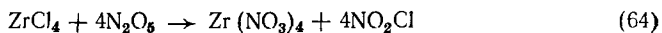
Склонность циркония к образованию внешнесферных комплексов еще более характерна с такими анионами-слабыми комплексообразователями, как Cl^- и ClO_4^- .

Поэтому в нитратных растворах циркония и гафния предпочтительнее образуются связи $\text{Zr}(\text{Hf}) - \text{OH}$ и $\text{Zr}(\text{Hf}) - \text{O}$, интенсивно протекает гидролиз и образуются оловые соединения даже при высокой концентрации HNO_3 (4 н. и выше). Имеются данные об образовании комплексов $[\text{Zr}(\text{Hf})\text{NO}_3]^{3+}$, $[\text{Zr}(\text{Hf})(\text{NO}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Zr}(\text{Hf})(\text{NO}_3)_3]^+$ и $[\text{Zr}(\text{Hf})(\text{NO}_3)_4]^0$. Однако вопрос о границах их существования нельзя считать окончательно решенным. При концентрации HNO_3 выше 10 н. предполагается, хотя и мало вероятное, существование комплексов $[\text{Zr}(\text{Hf})(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ и $[\text{Zr}(\text{Hf})(\text{NO}_3)_6]^{2-}$.

При упаривании растворов нитратов циркония и гафния образуются соединения, состав которых в общем виде выражается формулой $m\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2 \cdot n\text{N}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (где m , n и x изменяются непрерывно). В большинстве случаев $m > n$. Соединения растворяются в воде плохо либо дают опалесцирующие растворы. В некоторых случаях можно получить соединения определенного состава. При обработке $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 100%-ной HNO_3 и упаривании на водяной бане при 60° образуются кристаллические соединения $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эти же соединения можно получить, если использовать в качестве исходных материалов ZrCl_4 , HfCl_4 и 60%-ную HNO_3 . Оба соединения устойчивы на воздухе, растворяются в воде и спирте. Однако в растворах довольно быстро идет гидролиз, и из них через несколько дней выпадают оксинитраты с соотношением $\text{NO}_3^- : \text{Zr} < 2$.

Дигидраты оксинитратов циркония и гафния с небольшим количеством воды образуют гексагидраты $\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, хорошо растворимые в воде. При обработке ди- или гексагидрата оксинитрата гафния 70—100%-ной азотной кислотой через несколько суток выделяются кристаллы $\text{Hf}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Это очень гигроскопичное и быстро гидролизующееся соединение. Дегидратация ди- и гексагидратов оксинитратов циркония и гафния начинается при 40° и сопровождается частичным их разложением. Процесс дегидратации характеризуется отсутствием четких границ существования отдельных гидратов и соединений с различным соотношением $\text{NO}_3^- : \text{Zr}$, что, как и поведение их в растворах, указывает на полимерную структуру.

Безводное соединение $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ получается только действием N_2O_5 на ZrCl_4 :



Тетранитрат циркония хорошо растворяется в воде и одновременно гидролизуется, хорошо растворяется также в органических растворителях. Связи в этом соединении имеют ковалентный характер. На ИК-спектре обнаруживается полоса поглощения, соответствующая нитратогруппе, а не нитрат-иону [12, 15].

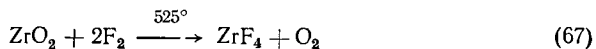
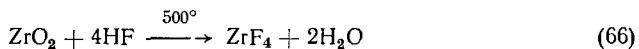
Перхлораты. Их растворов циркония и гафния в хлорной кислоте кристаллизуются оксиперхлораты $\text{ZrO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Для этих соединений характерна полимерная структура, но в отличие, напри-

мер, от оксинитратов между полимерным катионом и ионами ClO_4^- существует ионная связь. В перхлоратных растворах соединения Zr гидролизуются несколько меньше других соединений вследствие более высоких коэффициентов активности хлорной кислоты (для шести-моляльного раствора $\gamma_{\pm\text{HNO}_3} = 2,01$, $\gamma_{\pm\text{HClO}_4} = 4,76$ [12, 15]).

Соединения с галогенами. К галогенидам циркония и гафния относятся соединения различных типов — тетрагалогениды, продукты присоединения к ним, продукты замещения, галогеноцирконаты и галогеногафнаты, галогениды низших степеней окисления. Фториды весьма существенно отличаются от других галогенидов; хлориды, бромиды и иодиды сходны между собой. Отличия фторидов обусловлены большой прочностью связей Zr — F и Hf — F, устойчивых в присутствии воды. В водных растворах существуют в зависимости от кислотности и концентрации ионов F^- комплексные ионы $[\text{MeF}_n]^{4-n}$ (где $n = 1 \div 6$). Поэтому из них даже при низкой кислотности выделяются фторидные соединения, не содержащие гидроксо- и оксогрупп. Из-за малых размеров и низкой поляризуемости иона F координационное число во фторидных соединениях циркония и гафния достигает 8, в остальных галогенидах оно не превышает 6. Соединения циркония и гафния со фтором имеют более высокие температуры плавления и сублимации, менее гигроскопичны, чем хлориды, бромиды и иодиды. В противоположность последним не известны фториды циркония и гафния низших степеней окисления [12, 15].

Ф т о р и д ы. Цирконий и гафний образуют безводные тетрафториды ZrF_4 и HfF_4 . В твердом состоянии это белые кристаллические вещества моноклинной сингонии с очень близкими параметрами решетки (табл. 73). Плавятся только под давлением. В парообразном состоянии ZrF_4 мономолекулярен, при высокой температуре термической диссоциации не подвергается. ZrF_4 и HfF_4 не растворяются в органических растворителях, плохо растворяются в воде; растворяются в плавиковой кислоте и расплавах фторидов щелочных металлов.

Тетрафторид циркония можно получить различными методами:



Аналогичными методами получается и тетрафторид гафния.

При взаимодействии с водой тетрафториды циркония и гафния гидролизуются; при многократном кипячении их с водой выпадают кристаллические соединения $\text{Zr}_4\text{F}_{10}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hf}_4\text{F}_{12}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В системе $\text{ZrF}_4 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ установлено образование кристаллических фаз: $\text{ZrOF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{ZrF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Близкие по составу соединения образуются и в системе с гафнием.

При нагревании $ZrF_4 \cdot 3H_2O$, $HfF_4 \cdot 3H_2O$ дегидратация и удаление фтора начинаются при температуре выше 100° , при этом последовательно образуются различные продукты термического разложения, например $HfF_4 \cdot H_2O$, HfO_2OF_6 , $Hf_3O_2F_8$, превращающиеся при 400° в двуокись [12—15].

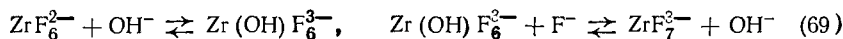
Таблица 73

Свойства тетрагалогенидов циркония и гафния

Соединение Свойство	ZrF ₄	ZrCl ₄	ZrBr ₂	ZrI ₄	HfF ₄	HfCl ₄	HfBr ₄	HfI ₄	
	$-\Delta H_{298}^\circ$ (тв), ккал/моль	445	234,2	207	160	435	255,0	225	175
$-\Delta G_{298}^\circ$ (тв), ккал/моль	423	209,2	185	138	412	233,5	203,8	153,9	
S_{298}° (тв), кал/(град × моль)	—	44,5	—	—	31,5	45,6	57,0	64,5	
Плотность (тв), г/см ³	—	2,81	3,98	4,76	7,13	3,86	4,9	4,99	
Т-ра сублимации (760 мм рт. ст.), °C	907	331	356	431	(930)	317	322	427	
Тройная точка	T-ра, °C	902	437,5	450	499	(930)	432	420	477
		—	22,8	—	6,3	—	45,9	—	—
Критическая т-ра, °C	Давление, атм	—	503,5	532	686	—	452,5	473	643
		—	—	—	—	—	—	—	—

Фтороцирконаты и фторогафнаты. Из водных плавиковокислых растворов циркония и гафния с фторидами щелочных металлов и аммония могут быть выделены кристаллические комплексные соединения — фтороцирконаты и фторогафнаты. Состав их зависит от соотношения компонентов в растворе и радиуса катиона щелочного металла; с увеличением радиуса уменьшается соотношение $MeF : ZrF_4$. Так, соединения типа Me_4ZrF_8 образует только Li^+ , типа $Me_3ZrF_7 - NH_4^+, K^+, Na^+, Rb^+$, типа $Me_2ZrF_6 - Li^+, NH_4^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$, типа $MeZrF_5 - NH_4^+, K^+, Cs^+$, типа $Me_2Zr_3F_{14} -$ только Cs^+ . Фтороцирконаты, фторогафнаты кристаллизуются, как правило, без кристаллизационной воды либо с небольшим количеством ее. Соответствующие фтороцирконаты и гафнаты изоструктурны и имеют ионную природу — в них содержатся комплексные ионы $[ZrF_6]^{2-}$, $[HfF_6]^{2-}$ и т. д.

Фтороцирконаты и гафнаты довольно хорошо растворяются в воде и плавиковой кислоте (табл. 74). Водные растворы фтороцирконатов и гафнатов имеют кислую реакцию. Например, pH ~1%-ного раствора K_2ZrF_6 4. Это можно объяснить вступлением иона OH^- из раствора в реакцию с ионом ZrF_6^{2-} . Если к такому раствору добавить KF, то pH возрастает:

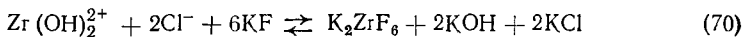


Аналогичное явление наблюдается в реакции между растворами оксихлорида циркония и KF. Вследствие высаливающего действия KF

Растворимость фтороцирконатов и фторогафнатов

Соединение	Растворитель	Т-ра, °С	Растворимость, моль/л	
			Zr	Hf
$(\text{NH}_4)_2\text{MeF}_6$	Вода	20	1,05	1,45
$(\text{NH}_4)_3\text{MeF}_7$	»	20	0,56	0,60
K_2MeF_6	»	25	0,081	0,128
K_2MeF_6	»	100	0,88	~1,38
K_2MeF_6	0,125 н. HF	20	0,066	0,101
K_2MeF_6	5,89 н. HF	20	0,130	0,194

и KCl из раствора выпадает K_2ZrF_6 . Однако реакция завершается только при добавлении кислоты, которая связывает ионы OH^- :

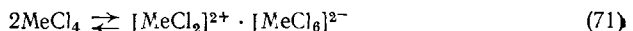


Соединение Na_2ZrF_6 в водных растворах неустойчиво и превращается в $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$, растворимость которого при 18° 0,387 г на 100 г воды.

При добавлении щелочей или аммиака к растворам фтороцирконатов и фторогафнатов образуются осадки, состав которых может быть выражен общей формулой $\text{Zr}(\text{Hf})(\text{OH})_n\text{F}_{4-n} \cdot m\text{KF} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Гидроокиси, полученные осаждением в избытке щелочи, а особенно аммиака, содержат значительное количество фтора, удалить который промывкой полностью не удастся.

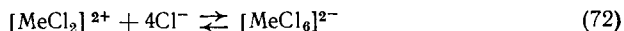
Образованию фтороцирконатов и гафнатов в расплавах способствует отсутствие воды. Наиболее прочными оказываются соединения с максимальным координационным числом, о чем можно судить по температурам плавления. В качестве примера приведем систему $\text{ZrF}_4 - \text{KF}$, в которой образуются соединения K_3ZrF_7 , K_2ZrF_6 и KZrF_5 , плавящиеся соответственно при 930 , 600 (инконгруэнтно) и 445° [12—15].

Хлориды. ZrCl_4 и HfCl_4 — белые, кристаллические, очень гигроскопичные вещества. Поэтому, все реакции с ними проводят либо в атмосфере сухого воздуха, либо в вакууме. Тетрахлориды не растворяются в неполярных растворителях — углеводородах, бензоле, CCl_4 , CS_2 и PCl_5 , но растворяются в полярных растворителях — воде, спиртах, эфирах, ацетоне, пиридине, PCl_5 и POCl_3 , расплавленных хлоридов щелочных металлов. Растворение сопровождается химическим взаимодействием. Твердые тетрахлориды димерны, атомы циркония (гафния) находятся в центрах двух правильных октаэдров (к. ч. = 6), имеющих общее ребро. Димеры связаны между собой вершинами октаэдров, не лежащими в плоскости общего ребра. Атомы хлора, находящиеся на общем ребре и общих вершинах, мостиковые. Схема ионной модели такого димера ($\text{Me} - \text{Zr}$ и Hf)



Такое предположение согласуется с некоторой двойственностью природы атомов циркония и гафния, которые принадлежат к элементам, не склонным образовывать ионные связи, а, с другой стороны, значи-

тельно отличаются от элементов, образующих чисто ковалентные связи, например, от углерода и кремния. Такая структура объясняет, почему $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ не растворяются в ковалентных растворителях, но дают гомогенную фазу в расплавах ионных хлоридов. В присутствии ионов Cl^- тетрагалоиды циркония и гафния, имеющие недостаток хлора, реагируют с Cl^- , образуя ионы $[ZrCl_6]^{2-}$ и $[HfCl_6]^{2-}$:



Ненасыщенностью связей в тетрахлоридах объясняется также и образование большого числа координационных соединений как с неорганическими, так и органическими лигандами.

В парообразном состоянии $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ мономерны, их молекулы имеют структуру правильного тетраэдра. Термически устойчивы, при высокой температуре в вакууме почти не диссоциируют. Плавятся под давлением, сублимируют, причем давление пара при одной и той же температуре выше над $HfCl_4$, чем над $ZrCl_4$, т. е. более тяжелые молекулы $HfCl_4$ обладают большей летучестью (рис. 91). Аналогичный эффект прослеживается, если сопоставлять температуры плавления и давление пара других соединений циркония и гафния, а также некоторых соединений близких по

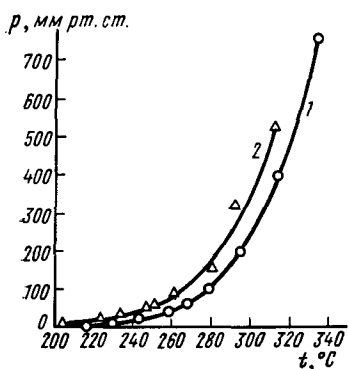
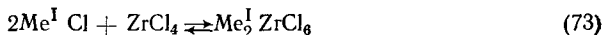


Рис. 91. Давление пара тетрахлорида циркония (1) и тетрахлорида гафния (2)

свойствам пар элементов, например NbF_5 и TaF_5 , $NbCl_5$ и $TaCl_5$, MoF_6 и WF_6 . Такая закономерность общая для изотопных молекул. Объяснение этого явления дает статистическая термодинамика, позволяющая показать, что при замене центрального атома на более тяжелый изотоп увеличивается энтропия молекулы в парах, а следовательно, становится большей вероятность достижения парообразного состояния [12—15, 30].

Хлороцирконаты и хлорогафнаты. При растворении $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ в расплавах щелочных металлов образуются хлороцирконаты и хлорогафнаты различного состава: $Me^I ZrCl_5$, $Me_3^I ZrCl_7$, но чаще — соединения типа $Me_2^I ZrCl_6$ (у Hf — аналогично):



Гексахлороцирконаты и гексахлорогафнаты термически довольно устойчивы; устойчивость понижается с уменьшением радиуса иона щелочного металла: $Cs_2 MeCl_6 > K_2 MeCl_6 > Na_2 MeCl_6$. Устойчивость гексахлорогафнатов несколько выше устойчивости соответствующих соединений циркония. Те и другие плавятся конгруэнтно, тем не менее при температуре плавления вследствие термической диссоциации давление пара соответствующего тетрахлорида над расплавом довольно велико, особенно для натриевых соединений (табл. 75).

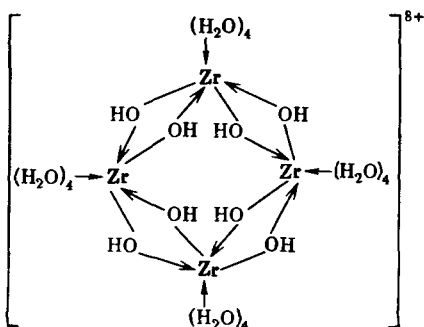
Свойства комплексных хлоридов циркония и гафния

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Давление пара, мм рт. ст.				
			ZrCl ₄ , HfCl ₄ над соединением			соединения	
			500°	600°	700°	500°	с(0)
Na ₂ ZrCl ₆	648	—	18	120			
K ₂ ZrCl ₆	798	—		3	61		
Na ₂ HfCl ₆	660	—	13	89	170		
K ₂ HfCl ₆	802	—		0,6	15		
NaAlCl ₄	152	870				0,5	6,7
NaFeCl ₄	158	1060				5,3	30,5

Для систем MeCl — Zr(Hf)Cl₄ характерна неограниченная растворимость в расплавленном состоянии. Это отражает совместимость тетрахлоридов с расплавами, являющуюся следствием существования как в тех, так и в других ионов хлороцирконатов и хлорогафнатов. При нагревании расплавов, содержащих избыток ZrCl₄ и HfCl₄, последние возгоняются и осаждаются в виде чистых кристаллов.

Me₂^IZrCl₆ и Me₂^IHfCl₆ можно получить также, насыщая хлористым водородом растворы соединений циркония и гафния в соляной кислоте и добавляя к ним хлорид щелочного металла. Легче получаются соединения рубидия, цезия, аммония, соединения же калия образуются только в 38%-ной и выше кислоте [12—15].

О к с и х л о р и д ы. Растворение ZrCl₄ и HfCl₄ в воде сопровождается бурной реакцией и разрушением первоначальной структуры вещества. Из растворов нельзя снова выделить тетрахлориды. К ZrCl₄ присоединяются молекулы воды за счет донорно-акцепторных связей—образуется неустойчивый комплекс ZrCl₄·xH₂O. Далее он разлагается, образуя HCl и гидроксохлориды ZrCl_{4-n}(OH)_n(H₂O)_{x-n}. В конечном итоге связи Zr(Hf) — Cl замещаются на Zr(Hf) — OH, образуется комплексный катион [Zr₄(OH)₈·16H₂O]⁸⁺. Тетрамерная структура катиона, сохраняющаяся и в твердом состоянии, была установлена методом рентгеноструктурного анализа растворов и кристаллических оксихлоридов:



При упаривании солянокислых растворов до появления кристаллов и последующем охлаждении кристаллизуются оксихлориды, состав которых может быть выражен эмпирической формулой $Zr(Hf)OCl_2 \cdot 8H_2O$. Гидратированные оксихлориды хорошо растворяются в воде; в соляной же кислоте, растворах хлоридов щелочных металлов и кальция растворимость уменьшается. Высаливающим действием хлоридов, а чаще соляной кислоты пользуются для выделения их из растворов. При высокой концентрации HCl (> 9 н.) растворимость увеличивается более значительно для циркония (табл. 76).

Таблица 76

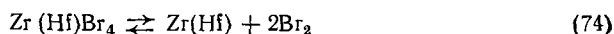
Растворимость $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$ в соляной кислоте при 20°

Молярность HCl	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$		Молярность HCl	$HfOCl_2 \cdot 8H_2O$	
	моль/л	г/л		моль/л	г/л
0	2,91	939	5,64	0,167	68,5
1,47	2,14	690	6,48	0,1030	43,8
4,97	0,329	106	9,02	0,058	23,7
6,35	0,1037	35	10,33	0,0668	27,4
8,72	0,0547	17,6	11,28	0,1509	64,1
10,14	0,0988	32,8			
10,94	0,205	66,1			
11,61	0,334	108			

Увеличение растворимости в концентрированной соляной кислоте объясняется образованием комплексных ионов типа $[MeOCl_4]^{2-}$, $[MeCl_6]^{2-}$. Цирконий легче образует указанные комплексы, поэтому и растворимость его увеличивается относительно сильнее.

При комнатной температуре на воздухе, а быстрее над серной кислотой оксихлорид $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ дегидратируется, образуются кристаллогидраты с меньшим числом молекул воды (до 4). Однако дегидратацию октагидрата нельзя рассматривать как простое удаление кристаллизационной воды; это более сложный процесс, связанный с превращением гидроксомостиков в оксомостики и некоторой потерей хлористого водорода. Следует отметить, что и в оксихлоридах, полученных из водных растворов, соотношение $Cl : Zr$ далеко не всегда точно равно двум. При нагревании до 80° $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ теряет 4 молекулы воды. Заметное выделение хлора начинается выше 65° . Полностью удаляются вода и хлор в интервале $350-400^\circ$, — образуется моноклинная ZrO_2 . При действии паров воды на $ZrCl_4$ и на $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в зависимости от температуры и соотношения реагентов образуются продукты, в которых соотношение $Cl : Zr$ может быть значительно меньше двух; различно и число молекул воды [12—15].

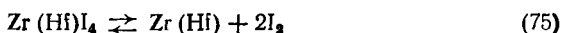
Б р о м и ды. $ZrBr_4$ и $HfBr_4$, как и тетрахлориды, — твердые, гигроскопичные, кристаллические вещества. Тетрабромиды можно получить бромированием металла ($400-500^\circ$) либо смеси двуокиси с углем ($600-900^\circ$) газообразным бромом. Термически они менее устойчивы, чем тетрахлориды, при высокой температуре разлагаются по схеме



В вакууме при 1500° степень разложения $ZrBr_4 \sim 60\%$, а $HfBr_4$ — около 50%.

Тетрабромиды и тетрахлориды образуют непрерывные растворы как в жидком, так и в твердом состоянии. Тетрабромиды не растворяются в неполярных органических растворителях, хорошо растворяются в спиртах, эфирах, воде. Растворение в воде сопровождается гидролизом. Из бромистоводородной кислоты выделяются кристаллические оксидбромиды $Zr(Hf)OBr_2 \cdot 8H_2O$, в которых, как и в водных растворах, существуют комплексные ионы $[Zr(Hf)(OH)_8 \cdot 16H_2O]^{8+}$ [12, 15].

Иодиды ZrI_4 и HfI_4 — желто-оранжевые кристаллические вещества; плавятся под давлением и довольно летучи. Наиболее существенно отличаются от тетрахлоридов и тетрабромидов термической неустойчивостью. Константа (75)



быстро увеличивается с повышением температуры. Термическая диссоциация в вакууме начинается при 1100°; при 1500° ZrI_4 полностью разлагается. HfI_4 более прочное соединение, что следует из сопоставления свободной энергии образования. При 1500° степень термической диссоциации $HfI_4 \sim 90\%$.

Обычный метод получения ZrI_4 и HfI_4 — прямой синтез из элементов в интервале 200—400°. В качестве исходных материалов можно использовать гидриды (иодируются при $\sim 500^\circ$), карбиды и карбонитриды (800—1100°).

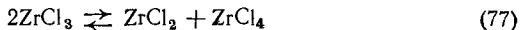
При растворении в воде тетраиодиды циркония и гафния гидролизуются. Из водных растворов могут быть выделены оксиидиды $ZrOI_2 \cdot 8H_2O$, $HfOI_2 \cdot 8H_2O$. Однако эти соединения как в кристаллическом состоянии, так и в водном растворе неустойчивы: быстро окисляются, выделяя I_2 [12—15, 31].

Галогениды низших степеней окисления. Соединения циркония и гафния со степенями окисления III, II и I известны с хлором, бромом и иодом. Низшие галогениды могут быть получены восстановлением соответствующих тетрагалогенидов металлами-восстановителями — цирконием, гафнием, алюминием, магнием и др. в вакууме или в атмосфере инертного газа.

Сопоставление термодинамических характеристик галогенидов (табл. 73) позволяет сделать общие выводы: 1) тетрагалогениды циркония должны восстанавливаться одним и тем же восстановителем легче, чем соответствующие тетрагалогениды гафния; 2) в рядах $ZrCl_4$ — $ZrBr_4$ — ZrI_4 и $HfCl_4$ — $HfBr_4$ — HfI_4 при одинаковых условиях степень восстановления возрастает от хлоридов к иодидам; 3) повышение температуры восстановления благоприятствует образованию галогенидов более низких степеней окисления, для которых характерны реакции диспропорционирования.

При нагревании в вакууме металлического циркония и $ZrCl_4$ в интервале 300—400° равновесие реакции (76) смещено в сторону образования трихлорида; при нагревании до 550° трихлорид полностью диспропорционирует (77):





При взаимодействии металлического гафния с HfCl_4 в интервале 240—300° преимущественно образуется HfCl_3 , при 420—600° — HfCl_2 .

Взаимодействие металлического циркония с парами ZrI_4 начинается при более низкой температуре; при 200° образуется ZrI_3 , а при 320° он полностью диспропорционирует (78):



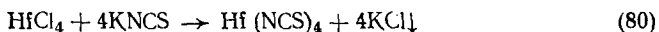
При 500° твердая фаза ZrI_3 исчезает полностью. При дальнейшем повышении температуры ZrI_2 разлагается, и в парах содержится только ZrI_4 :



Нищие галогениды циркония и гафния — темноокрашенные кристаллические вещества. В сухом воздухе тригалогениды медленно окисляются, дигалогениды — загораются. И те и другие менее летучи, чем соответствующие тетрагалогениды. При взаимодействии с водой быстро окисляются и гидролизуются.

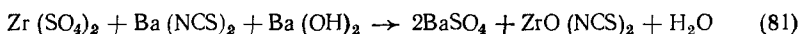
Электролизом расплавов хлороцирконатов с циркониевым анодом получено графитоподобное вещество состава ZrCl . Оно имеет структуру, аналогичную структуре $\alpha\text{-Zr}$, и обладает металлическими свойствами, в том числе электронной проводимостью. До 1000° устойчиво и обладает хорошими антифрикционными свойствами. Аналогичное соединение гафния HfCl может быть получено диспропорционированием HfCl_2 в вакууме при 700°. HfCl — черное, термически устойчивое вещество, не разлагающееся при 900° [12, 15, 16, 31].

Роданиды. Роданиды (тиоцианаты) циркония и гафния обнаруживают сходство с соответствующими галогенидами (кроме фторидов). Вследствие неустойчивости водных растворов роданистоводородной кислоты получение их основано на обменных реакциях между соединениями циркония и гафния и роданидами щелочных и щелочноземельных металлов. Тетрароданид циркония $\text{Zr}(\text{NCS})_4$ получен в среде абсолютного спирта, а $\text{Hf}(\text{NCS})_4$ — в среде диметилформамида:



Тетрароданиды не растворяются в неполярных растворителях, но хорошо растворяются в спиртах, кетонах; в воде растворяются, гидролизуясь. Термически неустойчивы — быстро разлагаются выше 40—50°.

Из водных растворов по обменной реакции в присутствии $\text{Ba}(\text{OH})_2$, нейтрализующей кислоту, получен оксироданид циркония $\text{ZrO}(\text{NCS})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, выделяющийся в виде стеклообразной массы при упаривании раствора в вакууме:



Из водных растворов можно выделить оксироданоцирконаты и гафнаты типа $\text{Me}^1 [\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}(\text{NCS})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оксироданиды, как твердые, так и в растворе, не содержат цирконильных и гафнильных групп.

Свойства сплавов внедрения циркония и гафния

Фаза внедрения	Область гомогенности	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Плотность, г/см ³	Т. пл., °С	$\frac{-\Delta H_{298}^{\circ}}{\text{моль}}$
1	2	3	4	5	6	7
ZrH _{1,5} (δ)	ZrH _{1,46} —ZrH _{1,56}	Куб., типа CaF ₂	a = 4,76	3,75		
ZrH ₂ (ε)	ZrH _{1,64} —ZrH _{1,99}	Тетрагональная	a = 9,78 c = 4,45	5,62		
HfH _{1,5}	HfH _{1,53} —HfH _{1,63}	Куб., типа CaF ₂	a = 4,71			
HfH ₂	HfH _{0,33} —HfH _{1,93}	Тетрагональная	a = 4,92 c = 4,36	11,37		
ZrB		Куб., типа NaCl	a = 4,65	5,7	1250	
ZrB ₂		Гексагональная	a = 3,17 c = 3,53	6,1	(разл.) 3040	
ZrB ₁₂		Кубическая	a = 7,41	3,7	2860	
HfB		Куб., типа NaCl	a = 4,62	12,8	2900	
HfB ₂		Гексагональная	a = 3,14 c = 3,47	11,2	3250	
ZrC	ZrC _{0,28} —ZrC _{1,0}	Куб., типа NaCl	a = 4,70	6,57	3550	48
HfC	HfC _{0,54} —HfC _{1,0}	Куб., типа NaCl	a = 4,64	12,67	3890	81
Zr ₂ Si		Тетрагональная	a = 6,61 c = 5,29	5,99	2110	50
Zr ₅ Si ₃		Гексагональная	a = 7,85 c = 5,53	5,90	(разл.) 2210	138
ZrSi		Ромбическая	a = 6,98 b = 3,79 c = 5,30	5,65	2095	37
ZrSi ₂		Ромбическая	a = 3,72 b = 14,76 c = 3,67	4,9	~1600	38
Hf ₂ Si		Тетрагональная	a = 6,48 c = 5,21			
HfSi		Ромбическая	a = 6,85 b = 3,75 c = 3,19			
HfSi ₂		Ромбическая	a = 3,68 b = 14,55 c = 3,65	8,03	~1700	
ZrN	ZrN _{0,55} —ZrN _{1,0}	Куб., типа NaCl	a = 4,58	7,3	2980	87,3
HfN	HfN _{0,74} —HfN _{1,1}	Куб., типа NaCl	a = 4,52	14,0	3310	88,2

Примечание. Параметры кристаллической решетки, плотность, температура плавления и энтальпия даны для стехиометрических составов или близких к ним. Области гомогенности указаны максимальные, независимо от температуры.

Ион роданида NCS⁻ обладает высокой комплексообразующей способностью и конкурирует с ионом OH⁻. Поэтому в водных растворах даже со сравнительно невысокой кислотностью (до 0,8 н.), создаваемой хлорной кислотой, образуются комплексные ионы, не содержащие групп OH⁻. Общая формула комплексных ионов: Zr(Hf)(NCS)_n⁴⁻ⁿ (где n принимает любые значения от 1 до 8). Роданид во всех случаях входит

во внутреннюю сферу комплекса и связан с атомами Zr и Hf через N. Цирконий легче переходит в анионные комплексы. Так, при концентрации HClO_4 0,8 н. цирконий полностью связан в комплекс $\text{Zr}(\text{NCS})_8^{4-}$, а гафний в комплексе $\text{Hf}(\text{NCS})_8^{4-}$ — всего на 35% [12, 15].

Соединения с другими неметаллами. Соединения Zr и Hf с неметаллами имеют много общего с аналогичными соединениями титана (см. табл. 77, рис. 68).

Г и д р и д ы. Система Zr — H подобна системе Ti — H. Как и в титане, водород лучше растворяется в β -Zr (53 атомн.% при 890°) и стабилизирует эту фазу. С понижением температуры твердый раствор β распадается. При температуре эвтектоидной точки (350°) растворимость водорода в α -Zr максимальна ($\sim 7,0$ атомн.%); при комнатной температуре она ничтожна. Кроме твердых растворов в системе существуют по крайней мере две гидридных фазы (δ , ϵ) переменного состава. При гидрировании в интервале температур 700 — 800° образуется δ -фаза (твердый раствор на основе $\text{ZrH}_{1,5}$). При медленном охлаждении δ -фазы в атмосфере водорода до 400° образуется ϵ -фаза почти стехиометрического состава ZrH_2 .

Гидриды циркония очень хрупки и легко поддаются измельчению. Поглощение водорода цирконием наблюдается при комнатной температуре, однако скорость процесса ничтожна. Максимальной величины она достигает в интервале 300 — 400° . При термической обработке гидридов циркония в вакууме выше 800° водород полностью удаляется.

Система Hf — H сходна с системой Zr — H. Отличие заключается в меньшей растворимости водорода как в β -Hf (11 атомн.% при 900°), так и в α -Hf (2,0 атомн.%), что соответствует общей тенденции, наблюдаемой при образовании фаз внедрения. В системе есть три гидридные фазы, связанные между собой непрерывными переходами. Максимальное содержание водорода в гафнии соответствует составу $\text{HfH}_{1,95}$.

Б о р и д ы. Для циркония и гафния $r_B / r_{\text{Zr}(\text{Hf})}$ равны соответственно 0,55 и 0,54, т. е. весьма близки к граничным условиям образования фаз внедрения согласно правилу Хэгга. Поэтому растворимость бора в цирконии и гафнии мала, хотя и несколько больше растворимости бора в титане. В системе Zr — B наиболее устойчива фаза ZrB_2 , имеющая узкую область гомогенности. ZrB , по-видимому, существует только в интервале температур 800 — 1200° ; высокотемпературной фазой является и ZrB_{12} . У боридов высокая твердость: 8—9 по шкале Мооса. С гафнием бор образует HfB и HfB_2 . Бориды циркония и гафния получают нагреванием порошков металлов с бором.

К а р б и д ы. Цирконий и гафний образуют монокарбиды ZrC и HfC , имеющие широкие области гомогенности (ZrC_{1-x} , HfC_{1-x}). Карбиды Zr и Hf имеют кубическую структуру типа NaCl и изоморфны карбиду титана. Эти соединения — самые тугоплавкие из всех неорганических веществ. Имеют высокую твердость. Карбид гафния отличается от карбидов титана и циркония меньшей хрупкостью. Максимальная температура плавления карбида HfC_{1-x} соответствует содержанию углерода 47,5 атомн.%. Это указывает на то, что дефектная структура термодинамически более выгодна. Растворимость углерода

в обеих модификациях Zr и Hf невелика, находится в пределах до 2 атомн. % для α -модификаций и 4 атомн. % для β -модификаций. Карбиды циркония и гафния можно синтезировать, нагревая порошки металлов с углеродом (сажей) или нагревая двуокиси с углеродом до 1800—2000°.

С и л и ц и д ы. Особенность систем Zr — Si и Hf — Si — малая растворимость кремния в цирконии ($< 0,3$ атомн. % в α -Zr, $\sim 0,6$ атомн. % в β -Zr) и гафнии и образование большого числа соединений. В системе Zr — Si образуются силициды Zr_2Si , Zr_5Si_3 , $ZrSi$ и $ZrSi_2$. Все они, за исключением $ZrSi_2$, плавятся инконгруэнтно выше 2000°. Гафний образует силициды такого же состава, но данные об их свойствах очень ограничены. Силициды циркония и гафния можно готовить обычными методами — синтезом из элементов, нагреванием ZrO_2 , HfO_2 , Na_2ZrF_6 с избытком кремния.

Н и т р и д ы. Золотисто-желтые нитриды ZrN и HfN , имеющие широкие области гомогенности, образуются при нагревании Zr и Hf в атмосфере азота в интервале 700—800°. Они имеют структуру типа NaCl, изоморфны нитриду титана и карбидам всех трех элементов. Устойчивы вплоть до температуры плавления. При взаимодействии азота с цирконием и гафнием на поверхности металла образуется нитридная пленка, препятствующая проникновению азота в глубь металла; и только выше 1100° диффузия ускоряется. Это свидетельствует о сравнительно низкой подвижности азота в нитридных фазах. Азот довольно хорошо растворяется в цирконии (~ 20 атомн. % в α -Zr) и гафнии.

С л о ж н ы е ф а з ы в н е д р е н и я. Из сложных фаз внедрения упомянутые твердые растворы в системе HfC — TaC. Это самые тугоплавкие из всех известных веществ: температура плавления более 4000°. Большой практический интерес представляют сложные фазы на основе боридов, обладающие высокой термостойкостью и коррозионной устойчивостью. При образовании сложных фаз на основе соединений внедрения циркония и гафния наблюдаются закономерности, отмеченные ранее для титана. Но в одном есть существенное различие, а именно в образовании сложных фаз, содержащих кислород. При восстановлении ZrO_2 углеродом, как и при восстановлении TiO_2 , образуется оксикарбид ZrC_xO_y . Однако из-за отсутствия стабильного низшего окисла ZrO область твердых растворов невелика. Выше 2500° и при давлении CO 760 мм рт. ст. лежит область чистого карбида ZrC_{1-x} . При восстановлении ZrO_2 в присутствии воздуха образуются оксикарбонитриды $ZrC_xN_yO_z$.

При окислении силицидов циркония твердые растворы не образуются, процесс уже на ранних стадиях сопровождается образованием оксидов или сложных соединений, например циркона $ZrSiO_4$ [18—20, 25].

Сплавы с металлами. В сплавах циркония и гафния с другими металлами можно выявить следующие основные закономерности. В структурах с различными координационными числами межатомные расстояния, принимаемые за атомный диаметр, также разные. В. М. Гольдшмидт показал, что для металлов при переходе от структур с координационным числом 12 к структурам с координационными чис-

лами 8, 6, 4 межатомные расстояния сокращаются в соотношении 100 : 98 : 96 : 88. Среднее межатомное расстояние в α -Zr равно 3,19 Å, а β -Zr — 3,12 Å. На основании правила Юм-Розери следует ожидать, что большинство металлов, используемых в сплавах с цирконием (Cu, Ni, Fe, Mn, Cr, W, Mo, V и др.), атомные диаметры которых 2,4—2,9 Å, должны растворяться лучше в β -Zr, чем в α -Zr, и значительно лучше в титане. Это наблюдается в действительности. Растворимость металлов в α -Zr при комнатной температуре не превышает десятых долей процента, вследствие чего они очень мало влияют на температуру $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения (в отличие от титана); повышают температуру перехода только Al и Sn. Поэтому термическая обработка с целью стабилизации β -фазы имеет меньшее значение для сплавов циркония, чем для сплавов титана. Например, максимальная растворимость железа в β -Ti 23,2 атомн. %, а в β -Zr 8,7 атомн. %. В α -Ti растворяется до 40% алюминия, а в α -Zr \sim 7 атомн. %.

На растворимость существенно влияет электронная концентрация. Увеличение числа валентных электронов может увеличивать прочность связи и устойчивость фазы, поэтому растворение металлов с высокой валентностью в металлах с низкой валентностью происходит легче, чем обратное явление. Это обстоятельство является причиной низкой растворимости в цирконии бериллия, алюминия, индия. Непрерывные твердые растворы цирконий образует с титаном и гафнием. Тантал и ниобий неограниченно растворяются только в β -Zr и β -Hf. В системах циркония с ванадием и молибденом в отличие от титана имеет место ограниченная растворимость.

Цирконий и гафний — элементы более электроположительные и легче поляризуемые, чем титан, поэтому у них более ярко выражена тенденция к образованию интерметаллических соединений. Многие из них относятся к фазам Лавеса — $ZrBe_2$, $ZrFe_2$, $ZrMo_2$, ZrW_2 (кубическая, тип $MgCu_2$), ZrV_2 , $ZrMn_2$, $HfMn_2$ (гексагональная, тип $MgZn_2$). С алюминием цирконий образует 8 интерметаллических соединений: Zr_3Al , Zr_2Al , Zr_3Al_2 , Zr_4Al_3 , $ZrAl$, Zr_2Al_3 , $ZrAl_2$, $ZrAl_3$, с кобальтом — 3, с медью — 5. По-видимому, в системах с гафнием аналогичные соотношения.

Практический интерес представляют собой сплавы циркония с алюминием и оловом, имеющие α -структуру. Сплавы с алюминием наиболее прочные из всех сплавов циркония, но меньше сопротивляются окислению, чем чистый цирконий. Сплавы с оловом (до 2,5%) и небольшими добавками железа (до 0,25%), хрома, никеля и др. (циркалой) при хороших механических свойствах обладают очень высокой коррозионной стойкостью [14, 16].

Органические соединения. Zr и Hf образуют соединения со многими органическими веществами. В них связь атомов Zr и Hf с органической частью молекулы осуществляется через атомы N, P, S, но чаще всего — через атомы кислорода. Соединения со связью Me — C мало характерны для циркония и гафния.

В водных растворах они реагируют с карбоновыми кислотами, оксикислотами, ароматическими кислотами, многоатомными спиртами, ароматическими аминами, β -дикетонами и другими соединениями, содер-

динения. Особенность этих реакций та, что они протекают даже в щелочной среде (рН 10—12).

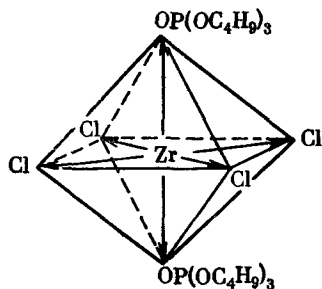
В безводной среде могут быть получены алкоголяты циркония и гафния $\text{Me}(\text{OR})_4$. При растворении ZrCl_4 и HfCl_4 в спиртах образуются продукты присоединения — $\text{MeCl}_4 \cdot n\text{ROH}$. При повышении температуры в них атомы хлора замещаются на алкоксидные группы:



Образование соединений с простыми эфирами возможно только за счет донорно-акцепторных связей. А так как у воды предпочтительнее возникают такие связи с цирконием и гафнием, то продукты присоединения образуются только в безводной среде:



В водной среде только эфиры и органические производные фосфорной кислоты образуют устойчивые комплексы. Возможность их образования обусловлена донорно-акцепторным взаимодействием фосфорильного кислорода с атомами металлов. В качестве примера можно назвать комплексы циркония и гафния с трибутилфосфатом (ТБФ), сравнительно хорошо растворимые в органических веществах разных классов и малорастворимые в воде. Состав комплексов, переходящих в органическую фазу, зависит от условий экстракции. Из кислых растворов (до 8 М) экстрагируются комплексы $\text{Me}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$, $\text{MeCl}_4 \cdot 2\text{ТБФ}$, из растворов, содержащих смеси кислот — $\text{Me}(\text{NO}_3)_{4-i}\text{Cl}_i \cdot 2\text{ТБФ}$ и $\text{Me}(\text{NO}_3)_{4-i}(\text{ClO}_4)_i \cdot 2\text{ТБФ}$ (где i — принимает значения от 0 до 4 в зависимости от соотношения кислот в растворе). Координационное число Zr и Hf 6; лиганды расположены в вершинах искаженного октаэдра, причем молекулы ТБФ могут находиться как в транс-, так и в цис-положении:



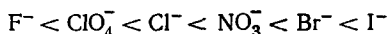
Смешанные нитратно-хлоридные комплексы отличаются по свойствам от чисто нитратных или чисто хлоридных, в частности, они гораздо лучше растворяются в предельных углеводородах, в том числе и керосине. Из раствора с дефицитом кислоты с высокой концентрацией высаливателя экстрагируются смешанные частично полимеризованные комплексы, в состав которых входит гидроксогруппа: $[\text{Me}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ТБФ}]_n$ и $[\text{Me}(\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{ТБФ}]$. Такие комплексы образуются, если анионы обладают достаточно высокой склонностью к

комплексообразованию (NO_3^- , NCS^-). Гидроксохлоридные комплексы по этой причине не образуются [12, 15, 61, 69, 70].

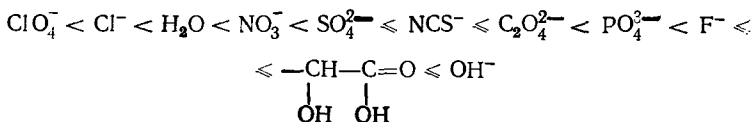
Комплексообразование. Цирконий и гафний образуют большее число комплексных соединений с анионами и нейтральными молекулами. По сути дела, подавляющее большинство соединений Zr и Hf комплексные. Относительная устойчивость комплексных соединений с различными анионами зависит от заряда и радиуса аниона. Если исходить из ионных радиусов, то порядок, в котором должны быть расположены одновалентные анионы по склонности к комплексообразованию, следующий:

	OH^-	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	ClO_4^-
Радиус, Å . .	1,40	1,30	1,81	1,95	2,16	2,60	2,80

Однако в фактически наблюдаемой последовательности ион NO_3^- надо поставить раньше иона Cl^- . Нитрат-ион ведет себя, как если бы его радиус был значительно меньше. Перхлорат-ион ведет себя так, как это можно ожидать: у него склонность к комплексообразованию выражена очень слабо. Различие в поведении NO_3^- и ClO_4^- вытекает из различий в их структуре. ClO_4^- имеет тетраэдрическое строение, связи атома хлора с атомами кислорода равноценны, поэтому ион слабо поляризуется. У NO_3^- , являющегося компланарным ионом, связь N—O частично носит ионный характер, вследствие чего он сильно поляризован и имеет эффективный ионный радиус, меньший, чем геометрический. Большой поляризуемостью NO_3^- объясняется его аномальное поведение. Поляризуемость анионов увеличивается в ряду



Весьма прочные комплексы цирконий и гафний образуют с ионами SO_4^{2-} , HSO_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и анионами оксикислот. Анионы по их способности координироваться с атомами Zr и Hf должны быть расположены так:



Возможность образования тех или иных комплексов увеличивается с повышением концентрации лиганда в растворе. И Zr и Hf входят в состав катионных и анионных комплексов.

В водных растворах кислот, анионы которых проявляют слабую склонность к комплексообразованию (например, соляной), доминирует гидролиз. Поэтому чисто анионные комплексы образуются преимущественно в безводной среде и расплавах, в водных же растворах, в зависимости от условий, анионные комплексы либо не образуются, либо во внутреннюю сферу комплекса входят одновременно группы

ОН⁻ и соответствующие анионы. Zr и Hf образуют комплексные соединения одинакового типа, но комплексы циркония более устойчивы, чем гафния. Исключение составляют роданидные комплексы. В табл. 78 даны для сопоставления константы образования и константы устойчивости комплексных ионов циркония и гафния [12, 15, 61, 71].

Таблица 78

Константы образования и константы устойчивости комплексных ионов Zr и Hf

Комплексный ион	Реакции комплексообразования	Ионная сила μ	Константа образования K	Константа устойчивости β
ZrNO ₃ ³⁺	Zr ⁴⁺ + HNO ₃ ⇌ ZrNO ₃ ³⁺ + H ⁺	4,0	—	0,88
HfNO ₃ ³⁺	Hf ⁴⁺ + HNO ₃ ⇌ HfNO ₃ ³⁺ + H ⁺	4,0	—	0,60
ZrSO ₄ ²⁺	Zr ⁴⁺ + HSO ₄ ⁻ ⇌ ZrSO ₄ ²⁺ + H ⁺	2,33	466	5,6 · 10 ³
HfSO ₄ ²⁺	Hf ⁴⁺ + HSO ₄ ⁻ ⇌ HfSO ₄ ²⁺ + H ⁺	2,33	130	1,6 · 10 ³
ZrC ₂ O ₄ ²⁺	Zr ⁴⁺ + H ₂ C ₂ O ₄ ⇌ ZrC ₂ O ₄ ²⁺ + 2H ⁺	2,0	3,16 · 10 ⁵	—
HfC ₂ O ₄ ²⁺	Hf ⁴⁺ + H ₂ C ₂ O ₄ ⇌ HfC ₂ O ₄ ²⁺ + 2H ⁺	2,0	1,48 · 10 ⁵	—
ZrF ³⁺	Zr ⁴⁺ + HF ⇌ ZrF ³⁺ + H ⁺	2,0	6,3 · 10 ⁵	1,2 · 10 ⁹
HfF ³⁺	Hf ⁴⁺ + HF ⇌ HfF ³⁺ + H ⁺	4,0	3,3 · 10 ⁵	6,1 · 10 ³
ZrF ₆ ²⁻	ZrF ₆ ⁻ + HF ⇌ ZrF ₆ ²⁻ + H ⁺	0,5	7,2	1,0 · 10 ⁴
HfF ₆ ²⁻	HfF ₆ ⁻ + HF ⇌ HfF ₆ ²⁻ + H ⁺	4,0	3 ± 2	5,6 · 10 ³
Zr(OH) ³⁺	Zr ⁴⁺ + OH ⁻ ⇌ Zr(OH) ³⁺	1,0	2,10 · 10 ¹⁴	
Hf(OH) ³⁺	Hf ⁴⁺ + OH ⁻ ⇌ Hf(OH) ³⁺	1,0	1,33 · 10 ¹⁴	

ТЕХНОЛОГИЯ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Важнейшие области применения циркония и его соединений. Использование циркония и его соединений в промышленности началось в тридцатых годах. Области их применения непрерывно расширяются. Большая часть циркония потребляется в виде концентрата и других соединений (до 90%); производство металла и сплавов расширяется медленнее. Так, в США промышленное потребление цирконового концентрата составляет (%):

	1956—1959 гг.	1967 г.
Огнеупоры	28	21
Литейное производство	33	45
Керамика, эмали, глазури, стекло, абразивы	22	19
Металлы и сплавы	12	12
Прочие	5	3

Ц и р к о н. Циркон, не содержащий железа («обезжелезненный»), применяют в производстве различных огнеупоров для футеровки стекловаренных и металлургических печей. Цирконовые краски на литейных формах уменьшают пригар металла, повышают чистоту отливок, что позволяет уменьшить допуски и повысить производительность труда. «Обезжелезненный» циркон широко применяют в производстве строительной керамики, эмалей и глазури для сантехнических изделий и посуды [13, 14, 72, 73].

Д в у о к и с ь ц и р к о н и я. Важнейшая область применения ZrO_2 — производство высококачественных огнеупоров-бакоров. Бакоры — лучший футеровочный материал в стекловаренных печах и печах для плавки алюминия, так как они слабо взаимодействуют с расплавами. Их применение позволяет увеличить длительность кампании печей в 3—4 раза по сравнению с печами, футерованными шамотом или диасом, и интенсифицировать плавку за счет повышения температуры. Огнеупоры на основе стабилизированной двуокиси применяют в металлургической промышленности для желобов, стаканов при непрерывной разливке стали, тигелей для плавки редких металлов и т. д. ZrO_2 используют в защитных металлокерамических покрытиях (керметах), которые обладают высокой твердостью и устойчивостью ко многим химическим реагентам, выдерживают кратковременное нагревание до 2750° . Двуокись, пропитанная фенольной смолой, выдерживает нагревание до 2200° и может быть использована для теплоизоляции космических кораблей. Стабилизированная окисью кальция применяется в магнетогидродинамических генераторах, в качестве твердого электролита в топливных элементах и в приборах по определению содержания кислорода в расплавленных металлах.

Двуокись — глушитель эмалей, придает им белый цвет и непрозрачность. Эмали с 4% ZrO_2 высокостойки против действия растворов и щелочей при повышенной температуре. Используется в производстве высококачественных оптических, термостойких, химически стойких стекол и хрусталя. Применяется в производстве радиокерамики. Тонкодисперсная (до 0,3 мк) используется для полировки оптических стекол и подложек в производстве эпитаксиальных полупроводниковых слоев [72, 73].

Д и б о р и д ц и р к о н и я. ZrB_2 — важный компонент керамических материалов и керметов, которым он придает стойкость против действия агрессивных сред (кислот, фторидов, расплавленных металлов), термостойкость, стойкость против окисления при высоких температурах (1100 — 1200°), сохраняя при этом механическую прочность. Например, исключительно стоек против окисления материал, состоящий из графита, 43% ZrB_2 и 13% SiC. Токарные резцы из кермета, содержащего TaN и 40% ZrB_2 , в 10 раз более стойки, чем керамические резцы на основе Al_2O_3 [72, 73].

Р а з л и ч н ы е с о е д и н е н и я ц и р к о н и я. Цирконат свинца в виде твердого раствора с титанатом свинца используется в качестве материала для пьезокерамики. Карбид и нитрид циркония применяют для изготовления твердых сплавов. $ZrCl_4$ предложено использовать в качестве компонента катализатора для полимеризации

олефинов. Оксихлорид и оксинитрат циркония идут на приготовление катализаторов в производстве бутадиена из спирта и др. Двойные основные сульфаты циркония успешно применяются в качестве дубителей кож. Фтороцирконат калия используют в производстве лигатур некоторых цветных металлов. Гидроокись циркония, двуокись и фосфат циркония — эффективные ионообменники [24, 32, 63, 73].

Л и г а т у р ы. В черной металлургии цирконий применяют как раскислитель и деазотизатор сталей. По эффективности действия он превосходит Mn, Si, Ti. В сталь его вводят в виде ферроциркония (40% Zr, 10% Si, 8—10% Al), ферросиликоциркония (20—50% Zr, 20—50% Si) и в виде других сплавов. Легирование сталей цирконием (0,8—0,25%) улучшает их механические свойства и обрабатываемость. Добавка циркония к алюминиевым и магниевым сплавам (до 0,8%) повышает их механическую прочность и ковкость. Цирконий делает более прочными жаростойкими медные сплавы при незначительном уменьшении электропроводности. Электропроводность сплава меди с 0,9% Cd и 0,35% Zr 78% от электропроводности чистой меди; он применяется в электродах контактной сварки.

М е т а л л и ч е с к и й ц и р к о н и й и с п л а в ы. Металлический цирконий, не содержащий гафния, и его сплавы применяются преимущественно в атомной энергетике для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), теплообменников и других конструкций ядерных реакторов, которые не должны поглощать нейтроны и обладать высокой стойкостью против действия ядерных излучений при повышенной температуре.

Из-за высокой стоимости потребление циркония в других областях невелико. В химическом машиностроении он идет на изготовление реакторов, насосов, арматуры и т. д. для работы в средах, содержащих соляную кислоту, ее пары и хлор, и в щелочных средах при повышенной температуре (например, при синтезе мочевины). Цирконием заменяют изделия из благородных металлов, например фильер в производстве искусственного шелка. Небольшое количество циркония используется в вакуумной технике и электронике. Цирконий — превосходный геттер, поэтому изготовленные из него вводы, держатели, экраны и другие детали повышают надежность электронных ламп. Его применяют в хирургии для штифтов, зажимов, пластинок, скрепок и т. д.; в них он конкурирует с танталом.

Разработаны сверхпроводящие сплавы с цирконием, используемые для магнитов с высоким напряжением магнитного поля в магнитогидродинамических генераторах и термоядерных установках. Сверхпроводящий сплав 75% Nb и 25% Zr при 4,2°K выдерживает нагрузку до 100 000 А/см². Порошкообразный цирконий в смеси с окислителями (Ba(NO₃)₂, KClO₄) применяют как бездымное средство в сигнальных огнях в пиротехнике и в запалах взамен гремучей ртути и азидов свинца [13, 14, 72, 73].

Применение гафния и его соединений. Из-за малой доступности гафний долгое время не находил практического применения. В настоящее время имеются самостоятельные области применения Hf, но из-за очень высокой стоимости используют его весьма ограниченно. Наи-

более четко определилось использование металлического гафния в регулирующих стержнях ядерных реакторов и в экранах — для защиты от нейтронного излучения. В электронной технике из него готовят катоды, геттеры, контакты, пленочные конденсаторы и т. д.

Перспективно применение Hf и его соединений в жаропрочных сплавах для самолетостроения и ракетной техники. Сплавы титана, легированные гафнием (до нескольких процентов), выдерживают нагревание до 980° . Сплавы тантала с гафнием устойчивы против окисления до 1650° . Сплавы Nb и Ta с Hf (2—10%) и W (8—10%) хорошо обрабатываются, коррозионно стойки, высокопрочны выше 2000° и вблизи абсолютного нуля. Уникальные свойства имеют жаропрочные материалы на основе карбида и нитрида гафния. Твердый раствор карбидов Hf и Ta, плавящийся выше 4000° , — самый тугоплавкий керамический материал. Из него готовят тигли для выплавки тугоплавких металлов и детали реактивных двигателей [15, 16, 72, 73].

Минералы, руды и месторождения циркония. Обогащение циркониевых руд. В земной коре содержится 0,02 вес. % Zr. Он более распространен, чем Ni, Cu, Pb, Zn и некоторые другие металлы. В природе встречается главным образом в виде минералов циркона и бадделеита. Всего же известно до 20 циркониевых минералов. Он входит в количестве до нескольких процентов в состав ряда минералов, большей частью содержащих редкоземельные элементы. Ассоциация циркония с ними объясняется близостью атомных радиусов. Zr изоморфно замещает Ti, Th, Fe (II). Для него характерна большая рассеянность: содержится в подавляющем большинстве горных пород, причем в некоторых из них (щелочных сиенитах) в количестве, превышающем в несколько сот раз величину кларка.

Содержание гафния в земной коре невелико: $3,2 \cdot 10^{-4}$ вес.%. Он не образует самостоятельных минералов, а присутствует в виде изоморфной примеси во всех минералах, содержащих цирконий. Соотношение кларков Zr и Hf приблизительно 100 : 2. В большинстве минералов выдерживается примерно такое же соотношение [39, 74].

М и н е р а л ы. Из циркониевых минералов промышленное значение имеют циркон и бадделеит. К потенциально промышленным минералам может быть отнесен эвдиалит.

Циркон $ZrSiO_4$. Теоретический состав минерала: 67,1% ZrO_2 , 32,9% SiO_2 . Всегда содержит Hf и другие примеси: Fe_2O_3 (до 0,35%), P_2O_5 (преимущественно иттриевой подгруппы, до 0,8%), Sc_2O_3 (до 0,08%), Th, U, Ca, Al, Ta, Nb. В природном цирконе содержится 61—66,8% $Zr(Hf)O_2$. Разновидности (малакон, циртолит, альбит, наэлит) отличаются от циркона значительным содержанием примесей, изоморфно замещающих цирконий и кремний, а также меньшей плотностью и меньшей стойкостью. Циркон встречается в изверженных магматических породах — гранитах и нефелиновых сиенитах в виде мелких кристаллов; крупные кристаллы образуются в их пегматитах. Спутники циркона: апатит, пироклор, титанит, корунд, бадделеит и др. При выветривании горных пород циркон благодаря химической стойкости освобождается от спутников. Устойчивость против истирания и большая плотность способствуют концентрации его в прибрежных

песках рек и морей вместе с ильменитом, рутилом, монацитом и др. (см. табл. 61).

Бадделейт ZrO_2 . Это природная кристаллическая двуокись циркония. Встречается в нефелиновых сиенитах. Чистые кристаллы очень редки. Обычно находится в виде мелкозернистых сростаний с цирконом. В аллювиальных отложениях Бразилии встречается скрытокристаллический волокнистый бадделейт в виде округлой гальки размером до 70 мм и носящий название «циркон-фавас» (от португальского fавас — бобы). Циркон-фавасы предпочтительно образуются при разрушении циркона и других циркониевых минералов.

Эвдиалит $(Na, Ca, Fe)_6 Zr [Si_3O_9]_2(OH, Cl)$ (от греческих *эв* — хорошо, *диалитос* — разлагаемый; легко разлагается кислотами). Состав очень сложен. Содержит до 15% ZrO_2 , до 2,9% $(Y, La, Ce)_2O_3$ и большое число изоморфных примесей. Из-за химической нестойкости при различных геохимических процессах сравнительно легко изменяется. Продуктами его разрушения могут быть циркон и бадделейт.

Большинство циркониевых минералов связано с щелочными породами, главным образом нефелиновыми сиенитами. Лишь циркон встречается во всех типах пород. В минералах, генетически связанных с нефелиновыми сиенитами, обычно гафния меньше, чем в минералах, связанных с гранитами. В эвдиалите 0,13—0,70% HfO_2 , в бадделейте 0,8—1,8%. В цирконе, большей частью связанном с гранитами, 0,5—4,5% HfO_2 , а в метаморфизированных разновидностях циркона — малаконе — до 7%, наэгите до 7%, альвите до 15%, циртолите до 24—31%*. Преобладает гафний над цирконием только в тортвейтите $(Sc, Y)_2 [Si_2O_7]$, содержащем 2—8% ZrO_2 ; отношение $[ZrO_2] : [HfO_2]$ в нем 0,6—4 [12, 37, 38].

Месторождения, добыча и обогащение руд. Разведанные запасы циркона и бадделейта в месторождениях капиталистических стран составляют 25—27 млн. т при соотношении между цирконом и бадделейтом примерно 20 : 1. Поэтому циркон — основной промышленный минерал.

Известны месторождения циркона коренные и россыпные. Добывать его в коренных месторождениях и обогащать сложнее, чем из россыпей. Добывают циркон исключительно из россыпных месторождений попутно с титановыми минералами. Богатые россыпные месторождения циркона есть в Австралии, Индии, Бразилии, США, Шри Ланке. Шлихи (промытые пески) австралийских россыпей содержат до 30—40% циркона, индийских — 4—5%, бразильских — 18%, флоридских (США) — 14%, цейлонских — 8%. Россыпи в Центральной и Южной Африке часто содержат метаморфизированный циркон с высоким соотношением $HfO_2 : ZrO_2$, а также минералы — колумбит и касситерит. Месторождения циркона, коренные и россыпные, найдены в Румынии, Польше, ГДР, КНР и СССР (Хибины, Ждановский массив, Вишневые горы, Самотканское месторождение).

При обогащении рудоносных песков после удаления магнетита, ильменита и монацита остается немагнитная фракция, состоящая из

* Содержание HfO_2 дано в процентах от ZrO_2 .

циркона и рутила. Циркон и рутил разделяют методами электростатической сепарации и флотации (см. табл. 61). Концентраты, получаемые таким способом, содержат более 90% циркона, а высококачественные — до 99%. Допустимое содержание примесей в них зависит от назначения концентрата; в цирконе для эмалей должно быть < 0,1% Fe и < 1% титана, в цирконе для ферросплавов — не более 0,05—0,08% P₂O₅. По мировым стандартам рядовой концентрат должен содержать 55—60% ZrO₂, высококачественный — не менее 65%. В СССР технические нормы предусматривают содержание не менее 60% ZrO₂ в концентрате 1-го сорта (табл. 79).

Таблица 79

Примерный состав цирконовых концентратов, %

Концентрат	Zr(Hf)O ₂	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	Al ₂ O ₃	Ca(Mg)O
Траванкорский	66,46	32,45	0,15	0,29	0,08	0,99	Следы
Австралийский	65,89	32,91	0,24	0,37	0,09	1,20	0,07
Флоридский	66,54	33,02	0,07	0,03	—	0,16	0,07

Бадделит добывают в Бразилии, ЮАР и Шри Ланке из коренных и аллювиальных месторождений. Добывают его преимущественно примитивными способами с использованием ручной рудоразборки и отмучивания в желобах. Бразильские концентраты коренных месторождений (цирkit, бразилит, калдазит) содержат 70—80% ZrO₂, а лучшие сорта из аллювиальных месторождений (циркон-фавас) — до 92% [12, 34, 41, 72—75].

Некоторые сведения из экономики. Начало добычи циркониевых концентратов относится к первым годам XX в. (Бразилия). В этот период добыча носила случайный характер, объем ее не превышал нескольких десятков тонн в год. С 1923 г. начинается разработка россыпей Траванкорского побережья (Индия), а с 1935 г. центр добычи циркона перемещается в Австралию. В настоящее время она производит до 80% цирконовых концентратов, США — 15%, на долю остальных капиталистических стран приходится около 5%. Объем добычи бадделита невелик — не более 10% от общего производства циркониевых концентратов. Добыча циркониевых концентратов в капиталистических странах растет особенно быстро в послевоенные годы (1945 г. — 16,9 тыс. т, 1971 г. — по недостаточно точным данным — 508 тыс. т). Быстрому росту производства способствовали увеличение спроса в связи с расширением областей применения, а также рост добычи титановых минералов, попутно с которыми добывается циркон. В настоящее время наблюдается замедление темпов роста добычи, а возможно, даже ее сокращение в связи с расширением производства «синтетического» рутила. Цены на цирконовый концентрат на мировом рынке несколько снижались до середины 60-х годов. В настоящее время имеется тенденция к их повышению. В 1970 г. цена 1 т цирконового концентрата (65—66% ZrO₂) колебалась от 52 до 67,4 долларов.

Доля циркониевых концентратов, используемых для производства различных соединений и самого металла, сравнительно невелика (по всей вероятности, не более 20—25%). Основная часть циркона используется либо непосредственно, либо после «обезжелезнения».

Начало промышленного производства металлического циркония относится к 1949 г., когда в США было получено 2 т металла. В 1970 г. произведено 1590 т его. Производство в других странах (Франция, Англия, Япония) намного меньше. Металлический цирконий производится с содержанием гафния 0,02% для нужд атомной промышленности. И только в последние 2—3 года США начали выпускать технический цирконий, не очищая от гафния, для химического машиностроения. Такой цирконий дешевле на 25%.

Производить металлический гафний начали позже. Известно, что в 1952 г. в США было получено 1,4 т его. В 1968—1970 гг. мировое производство металлического гафния было ~40 т ежегодно, из них 27 т в США.

Цены на продукцию, получаемую при переработке циркониевых концентратов, по сравнению с ценами на них очень высоки, что отражает сложность технологии производства. Представление об экономике некоторых переделов дают следующие ориентировочные данные (США, 1971) [72, 76]:

Циркониевый продукт	Цена 1 кг содержания циркония (гафния) в долларах
Циркон (концентрат)	0,19
Двуокись циркония:	
техническая	1,40—1,70
х. ч.	2,40—3,30
стабилизированная	3,16
реакторная	26,6 (?)
Сульфат циркония	1,48
Металлический цирконий (губка):	
технический (с гафнием)	7,7
реакторный	10,5—11,0
слитки (реакторный)	13,8—17,6
прокат	22,0—30,8
порошок	22,0
Гафний:	
губка	165
прокат	264—290

Обезжелезнение цирконовых концентратов. Примеси, особенно железо, ухудшают огнеупорные свойства циркона и придают ему окраску от светло-желтой до темно-коричневой, препятствуют использованию в производстве огнеупоров и в качестве глушителя белых эмалей. Подавляющая часть примесей в цирконовом концентрате входит в состав свободных минералов-примесей: алюминий почти полностью находится в минералах дистене и ставролите — на 95% в рутиле, ильмените, лейкоксене; железо — на 70—75% в рутиле, ильмените, лейкоксене, ставролите и меньшая часть — в виде микровключений железосодержащих минералов или изоморфной примеси в зернах циркона.

Состояние примесей в цирконе таково, что их можно удалять различными способами. Химические методы позволяют удалить большую часть примесей, не затрагивая структуры самого циркона. Для этого предложено обрабатывать циркон кислотами, кислыми солями, селективно хлорировать с помощью NaCl , NH_4Cl и карналлита $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или хлором при низкой температуре. Эффективна обработка измельченного до -100 меш циркона равным количеством концентрированной H_2SO_4 при $250-300^\circ$. Сульфаты железа и других примесей отмывают водой. В «обезжелезненном» цирконе содержание Fe_2O_3 снижается до $0,05-0,13\%$. Аналогичный эффект дает нагревание циркона при $600-650^\circ$ с NaHSO_4 .

Поскольку большая часть железа находится в виде обособленных минералов, постольку возможно механическое их удаление. Концентрат подвергают восстановительному обжигу при $900-1000^\circ$, в результате обжига повышается магнитная восприимчивость железосодержащих минералов (см. табл. 61), часть окислов железа восстанавливается до металла. Затем концентрат подвергают магнитной сепарации. Так как железо входит в основном в минералы, содержащие титан, то при этом удаляется и он. В очищенном концентрате содержание TiO_2 уменьшается до $0,04-0,07\%$, а Fe_2O_3 — до $0,04-0,06\%$ [12, 59, 77—78].

Технология соединений циркония. Промышленные способы разложения циркона основаны на сплавлении его со щелочами или содой, спекании с содой, известью, известняком или мелом, кислыми фторидами или комплексными фторосиликатами щелочных металлов. Наибольшее распространение получили методы сплавления с едким натром, спекания с мелом и гексафторосиликатом калия. Способы разложения циркона сплавлением со щелочами, спеканием с карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов могут быть объединены в одну группу вследствие сходства механизма реакций, протекающих при вскрытии, сходства образующихся продуктов и общности способов выделения циркония из растворов. Широкое распространение получило хлорирование, обладающее рядом преимуществ по сравнению с перечисленными выше способами.

Багделит в зависимости от сорта используется либо непосредственно, либо после химического обогащения в производстве огнеупоров, керамики и т. д. Применяется и хлорирование его [12, 13, 15, 79].

Сплавление и спекание циркона со щелочами и карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов. Твердофазные реакции и. Твердофазными называются реакции, если в них участвует хотя бы одна твердая фаза. Если один из компонентов реакции находится в расплавленном состоянии (чаще это вскрывающий реагент), то процесс называют сплавлением. Спекание осуществляется нагреванием смесей взаимодействующих твердых кристаллических веществ ниже температуры их плавления, хотя, строго говоря, термин «спекание» относится к явлениям, происходящим при нагревании порошков (однокомпонентных или многокомпонентных) и связанным со свариванием отдельных зерен, уменьшением пористости и т. д.

Твердофазные реакции существенно отличаются от химических реакций в жидкой и газовой фазах. Взаимодействие, протекающее на

поверхности раздела фаз, зависит от пространственного расположения масс реагирующих компонентов, их свойств и связано с возникновением новых фаз. Для реакции необходима массопередача — частицы реагирующих веществ должны перемещаться в зоне взаимодействия через разделяющие среды (внешняя диффузия), по поверхности зерен (поверхностная диффузия) и внутри зерен (внутренняя диффузия). Реакция имеет большое число стадий, каждая из которых может быть лимитирующей. Вследствие сложности механизма для твердофазных реакций нельзя указать общих кинетических законов. Тем не менее можно

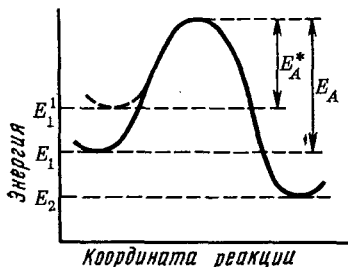


Рис. 92. Энергия активации твердофазных реакций: E_1 — начальное состояние; E_2 — конечное состояние; E_A — энергия активации; E_1' — начальное активированное состояние; E_A^* — энергия активации для активированного состояния

высказать некоторые соображения относительно факторов, влияющих на реакционную способность твердых веществ и скорость реакции. Необходимое условие для твердофазных реакций — подвижность элементов кристаллической решетки и возможность диффузии, которая увеличивается в кристаллах с нарушенной структурой. В них разрываются связи между атомами и понижается энергия активации отрыва частицы от ее окружения. Поэтому, проводя твердофазные реакции, стараются возможно сильнее нарушить структуру кристаллов, перевести их в активированное состояние. Один из способов активирования — механическая обработка, т. е. измельчение, благодаря которому сильно увеличивается поверхность (поверхность — дефект кристалла, потому что

на ней обрывается правильное расположение атомов в кристаллической решетке), растет плотность линейных дефектов (дислокаций) и концентрация точечных дефектов (вакансий).

При активировании механическая энергия «накапливается» в кристалле, и активированное состояние характеризуется избыточной энтропией и свободной энергией (от 1 до 10 ккал/моль) по сравнению с идеальным кристаллом. Следствием того, что твердые вещества в активированном состоянии обладают большей свободной энергией (значения ΔG для них более положительные), является уменьшение энергии активации реакции и увеличение вероятности ее протекания (рис. 92):

$$\omega \approx e^{-E_A/RT} \quad (84)$$

где ω — вероятность реакции; E_A — энергия активации.

Становится возможным протекание реакций с положительным ΔG° , т. е. реакций, которые по закону термодинамики не должны протекать самопроизвольно. С другой стороны, большой размер зерен, высокая энергия активации, значительное диффузионное сопротивление могут сделать термодинамически вероятную реакцию практически невозможной.

Повышение реакционной способности и скорости реакции наблюдается также при полиморфных превращениях благодаря временной нестабильности кристаллической решетки и в области температур распада (разложения) одного из компонентов реакции (эффект Хедвалла). Например, скорость твердофазной реакции с участием CaCO_3 при температуре его разложения больше, чем с CaO при той же температуре.

Все сказанное в равной степени относится к гетерогенным реакциям между двумя твердыми фазами и реакциям твердой фазы с жидкой или газообразной фазами.

Измельчение материала изменяет не только полную поверхность, но и площадь непосредственного контакта между зернами реагирующих компонентов. Это особенно важно, когда в реакции не участвует жидкая или газообразная фазы, а химическое взаимодействие осуществляется только в месте контакта. Для реальных зерен ($1 - 1 \cdot 10^{-3}$ см) общая поверхность $6 - 6 \cdot 10^3$ см², а поверхность непосредственного контакта в среднем меньше в 10^4 раза. Расстояние между зернами в 1,2—1,5 раза превышает их размеры, т. е. в $10^5 - 10^7$ раз больше межатомных расстояний в кристалле. Измельчение не только увеличивает поверхность контакта, но и позволяет сблизить массы реагирующих компонентов: оба эти фактора увеличивают скорость реакции. Поверхность контакта между зернами увеличивается при брикетировании и гранулировании смеси твердых компонентов (шихты) вследствие уменьшения расстояния между ними и их деформации.

Продукты твердофазных реакций бывают различного агрегатного состояния: если продукт твердый, то он покрывает зерна одного из компонентов. Обычно это зерна компонента термодинамически более устойчивого, имеющего меньшее давление пара. Таким образом, поверхность зерен каждого реагента обнажена и доступна действию другого реагента только в первый момент реакции. Образующийся слой продукта реакции обладает определенным диффузионным сопротивлением и препятствует проникновению второго компонента в зону реакции. Диффузионное торможение реакции этим слоем зависит от его свойств. Если продукт реакции имеет меньший мольный объем, чем непрореагировавший реагент, зерна которого он покрывает, то слой образуется рыхлый, пористый и не оказывает существенного сопротивления диффузии. Если объем продукта реакции больше объема реагента, то слой образуется плотный, диффузия затрудняется, и скорость реакции падает. Если разница между мольными объемами реагента и продукта более 15%, то продукт может отслоиться и образоваться пористость.

Большую роль в реакциях между твердыми веществами играет присутствие газовой фазы или микроколичества жидкой фазы. В этом случае площадь реакционной поверхности становится равной или близкой к поверхности одного из реагентов, и скорость реакции увеличивается в тысячи раз. Газовая фаза образуется при испарении одного из компонентов, жидкая фаза — при добавлении к шихте легкоплавких веществ или веществ, образующих легкоплавкие смеси с одним из компонентов шихты. Эти вещества, добавляемые в небольшом количестве (до ~5% от массы шихты), называются плавнями. Действие

плавня основано на переводе в жидкую фазу одного из реагентов (рис. 93). Температурный интервал эффективного действия плавня ограничен, с одной стороны, температурой его плавления или смеси с каким-либо компонентом шихты, с другой — температурой оплавления самой шихты. Следует иметь в виду, что температура оплавления тонко измельченных твердых веществ за счет избыточной свободной энергии может быть значительно ниже температуры плавления соответствующего кристаллического вещества. На один и тот же процесс

различные плавни действуют неодинаково [80—82].

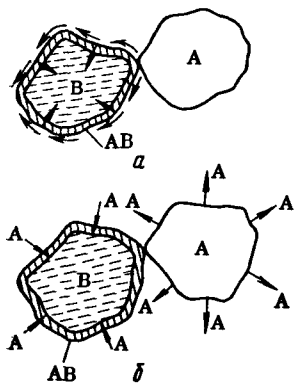
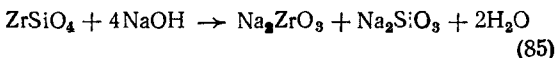


Рис. 93. Схема перемещения частиц компонентов твердофазной реакции:

а — через участки непосредственного контакта; б — путем внешней диффузии (при участии жидкой или газовой фазы).

Сплавление с едким натром. При сплавлении циркона с NaOH в зависимости от соотношения компонентов образуются различные соединения (см. рис. 89). В промышленности при сплавлении на 1 вес. ч. циркона берут 1,0—1,5 вес. ч. NaOH. При этих условиях основной является реакция (85), цирконосиликаты и сложные силикаты образуются в незначительном количестве; возможно также образование ортосиликата Na_4SiO_4 :



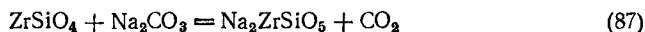
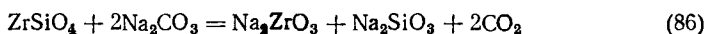
Это соотношение реагентов соответствует избытку NaOH 115—170% от теоретически необходимого для реакции (85). При сплавлении примеси также реагируют с NaOH, образуя титанат Na_2TiO_3 , феррит NaFeO_2 и алюминат NaAlO_2 натрия.

Тонкоизмельченный цирконовый концентрат постепенно добавляют к расплавленному едкому натру (332°). Такой порядок загрузки необходим для предотвращения выбросов из-за выделения паров воды во время реакции. По мере добавления циркона температуру повышают до $580\text{—}650^\circ$. При этом полностью удаляются пары воды, и плав превращается в ноздреватый шлак. Длительность процесса 1—2 ч, разложение минерала 90—97,5%. Сплавляют в чугунных или стальных котлах, снабженных крышками и вытяжной вентиляцией для защиты производственных помещений от брызг едкого натра и от щелочного тумана, действующего на кожные покровы и дыхательные пути человека.

Предложено также вскрывать циркон, обрабатывая раствором NaOH с концентрацией выше 60% и при температуре $280\text{—}300^\circ$ в автоклаве. При автоклавном вскрытии образуется цирконосиликат $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$, растворяющийся в кислотах [13—15].

Спекание с содой. Взаимодействие циркона с кальцинированной содой протекает медленнее и при более высокой температуре (т. пл. Na_2CO_3 856°). Вскрывать циркон можно, сплавления с содой или, что удобнее с технологической стороны, спекая. Процесс начи-

нают ниже температуры плавления соды. Температура, необходимая для завершения реакций (900—1100°), достигается в конце процесса без оплавления шихты, так как продукты реакции имеют более высокую температуру плавления, чем сода. Состав продуктов реакции зависит в основном от мольного соотношения циркона и соды:



Реакции (86) и (87) могут протекать одновременно. При мольном соотношении $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{ZrSiO}_4$, равном 2 (весовое соотношение 1,26), в спеке преимущественно находится Na_2ZrO_3 ; при соотношении 1,2 (весовое 0,76) — $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$. Так как температура спекания достаточно высокая, определенное развитие приобретают побочные реакции, в частности реакции, приводящие к образованию ZrO_2 . Разложение циркона мало зависит от количества соды и равно 95—97% [12, 13, 15].

В ы щ е л а ч и в а н и е с п е к а (п л а в а). Плав измельчают и выщелачивают водой, чтобы перевести в раствор Na_2SiO_3 и избыток NaOH . Однако полностью отделить кремниевую кислоту не удастся, так как Na_2SiO_3 не гидролизуеться только в растворах с концентрацией NaOH выше 14 н. В раствор переходит также большая часть NaAlO_2 . В осадке остаются цирконат натрия, цирконосиликаты, примеси $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, немного $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, образующейся при гидролизе Na_2ZrO_3 .

Остаток после водного выщелачивания обрабатывают кислотами, в раствор переходит цирконий и примеси — железо, титан, алюминий и др. Кремниевая кислота в зависимости от концентрации кислоты, ее природы и температуры выделяется в виде плотного порошка либо образует гели и золи. Золи кремниевой кислоты обладают максимальной устойчивостью в интервале концентраций кислот 0,0005—0,5 н. Наибольшая же скорость коагуляции наблюдается при pH 5—6 либо при концентрации кислот выше 2—3 н. Более сильным коагулирующим действием обладает серная кислота. Отделить кремниевую кислоту — сложная технологическая задача, коагуляция ее может продолжаться сутками. Для ее ускорения растворы нагревают и вводят в них столярный клей или другие коагулянты. Содовый спек, состоящий в основном из $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$, выщелачивается сразу кислотой. В этом случае количество $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ значительно больше, так как предварительно ее не отделяют. Кремниевая кислота адсорбирует довольно много циркония, что вызывает его потери.

Для разложения спека используют соляную кислоту (18%) или серную. Применение H_2SO_4 имеет некоторые преимущества: она дешевле, кремниевая кислота отделяется проще. Однако с ее применением связаны дополнительные трудности при последующей очистке циркония от примесей [13, 15, 59].

С п е к а н и е с и з в е с т ь ю . Взаимодействие циркона с CaO начинается при 1100°, но с достаточной скоростью реакция идет при 1400—1500°. Высокая температура спекания объясняется меньшей реакционной способностью CaO по сравнению с Na_2O (ΔG° образова-

ния CaO и Na₂O соответственно —145,9 и —88,3 ккал/моль). Химизм взаимодействия циркона с CaO довольно сложен и определяется равновесиями в системе ZrO₂ — SiO₂ — CaO, в которой существует 9 соединений, между которыми возможно до 40 реакций. Термодинамический анализ показал, что в широком интервале температур наиболее вероятны реакции (88, 89, 90) (табл. 80):

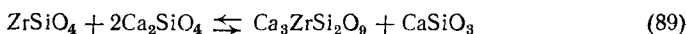
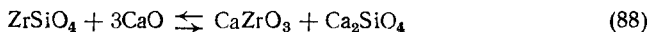


Таблица 80

Свободная энергия образования —Δ*G*⁰ силикатов и цирконатов (ккал/моль)

Соединение	298°К	1250°К	Соединение	298°К	1250°К
ZrSiO ₄	456,4	370,4	Ca ₃ Si ₂ O ₇	897,7	747,1
Ca ₂ SiO ₄	524,0	437,7	Ca ₃ ZrSi ₂ O ₉	1152	958,4
CaZrO ₃	401,0	338,1	ZrO ₂	248,5	205,5
CaSiO ₃	370,3	306,0	CaO	144,3	121,0

Фазовый состав и количественные соотношения между различными соединениями в продуктах спекания зависят от соотношения исходных компонентов, температуры и времени. С увеличением содержания CaO увеличивается вероятность образования силикатов большей основности, метацирконата CaZrO₃ и цирконосиликата Ca₃ZrSi₂O₉; с уменьшением содержания CaO и повышением температуры преимущественное развитие получают реакции образования метасиликата CaSiO₃ и ZrO₂.

В условиях реального процесса спекания большое значение приобретают кинетические факторы; как правило, равновесное состояние не достигается. Поэтому в спеке повышено содержание CaZrO₃ и Ca₂SiO₄, которые являются первично образующимися соединениями при взаимодействии циркона с окисью кальция независимо от их соотношения. Кинетику процесса, за исключением начальной стадии, определяет диффузия. В присутствии CaCl₂ существенно увеличиваются скорости реакций, в особенности тех, которые протекают с участием CaO или циркона. Действие CaCl₂ можно объяснить тем, что в его расплаве растворяется CaO, благодаря

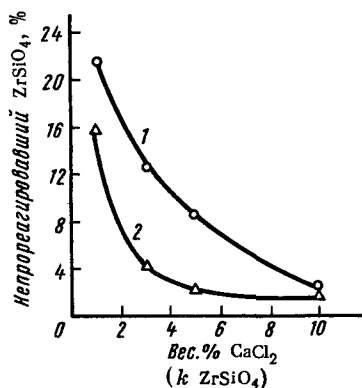


Рис. 94. Влияние добавок CaCl₂ на реакцию вскрытия циркона (мольное отношение CaO: ZrSiO₄ = 3, время спекания 1 ч):
1 — 1100°; 2 — 1200°

чему ускоряется перенос ее в зону реакции. (При 1000° растворимость CaO в CaCl_2 25%). С цирконом CaCl_2 взаимодействует также, по-видимому, химически, а, во-вторых, способствует образованию структурных дефектов. Действие CaCl_2 наиболее заметно при повышении его содержания в шихте до 5% от массы циркона (рис. 94). Наибольшее ускоряющее действие CaCl_2 соответствует температурному интервалу $1000\text{--}1300^\circ$, выше 1400° скорости реакций в присутствии CaCl_2 и его отсутствие почти одинаковы. По-видимому, это связано с увеличением скорости диффузии вообще и с увеличением роли газовой фазы.

В промышленности спекают с известняком или мелом при соотношении в шихте $\text{ZrSiO}_4 : \text{CaCO}_3 : \text{CaCl}_2$ 1 : 2 : (0,06—0,4), что соответствует избытку $\text{CaO} \sim 80\%$ в расчете на образование CaSiO_3 (20% в расчете на образование Ca_2SiO_4) и соответственно CaZrO_3 . При спекании концентрата, измельченного до —100 меш, длительности процесса 4—5 ч и 1100° вскрытие циркона 97—98% (рис. 95). Предложено также спекать циркон с целью получения ZrO_2 . Соотношение компонентов шихты при этом циркон: $\text{CaCO}_3 : \text{NaOH} : \text{CaCl}_2 = 1 : 0,42 : 0,1 : 0,3$.

Значительная часть ZrO_2 идет на производство бакоров (бадделейто-корундовых огнеупоров), основные компоненты которых ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 . Например, в состав бакора-33 входит 32—34% ZrO_2 , 49—51% Al_2O_3 , 13—14% SiO_2 . Для всех марок бакоров весовое соотношение $\text{ZrO}_2 : \text{SiO}_2$ больше, чем для циркона (2,06); оно равно 2,3 для бакора-33, 3,3 — для бакора-41. Поэтому, готовя шихту из Al_2O_3 и циркона, всегда надо добавлять ZrO_2 . Предложено получать продукт с необходимым соотношением $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, неполностью разлагая циркон при спекании с мелом в течение 15—20 мин. Вскрытие циркона спеканием с известняком или мелом имеет некоторые техно-экономические преимущества перед сплавлением с NaOH или спеканием с Na_2CO_3 . Используемые реагенты намного дешевле, процесс легче осуществить в крупных масштабах [12, 77, 83—85, 112, 113].

Разложение спека. Разлагают спек соляной или серной кислотой. При обработке соляной кислотой в раствор в первую очередь переходят CaCl_2 и избыточная CaO , затем разлагаются силикаты кальция и в последнюю очередь цирконат и цирконосиликат кальция. Пока в спеке остается свободная или связанная CaO , цирконий в раствор не переходит. Для облегчения отделения кремниевой кислоты выщелачивание проводят в две стадии. Сначала спек обрабатывают на холоду разбавленной (5%) соляной кислотой. Количество ее берется из расчета нейтрализации избыточной CaO и разложения силикатов кальция на $\sim 70\%$. После отстаивания и декантации раствора твердый остаток обрабатывают концентрированной (25—30%) кислотой при $70\text{--}80^\circ$ до полного его разложения. В раствор добавляют столярный клей; после охлаждения и отстаивания декантируют.

Концентрированной H_2SO_4 спек разлагают в одну стадию. Вследствие более сильного дегидратирующего действия H_2SO_4 кремниевая кислота выделяется в виде плотного осадка. Вместе с тем возникает проблема получения хорошо фильтрующихся осадков гипса. По окон-

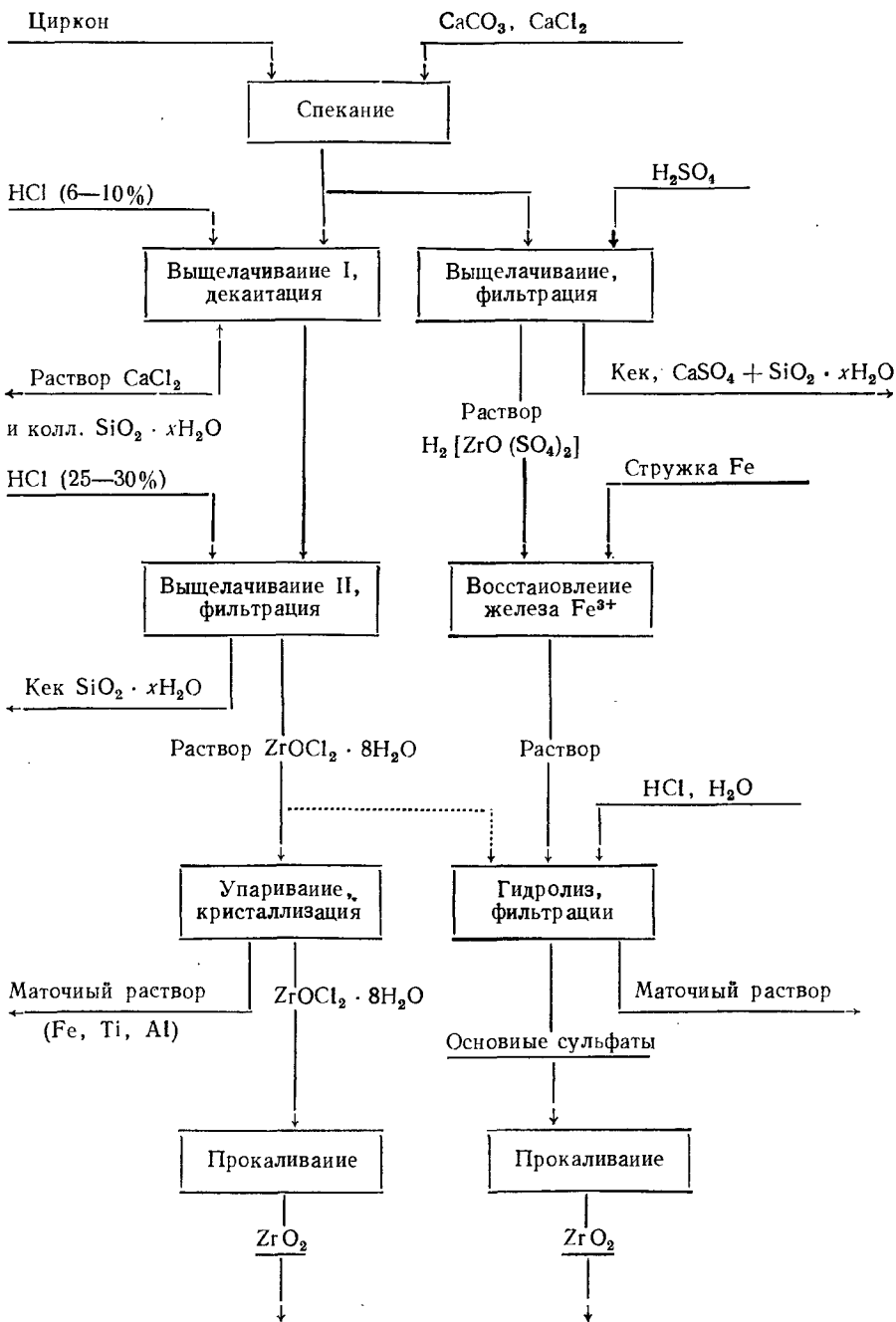


Рис. 95. Принципиальная схема переработки цирконового концентрата спеканием с CaCO_3 и CaCl_2

чании реакции сильно разогревшуюся реакционную массу разбавляют водой и отфильтровывают [15].

Выделение циркония из растворов. Растворы, полученные при выщелачивании плавов или спеков, содержат, кроме циркония, натрий или кальций, примеси — железо, титан, алюминий, кремний и др. Их отделяют несколькими методами, общее для которых — выделение циркония в осадок при соблюдении условий, препятствующих осаждению примесей: 1) кристаллизация оксихлорида, 2) осаждение основными сульфатами, 3) кристаллизация сульфата («цирконилсерной кислоты»), 4) кристаллизация комплексных фторидов.

Кристаллизация оксихлорида. Этот метод позволяет получать очень чистые соединения циркония. Но применять его можно только при выщелачивании спека соляной кислотой. Для выделения $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ солянокислый раствор с первоначальной концентрацией HCl 1,4—1,9 н. упаривают до насыщения и охлаждают до 20° . В результате выделяется до 95% Zr . Упаривая, нельзя достичь концентрации HCl 9 н., при которой растворимость циркония минимальна (6,3 г/л см, табл. 76), вследствие образования азеотропа (состав азеотропа в системе $HCl - H_2O$ 6 н. HCl). Упаривание поэтому сопровождается выделением хлористого водорода. Примеси — Ca , Na , Fe , Ti , Al — остаются в маточном растворе и лишь незначительно захватываются кристаллами. Отфильтрованные и промытые концентрированной соляной кислотой кристаллы оксихлорида содержат десятки доли процента примесей.

Технология кристаллизации оксихлорида проста. Однако из-за необходимости работать с горячими растворами, имеющими высокую концентрацию HCl , все операции проводят в керамической аппаратуре. Кроме того, выделение хлористого водорода при упаривании растворов требует специальных мер, обеспечивающих безопасность работы [13—15].

Осаждение основных сульфатов. Основные сульфаты осаждают путем гидролиза из сульфатных и из солянокислых растворов при $70-80^\circ$ и выше. Условия гидролиза подбирают так, чтобы образовались кристаллические хорошо фильтрующиеся осадки состава $[Zr_4(OH)_{12}(SO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ (что то же $4ZrO_2 \cdot 2SO_3 \cdot 10H_2O$) либо $4ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 15H_2O$. Проводя гидролиз солянокислых растворов, добавляют H_2SO_4 из расчета 0,4—0,74 моля на 1 моль ZrO_2 , а затем нейтрализуют или разбавляют до кислотности 8—15 г/л HCl . К сернокислым растворам добавляют немного соляной кислоты. С выделением осадков кислотность растворов увеличивается, поэтому начальную кислотность поддерживают, добавляя аммиак. Для предотвращения загрязнения осадка железом и титаном перед гидролизом их восстанавливают железным скрапом до $Fe(II)$ и $Ti(III)$. В осадок выделяется 97—98% Zr . Прокаливая основные сульфаты при 900° , получают ZrO_2 . Ее примерный состав: 97,5—98% ZrO_2 , 0,3—0,5% SiO_2 , 0,3—0,4% SO_3 , 0,05—0,15% Fe_2O_3 , 0,25—0,5% TiO_2 .

Технология извлечения циркония из растворов может завершаться выделением сульфатоцирконатов аммония или натрия. Для этой цели целесообразнее использовать сернокислые растворы. Сульфато-

цирконаты выделяют из растворов, содержащих 200 г/л ZrO_2 , 0,5—1 моль Na_2SO_4 на 1 г-атом Zr ; отношение суммарной концентрации ионов SO_4^{2-} к цирконии от 1,5 до 3,3. В зависимости от состава исходного раствора и условий кристаллизации (упаривание в интервале 80—112°) выделяются сульфатоцирконаты с соотношением $SO_4^{2-}:Zr$ от 1,5 до 2,5 [12, 13, 15, 86].

Кристаллизация сульфата циркония («цирконилсерной кислоты»). Метод заключается в следующем. Добавляют концентрированную H_2SO_4 к концентрированному раствору сульфата или оксихлорида циркония. Образуется плотный кристаллический осадок $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, в который выделяется до 95% Zr (см. рис. 90). Чтобы предотвратить выпадение железа, к раствору добавляют немного соляной кислоты. После вторичной перекристаллизации сульфата (извлечение ~70%) продукт содержит менее 0,001% Ca , Mg , Na , Si (каждого) и менее 0,0001% Fe , Cu . В промышленности метод применяется в ограниченных масштабах [12].

Кристаллизация комплексных фторидов. Для кристаллизации удобен K_2ZrF_6 вследствие большой разницы в растворимости при комнатной и повышенной температурах. Исходным материалом для получения K_2ZrF_6 служит техническая гидроокись циркония. Ее растворяют в плавиковой кислоте при 90—100°. После отделения фильтрованием CaF_2 и большей части фторидов железа и алюминия раствор нейтрализуют KOH или K_2CO_3 . При охлаждении из него выпадает кристаллический осадок K_2ZrF_6 , который получается также при добавлении KF к серноокислым растворам, полученным при выщелачивании спеков (извлечение до 90%). При кристаллизации K_2ZrF_6 отделяется большинство примесей; полная же очистка от железа и титана достигается только при повторной перекристаллизации (табл. 81). После двух перекристаллизаций содержание примесей в нем не превышает 0,01% [13—15, 29].

Таблица 81

Растворимость некоторых комплексных фторидов в воде

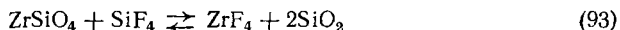
Соединение	Температура, °С	Растворимость, г/л	Соединение	Температура, °С	Растворимость, г/л
Na_2SiF_6	20	6,4	K_2TiF_6	22	12,0
K_2SiF_6	25	1,77	K_2ZrF_6	17	16,3
K_2AlF_5	25	2,23	$Na_5Zr_2F_{13}$	18	3,87
K_2FeF_5	25	4,1			

Спекание циркона с комплексными фторидами. Эффективным методом вскрытия циркона (как и других силикатных руд) является спекание с термически неустойчивыми комплексными фторидами щелочных металлов, железа и др. Достоинство этих фторирующих агентов: низкая стоимость и селективность действия — при реакции SiO_2 не затрагивается и фтор на нее не расходуется.

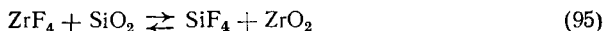
Промышленное применение имеет метод спекания цирконя с K_2SiF_6 . Последний получают как побочный продукт в производстве суперфосфата из апатитов.



Уравнение (91) — суммарное выражение процесса вскрытия. Более вероятно, что вскрытие связано с диссоциацией K_2SiF_6 и протекает по стадиям:



Этот механизм косвенно подтверждается тем, что взаимодействие наблюдается при $600\text{--}650^\circ$, когда становится заметной термическая диссоциация K_2SiF_6 ; при 1150° давление диссоциации 760 мм рт. ст. Фтороцирконат калия термически устойчивее K_2SiF_6 , иначе реакция (91) не была бы возможна. Кроме (92, 93, 94), между компонентами спека протекают и другие реакции, из которых наиболее важна следующая:



Константа ее не определена, качественные же наблюдения показывают, что при $600\text{--}700^\circ$ SiF_4 энергично взаимодействует с ZrO_2 . Однако при недостатке в зоне реакции SiF_4 равновесие сдвигается вправо. Образование ZrO_2 нежелательно, так как при последующем выщелачивании спека водой она остается в отвальном кеке. Ориентировочные константы для реакции (91) при 700 и 900° соответственно 50 и 5. Следовательно, для полноты вскрытия необходим избыток K_2SiF_6 . Спекание осложняется тем, что при 585° K_2ZrF_6 плавится инконгруэнтно, образуя по перитектической реакции более тугоплавкий и менее растворимый в воде K_3ZrF_7 . Цирконий теряется также вследствие улетучивания ZrF_4 , давление пара которого при $713,3^\circ$ равно 7,24 мм рт. ст. Циркононовый концентрат (—200 меш) шихтуют с K_2SiF_6 в отношении 1 : (1,5 ÷ 2,0) и KCl , служащим промотором. Спекают во вращающейся печи при $650\text{--}700^\circ$. При более высокой температуре спек оплавливается, увеличиваются потери SiF_4 . Вскрытие цирконя 97—98%. В K_2SiF_6 , идущем на спекание, нежелательна примесь Na_2SiF_6 , так как фтороцирконат натрия плохо растворим в воде. Спек измельчают и выщелачивают горячей водой (85°), подкисленной соляной кислотой. После фильтрования раствор охлаждают для кристаллизации K_2ZrF_6 . Извлечение циркония в конечный продукт 85—90% [13, 15, 29, 87—89].

Хлорирование цирконийсодержащих материалов. В технологии циркония метод хлорирования сначала применяли для получения $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ из двуокисей после разделения Zr и Hf с целью дальнейшей переработки их на металлы. В настоящее время хлорирование — основной способ разложения концентратов.

Хлорирование двуокиси циркония. Взаимодействие ZrO_2 с Cl_2 становится заметным выше 900° . Стандартная сво-

бодная энергия реакции (96) в широком интервале температур остается положительной (рис. 96), а константа равновесия очень мала:

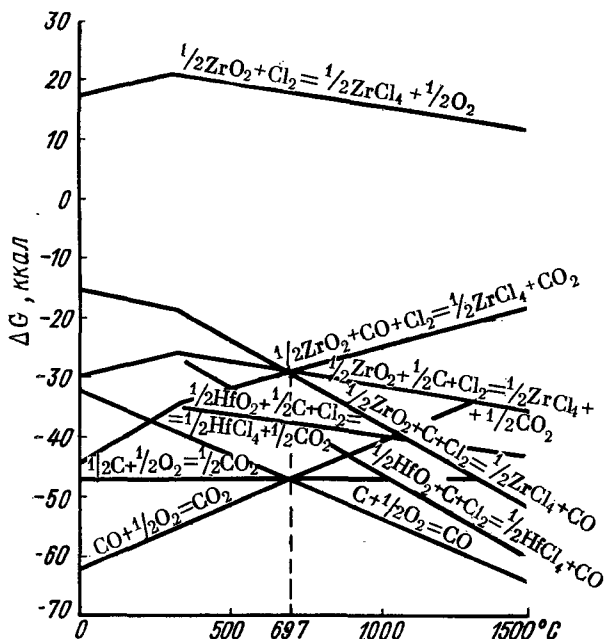
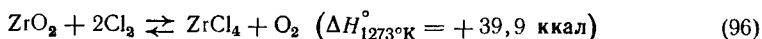
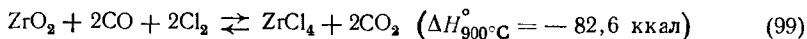
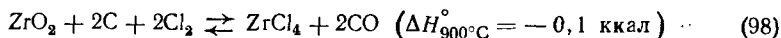
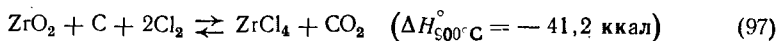


Рис. 96. Зависимость изменения свободной энергии реакций хлорирования ZrO_2 и HfO_2 от температуры

При 1000° константа равновесия $K_p = 2,41 \cdot 10^{-6}$; в равновесной газовой фазе содержится 0,28 объемн. % ZrCl_4 . В присутствии углерода хлорирование ZrO_2 начинается при 450° :



ΔG° для (97—99) отрицательны; при 500° для (97) $K_p = 6,8 \cdot 10^7$, и ZrO_2 хлорируется нацело. Ниже 700° хлорирование идет преимущественно по реакции (97), выше 700° — в основном по реакции (98), при 1000° — полностью по реакции (98) (табл. 82; см. рис. 96).

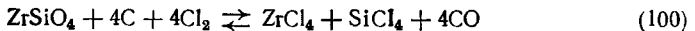
Равновесный состав газовой фазы при хлорировании ZrO_2 хлором в присутствии углерода (в объемных долях)

Температура, °C	p_{CO}	p_{CO_2}	p_{ZrCl_4}	p_{SiCl_4}	p_{Cl_2}
500	0,023	0,483	0,494	$2,54 \cdot 10^{-12}$	$4,75 \cdot 10^{-10}$
600	0,192	0,357	0,457	$12,2 \cdot 10^{-10}$	$2,87 \cdot 10^{-8}$
800	0,598	0,051	0,351	$9,4 \cdot 10^{-10}$	$8,10 \cdot 10^{-8}$
1000	0,665	0,002	0,333	$0,84 \cdot 10^{-10}$	$9,86 \cdot 10^{-8}$

HfO_2 ведет себя аналогично ZrO_2 . Однако для реакций хлорирования HfO_2 в присутствии углерода ΔG° имеют более отрицательные значения, чем для соответствующих реакций ZrO_2 . Поэтому в первую очередь хлорируется HfO_2 (см. рис. 96). Изменение энтальпии также значительно больше. Так, для реакций хлорирования HfO_2 , аналогичных реакциям (97) и (98), значения $\Delta H^\circ_{1000^\circ C}$ соответственно $-59,2$ и $-18,4$ ккал.

ZrO_2 хлорируют в шахтных электропечах, конструкция которых аналогична конструкции печей для хлорирования титаносодержащих материалов. Шихту, содержащую 81% ZrO_2 , 14,5% газовой сажи и 4,5% связующего (патоки или декстрина), брикетируют и высушивают при 140° . При хлорировании тепла реакции недостаточно для ее поддержания, поэтому необходим непрерывный подвод тепла. При высокой температуре брикеты из ZrO_2 и сажи становятся электропроводящими и могут служить электросопротивлением. Температуру в нижней зоне печи, где расположены электроды, поддерживают в интервале $500-900^\circ$, верхней зоне $350-500^\circ$. Степень превращения ZrO_2 в $ZrCl_4$ близка к 100% [13, 14, 16, 30, 53, 90].

Хлорирование циркона (рис. 97). Cl_2 на циркон не действует. В присутствии углерода хлорирование с достаточной скоростью протекает выше 800° . Механизм хлорирования циркона изучен недостаточно, суммарно же процесс можно выразить уравнением



Реакция эндотермична, поэтому необходим непрерывный подвод тепла от какого-либо внешнего источника либо путем проведения хлорирования хлоро-воздушной смесью шихты с повышенным содержанием углерода.

В промышленности хлорируют брикеты при $900-1000^\circ$, содержащие после коксования ($750-800^\circ$) до 30—35% углерода в ШЭП непрерывного действия (рис. 98). Создание аппарата с непрерывной загрузкой шихты и выгрузкой непрохлорированного остатка через низ печи обусловлено, во-первых, тем, что в цирконовом концентрате отсутствуют элементы, образующие легкоплавкие хлориды, и, во-вторых, электропроводностью шихты, что исключает необходимость в специальной насадке, служащей электросопротивлением. Степень хлориро-

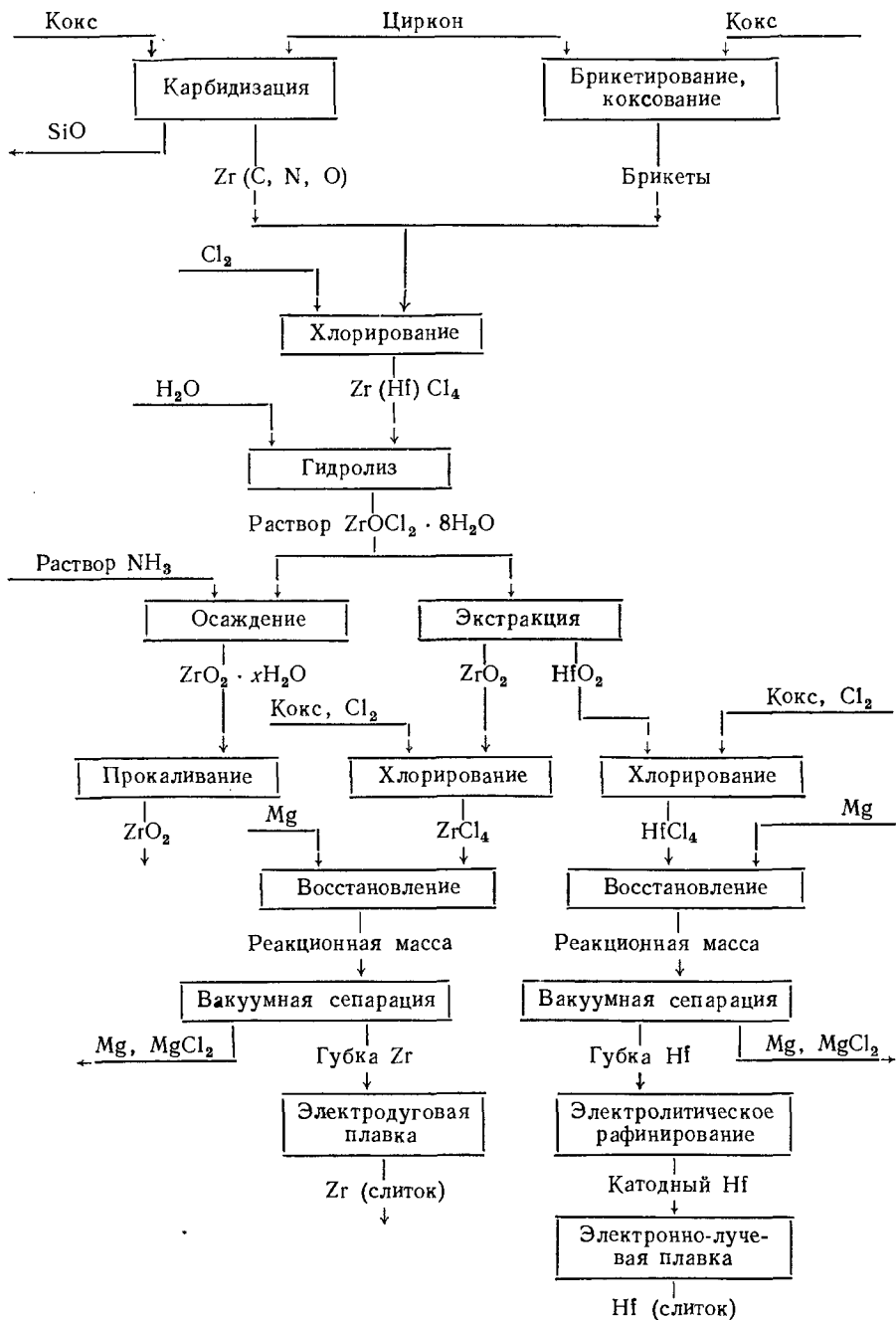


Рис. 97. Принципиальная схема переработки цирконового концентрата хлорированием

вания циркона 90—92%. Хлорирование циркона в смеси с углем имеет ряд недостатков, обусловленных физико-химическими свойствами циркона и термодинамическими характеристиками реакции. К ним относятся: высокая температура хлорирования, необходимость подвода тепла и связанные с этим трудности создания необходимых температурных режимов в различных зонах печи. Хлорирование хлоро-воздушной смесью связано с нежелательным образованием ZrO_2 , которая теряется вместе с непрохлорированным остатком.

Предложено хлорировать циркон в виде коксованных гранул с углем в аппаратах кипящего слоя хлоро-воздушной смесью, содержащей до 65% Cl_2 . Сведений о промышленном применении способа не имеется. Заслуживает внимания метод хлорирования измельченной шихты из циркона и кокса в расплаве хлоридов (KCl , $NaCl$, $MgCl_2$). Отмечается каталитическое действие расплавленных хлоридов, в особенности $(K, Na)_2ZrCl_6$, который накапливается в процессе хлорирования. Это позволяет снизить температуру ($< 900^\circ$). Реакция идет в основном с образованием CO_2 , а это уменьшает расход углеродистого восстановления [13, 16, 53, 90].

Хлорирование карбида и карбонитрида циркония. Процесс широко применяется в США. Карбид или карбонитрид циркония получают взаимодействием циркона с графитом или коксом (18—22%) при $2000\text{—}2500^\circ$ в электродуговых печах, футерованных графитовыми плитами. В зависимости от содержания углерода между исходными компонентами и образующимися соединениями возможны многочисленные реакции. Схемы важнейших из них:

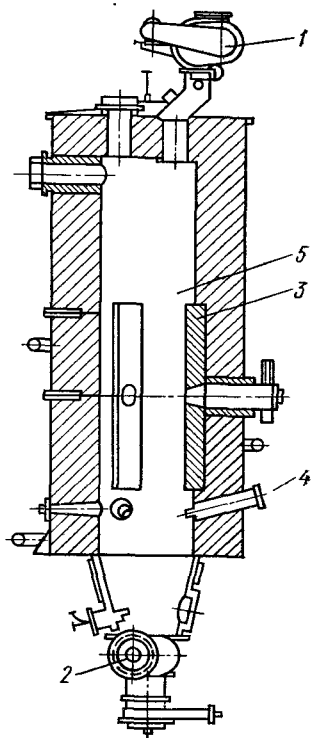
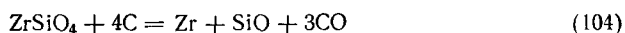
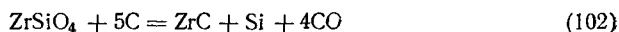
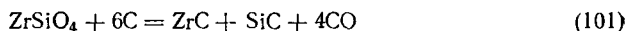
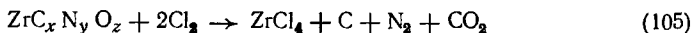


Рис. 98. Шахтная электродуговая печь для хлорирования циркона с непрерывной выгрузкой огарка: 1 — золотниковый пятаватель; 2 — разгрузочный шнек; 3 — графитовые блоки; 4 — фурма; 5 — термолары

Карбидизируют без строгой изоляции от воздуха, поэтому конечный продукт представляет собой оксикарбонитрид $ZrC_xN_yO_z$. Кремний удаляется в виде монооксида SiO , которая легко сублимируется: при 1880° давление ее пара 760 мм рт. ст. При выходе из зоны реакции

SiO сгорает на воздухе, образуя SiO₂. В конечный продукт извлекается циркония ~92%, а в виде SiO удаляется до 96% Si. Примерный состав карбонитрида: 85—88% Zr, 3—6% C, 2—4% Si, до 2% N и 4,0—5,5 O. Карбонитрид получают в виде блока, который после охлаждения извлекают из печи, дробят и направляют на хлорирование. Описан также метод карбидизации в кипящем слое.

Карбид и карбонитрид хлорируются при 350—500° с большим выделением тепла:

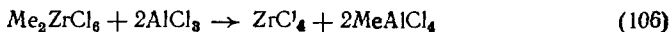


Хлорирование карбонитрида имеет ряд существенных преимуществ перед хлорированием циркона: низкая температура хлорирования позволяет упростить конструкцию печи, не нужен подвод тепла, не расходуется хлор на хлорирование кремния, улучшаются условия конденсации ZrCl₄ вследствие уменьшения объема газов. Однако процесс получения карбонитрида сложен и связан с высоким удельным расходом электроэнергии [13, 16, 53, 90].

Конденсация и очистка тетрахлорида циркония. Паро-газовую смесь из ШЭП направляют в конденсационную систему. В поверхностных конденсаторах, изготовленных из никеля, при 150—200° полностью конденсируются ZrCl₄ и другие высококипящие хлориды (FeCl₃), а также осаждаются частицы пыли и небольшое количество оксихлорида, образующегося при гидролизе ZrCl₄ влагой воздуха, избежать подсос которого в систему довольно трудно. Далее в трубчатых конденсаторах конденсируется SiCl₄, после чего газы поступают на очистку перед выбросом в атмосферу.

Содержание примесей в тетрахлориде циркония, полученном при хлорировании циркона: 0,2—3,2% Fe, 0,01—0,1% Si, 0,003—0,1% Ti. При хлорировании карбонитрида получают более чистый тетрахлорид (0,2% Fe, 0,05% Si). Очищают тетрахлорид различными способами. Если примесей в нем мало, то ограничиваются переплавкой под давлением (> 23 атм), при которой происходит очистка главным образом от кислорода. Гидратированный оксихлорид циркония при нагревании разлагается на HCl и ZrO₂, которая концентрируется в верхних слоях расплава и отделяется. Для очистки от железа ZrCl₄ сублимируют в атмосфере H₂ или углеводородов с низкими температурами кипения (C₂H₆, C₃H₈, C₂H₂); при этом FeCl₃ восстанавливается до малолетучего FeCl₂.

Более эффективна очистка, основанная на использовании различия в свойствах комплексных соединений тетрахлорида циркония, хлоридов железа и алюминия с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов. Давление пара ZrCl₄ и HfCl₄ над расплавами, содержащими NaCl и гексахлороцирконаты и гафнаты, довольно велико (см. табл. 75, рис. 99). Комплексные хлориды железа и алюминия со всеми щелочными металлами имеют высокие температуры кипения и перегоняются почти без разложения. Давление их паров во много раз меньше давления паров индивидуальных хлоридов. Из-за большей прочности комплексных хлоридов железа и алюминия FeCl₃ и AlCl₃ вытесняют тетрахлориды циркония и гафния из их гексахлорокомплексов:



Благодаря этому становится возможным связать FeCl_3 и AlCl_3 в нелетучие соединения и отогнать чистый ZrCl_4 .

Практически солевую очистку можно осуществить двумя способами. В первом способе смесь твердых тетрахлоридов и NaCl , KCl выдерживают при $300\text{--}400^\circ$, затем при $450\text{--}600^\circ$ отгоняют чистые хлориды. Во втором способе пары технического ZrCl_4 пропускают через солевую колонку, заполненную расплавом NaCl и KCl (1 : 1) при 600° (рис. 100). Вначале поглощаются

ZrCl_4 и HfCl_4 расплавом; при концентрации их $\sim 60\%$ происходит насыщение, и количество поступающих в колонку тетрахлоридов становится равным количеству испаряющихся. Этот метод позволяет получать тетрахлориды, пригодные для последующего металлотермического восстановления. Содержание примесей в ZrCl_4 : 0,01% Al , 0,01% Fe , 0,005% Ti , а в HfCl_4 соответственно: 0,004% Al , 0,005% Fe и 0,002% Ti . Пары ZrCl_4 , HfCl_4 , HCl и Cl_2 при высокой температуре агрессивны, поэтому для аппаратуры необходимы коррозионно-стойкие материалы (Ni , Ta и др.) [14, 30, 53, 90].

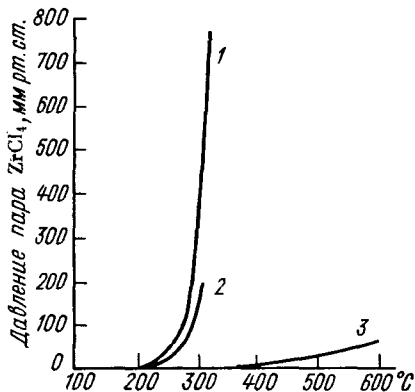
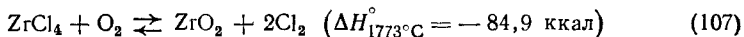


Рис. 99. Давление пара ZrCl_4 над смесями ZrCl_4 и NaCl :

1 — чистый ZrCl_4 ; 2 — 72% ZrCl_4 и 28% NaCl ; 3 — 35—48% ZrCl_4 и 65—52% NaCl

Получение ZrO_2 из ZrCl_4 .

Поскольку хлорный метод переработки цирконовых концентратов основной, а ZrO_2 — один из главных видов циркониевой продукции, необходимы эффективные методы переработки ZrCl_4 в ZrO_2 . Простейший путь — гидролиз и переработка растворов обычными гидрометаллургическими методами — не рационален. Более перспективен метод сжигания тетрахлорида, основанный на реакции, которая проходит достаточно полно выше 1100° :



Тепловой эффект реакции недостаточен для поддержания требуемой температуры, поэтому и пары тетрахлорида и кислород надо подогревать до 500° . При использовании кислорода отходящие газы, содержащие 80—90% хлора, можно возвращать на хлорирование концентрата. Техническое осуществление процесса связано с теми же трудностями, что и сжигание TiCl_4 . Предложено также получать ZrO_2 в высокотемпературной плазме ($\sim 16\,000^\circ$) [53, 90, 47].

Разделение циркония и гафния. Во всех технологических схемах и на всех переделах гафний следует за цирконием. Только в одном случае — при кристаллизации гексафтороцирконата калия — маточный раствор несколько обогащается гафнием. Поэтому получение чис-

того циркония и чистого гафния представляет собой самостоятельный передел. Для разделения Zr и Hf предложено более 60 способов, которые можно объединить в следующие основные группы: 1) дробная кристаллизация; 2) дробное осаждение; 3) адсорбция и ионный обмен; 4) экстракция; 5) селективное окисление и восстановление; 6) ректификация. Из всех этих способов промышленное применение нашли дробная кристаллизация фтороцирконатов и фторогафнатов калия, экстракция роданидов циркония и гафния метилизобутилкетонем и экстракция нитратов трибутилфосфатом. Некоторые эффективные методы разделения (например, ионный обмен) применимы только в небольших масштабах, другие перспективные методы (например, ректификация и селективное восстановление) не вышли еще из стадии лабораторных исследований и опытной проверки.

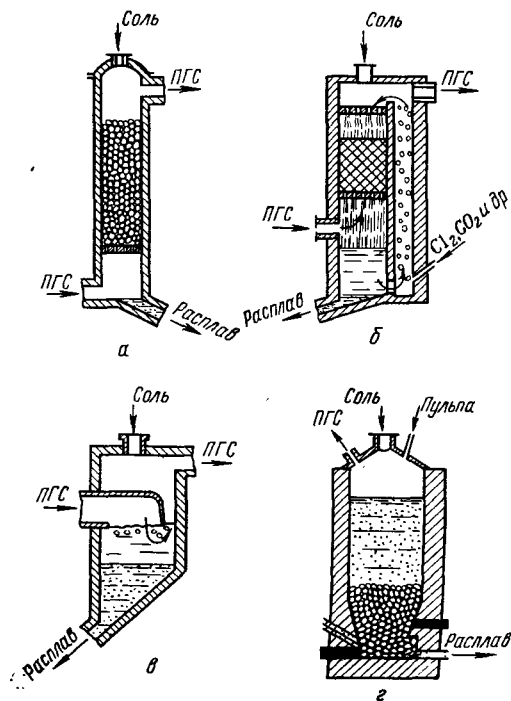


Рис. 100. Типы аппаратов для слесовой очистки (ПГС — паро-газовая смесь):

а — аппарат для фильтрационной очистки через кусковой хлорид щелочного металла; б — аппарат для очистки ПГС орошением расплавом; в — аппарат для очистки ПГС барботированием через расплав; г — ШЭП для очистки хлоридов с загрузкой их на зеркало расплава солей

также высокую скорость); 3) оборудования и условий его эксплуатации; 4) сложности процесса (под этим понимают число требуемых химических превращений, стоимость и доступность реагентов, трудность их регенерации). Весьма важно не только сравнение процессов разделения по их показателям, но и то, как они согласуются со схемами переработки циркониевого сырья на металл и соединения [91—93].

Дробная кристаллизация комплексных фторидов. Метод основан на использовании различий в растворимости устойчивых соединений циркония и гафния, не разрушающих

циркония и гафния метилизобутилкетонем и экстракция нитратов трибутилфосфатом. Некоторые эффективные методы разделения (например, ионный обмен) применимы только в небольших масштабах, другие перспективные методы (например, ректификация и селективное восстановление) не вышли еще из стадии лабораторных исследований и опытной проверки.

Целесообразность применения того или иного способа разделения в крупных промышленных масштабах определяется на основании сравнения основных показателей: 1) коэффициента разделения (он должен быть максимальным; при небольшом его значении требуется большое число ступеней разделения); 2) производительности (наиболее производительны процессы, обеспечивающие высокую концентрацию циркония и гафния в технологическом цикле, а

ся при многочисленных перекристаллизациях. Наиболее подходяща для разделения этим методом пара соединений — фтороцирконат и фторогафнат калия, характеризуемая наибольшим соотношением растворимостей, равным 1,54. При 20° коэффициент разделения в системе ~ 2,8 (содержание гафния < 2%).

В промышленных масштабах дробная перекристаллизация K_2ZrF_6 и K_2HfF_6 была впервые применена в СССР для получения ZrO_2 без гафния. K_2ZrF_6 , содержащий около 2% Hf (по отношению к Zr), растворяют при 80—90° в дистиллированной воде до насыщения. Раствор охлаждают до 19°, при этом выкристаллизовывается ~93% первоначально растворенного K_2ZrF_6 . Кристаллы отделяют от маточника и снова кристаллизуют. Для увеличения извлечения циркония $K_2Zr(Hf)F_6$ растворяют в маточниках от кристаллизации предыдущей партии. В этом случае извлекает 80% Zr, а Hf во фтороцирконате после 16—18 перекристаллизаций содержится ~0,01% (рис. 101). Из цикла кристаллизацией выводят только первые и вторые маточники, обогащенные гафнием; из них получают $ZrO(OH)_2 \cdot xH_2O$, содержащую 6—7% Hf.

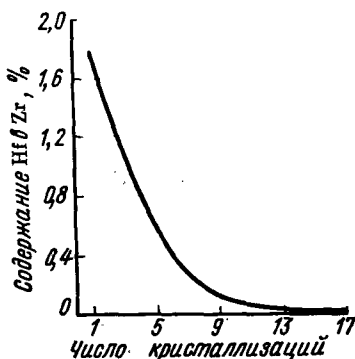


Рис. 101. Изменение содержания гафния в K_2ZrF_6 в зависимости от числа перекристаллизаций

Дробная кристаллизация K_2ZrF_6 и K_2HfF_6 очень проста, не требует сложного оборудования; все операции проводят в реакторах, снабженных мешалками и рубашками для обогрева и охлаждения. Метод удачно сочетается со способом вскрытия циркония с K_2SiF_6 . Недостаток метода — необходимость многократного проведения операций для достижения требуемой очистки циркония и малая производительность. Метод не пригоден для производства гафния в промышленных масштабах, так как для получения чистого Hf из сырья с природным содержанием его необходимы сотни перекристаллизаций [15, 87, 92].

Экстракционное разделение. Экстракция широко применяется в гидрометаллургии для извлечения и разделения редких и цветных металлов. По сравнению с другими гидрометаллургическими методами разделения экстракция имеет следующие преимущества: пригодна для непрерывных процессов, которые легко контролировать и автоматизировать; позволяет получать очень чистые продукты; имеет высокую производительность. Недостатки: применение больших количеств органических растворителей увеличивает пожароопасность производства; относительно высокая стоимость экстрагентов ограничивает масштабы производства. Применение экстракции не всегда является оптимальным технологическим решением. Например, при получении металлического циркония без гафния восстановлением тетраоксида был бы более пригоден процесс разделения, в котором безводные $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ не превращаются в другие соединения [93, 94].

Теоретические основы экстракции. Экстракцией называется извлечение вещества из одной жидкой фазы в другую жидкую фазу*. С водой не смешиваются малополярные органические жидкости (с низкой диэлектрической постоянной). Подавляющее большинство неорганических соединений, имея ионную природу, растворяется в них плохо. В водном растворе эти соединения диссоциируют на ионы, которые гидратируются молекулами воды. Переход соединения в органическую фазу становится возможным, если все или часть молекул воды, координированных ионом, будут удалены, и получен нейтральный комплекс. Образование нейтральных соединений и уменьшение степени гидратации наблюдается при образовании солей с органическими кислотами, аминами (если металл входит в состав аниона), сольватов с нейтральными экстрагентами (спиртами, кетонами, простыми и сложными эфирами). При образовании сольватов молекулы экстрагента замещают молекулы воды в гидратной оболочке катиона либо присоединяются к воде гидратной оболочки. Такого рода взаимодействие возможно, если органические вещества содержат атомы кислорода, азота и других элементов, способных быть донорами электронов, а металлы — акцепторами.

Экстракция неорганических веществ — извлечение кислот и соединений металлов в органические, не смешивающиеся с водой растворы независимо от условий, требующихся для этого процесса, и характера соединений, образующихся в органической фазе. Твердые и жидкие органические вещества, с помощью которых осуществляется экстракция, называются экстрагентами. Жидкие органические вещества, которые сами не экстрагируют, но применяются для растворения экстрагентов или для уменьшения их плотности и вязкости, называют растворителями или разбавителями.

Экстракция неорганических веществ — сложный физико-химический процесс, связанный с различными реакциями в растворах и переносом вещества через поверхность раздела фаз. Растворенное вещество распределяется между фазами в определенном закономерном соотношении. Закон распределения, открытый М. Бергто и Юнгфлейшем и обобщенный В. Нерстом, можно формулировать так: растворенное вещество распределяется между двумя несмешивающимися фазами так, что отношение равновесных концентраций вещества в обеих фазах не зависит от общей концентрации, если в каждой фазе вещество имеет один и тот же молекулярный вес. Закон В. Нерста не является строго термодинамическим и выполняется в частных случаях для разбавленных растворов ($1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л):

$$K_D = \frac{c_0}{c_B}, \quad (108)$$

где K_D — константа распределения; c_0 и c_B — концентрации вещества в органической и водной фазах.

* Это определение обобщающее. В данном случае не рассматривается экстрагирование различными растворителями полезных компонентов из твердых материалов.

Условием равновесия при распределении вещества, как и в любой другой гетерогенной системе, является равенство химических потенциалов всех компонентов системы в обеих фазах:

$$\mu_i' = \mu_i'' \quad (109)$$

Химические потенциалы распределяемого вещества в водной и органической фазах ($\mu_{\text{в}}$ и $\mu_{\text{о}}$) равны:

$$\mu_{\text{в}} = \dot{\mu}_{\text{в}} + RT \ln a_{\text{в}}, \quad (110)$$

$$\mu_{\text{о}} = \dot{\mu}_{\text{о}} + RT \ln a_{\text{о}}, \quad (111)$$

где $\dot{\mu}_{\text{в}}$ и $\dot{\mu}_{\text{о}}$ — химические потенциалы в стандартном состоянии; за стандартное состояние принимают либо чистое вещество, либо, как в данном случае, гипотетический раствор, обладающий некоторыми свойствами бесконечно разбавленного раствора ($\gamma = 1$ при $c \rightarrow 0$); $a_{\text{в}}$ и $a_{\text{о}}$ — активности в водной и органической фазах.

Из (109) получим:

$$\dot{\mu}_{\text{в}} + RT \ln a_{\text{в}} = \dot{\mu}_{\text{о}} + RT \ln a_{\text{о}}, \quad (112)$$

$$a_{\text{о}}/a_{\text{в}} = \exp(\dot{\mu}_{\text{в}} - \dot{\mu}_{\text{о}})/RT. \quad (113)$$

При данной температуре правая часть уравнения (113) — величина постоянная; обозначим ее через K :

$$K = \exp(\dot{\mu}_{\text{в}} - \dot{\mu}_{\text{о}})/RT. \quad (114)$$

Активность распределяемого вещества в органической фазе пропорциональна активности в водной фазе:

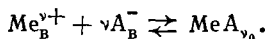
$$a_{\text{о}}/a_{\text{в}} = K, \quad a_{\text{о}} = Ka_{\text{в}}. \quad (115)$$

Для экстракционных равновесий справедливо правило фаз Дж. Гиббса:

$$v = k + 2 - \varphi,$$

где v — число степеней свободы; k — число компонентов; φ — число фаз.

Если между двумя фазами распределяется одно вещество, то при постоянных температуре и давлении система моновариантна. Это означает, что заданной концентрации вещества в одной фазе будет соответствовать строго определенная концентрация его в другой. К этому выводу можно прийти на основании уравнения (115). Его можно получить, рассматривая экстракцию как химическую реакцию:

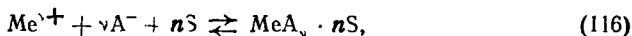


На основании закона действующих масс

$$K = \frac{\{\text{MeA}_{\text{о}}\}_0}{\{\text{Me}^{v+}\} \{\text{A}^{-}\}^v}, \quad \{\text{MeA}_{\text{о}}\}_0 = K \{\text{Me}^{v+}\} \{\text{A}^{-}\}^v,$$

где в фигурных скобках — активности ионов или соединений.

Термодинамическая константа экстракции определяется природой экстрагента, свойствами распределяемого вещества и температурой. Если экстракция сопровождается образованием сольватов в органической фазе, то она описывается уравнением (116), а закон действующих масс приводит к выражению (117):



$$K = \frac{\{\text{MeA}_v \cdot n\text{S}\}}{\{\text{Me}^{v+}\} \{\text{A}^-\}^v \{\text{S}\}^n} = \frac{[\text{MeA}_v \cdot n\text{S}] \gamma_c}{[\text{Me}^{v+}] [\text{A}^-]^v \gamma_{\pm}^{v+1} [\text{S}]^n \gamma_0^n}, \quad (117)$$

где в фигурных скобках — активности, в квадратных — концентрации; γ_{\pm} — коэффициент активности соединения в водной фазе; γ_c — коэффициент активности сольвата; γ_0 — коэффициент активности экстрагента; S — экстрагент.

Экспериментально определяемая характеристика экстракционного процесса — коэффициент распределения:

$$D = \frac{c_0}{c_b} \quad (118)$$

Коэффициент распределения — отношение аналитических концентраций, т. е. включающих все виды соединений данного компонента в органической (c_0) и водной (c_b) фазах при равновесии. Это сложная функция концентраций и коэффициентов активностей, а поэтому в общем случае — переменная величина. Коэффициент распределения выразим через константу экстракции: его выражение из (119) подставим в (117), получим (120):

$$D = \frac{[\text{MeA}_v \cdot n\text{S}]}{[\text{Me}^{v+}]}, \quad (119)$$

$$D = K [\text{A}^-]^v \gamma_{\pm}^{v+1} [\text{S}]^n \gamma_0^n / \gamma_c. \quad (120)$$

Строгий термодинамический анализ экстракционных равновесий не всегда возможен из-за отсутствия данных о коэффициентах активностей (прежде всего органической фазы). Поэтому вместо термодинамической константы часто пользуются эффективной (\bar{K}) и кажущейся (\tilde{K}) константами:

$$K = \bar{K} \frac{\gamma_c}{\gamma_0^n} = \tilde{K} \frac{\gamma_c}{\gamma_{\pm}^{v+1} \gamma_0^n}. \quad (121)$$

При расчете эффективной константы учитываются коэффициенты активности в водной фазе, которые более доступны, а при расчете кажущейся константы — концентрации (121).

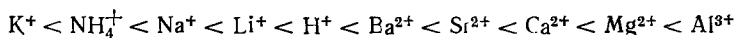
Если в системе несколько экстрагируемых компонентов, то каждый распределяется в соответствии с термодинамической константой. Из-за взаимного влияния компонентов и конкуренции за свободный экстрагент коэффициенты распределения их изменяются, независимо

экстракция протекает только в присутствии компонентов в микроконцентрациях. Зная термодинамические константы, можно рассчитать коэффициенты распределения и концентрации компонентов в органической фазе. В расчете по эффективным и кажущимся константам возникает погрешность, допустимая только при решении некоторых практических задач.

Введение в экстракционную систему высаливателей позволяет регулировать коэффициент распределения и создать оптимальные условия экстракции. В качестве высаливателей используются электролиты, которые не экстрагируются или экстрагируются очень плохо. Обычно это соли щелочных или щелочноземельных металлов либо различные кислоты. Высаливание в экстракционных системах связано с рядом эффектов как в водной, так и в органической фазах. Эффекты в органической фазе обусловлены изменением активностей сольвата и свободного экстрагента и направлены, как правило, в сторону уменьшения коэффициента распределения. Высаливание в водной фазе складывается из двух основных эффектов, увеличивающих его.

1. При введении высаливателя, имеющего общий тон с экстрагируемым соединением, коэффициент распределения увеличивается вследствие возрастания концентрации одноименного иона. Этот эффект вытекает из закона действия масс и не зависит от природы высаливателя. В (120) член $[A^-]^v$ — суммарная концентрация анионов, образующихся при диссоциации экстрагируемого соединения и высаливателя (в соответствующей степени). Действие общего иона наиболее сильно проявляется при малой концентрации экстрагируемого вещества. Если высаливатель не имеет общего иона с экстрагируемым соединением, то эффект общего иона отсутствует. Действие высаливателя с одноименным ионом увеличивает концентрацию экстрагируемого нейтрального комплекса.

2. Второй эффект более сложен и связан с природой высаливателя. Гидратация ионов высаливателя уменьшает концентрацию несвязанной воды, а следовательно, увеличивает эффективную концентрацию (активность) экстрагируемого вещества. Коэффициент активности увеличивается тем больше и высаливатель действует тем эффективнее, чем сильнее он гидратирован. Связывание воды высаливателем способствует дегидратации катиона экстрагируемого соединения и его сольватации молекулами экстрагента. Этот эффект не зависит от того, имеет или не имеет высаливатель общий ион с экстрагируемым соединением. Критерием высаливающей способности электролита могут быть гидратные числа, однако он недостаточен строг, так как гидратные числа, определенные различными способами, сильно различаются между собой. По высаливающей способности их солей катионы можно расположить примерно в следующий ряд:



Используя в качестве высаливателей кислоты, необходимо учитывать, что большинство из них довольно хорошо экстрагируется.

Для разделения компонентов надо, чтобы коэффициенты распределения их различались в достаточной степени. Эффективность разде-

ления характеризуют коэффициентом разделения:

$$\beta = \frac{D'}{D''} = \frac{c'_o}{c'_B} : \frac{c''_o}{c''_B} = \frac{c'_o}{c''_o} : \frac{c'_B}{c''_B} \quad (122)$$

Коэффициентом разделения называется отношение коэффициентов распределения компонентов — всегда большего к меньшему. Коэффициент разделения показывает, во сколько раз меняется отношение равновесных концентраций двух компонентов в органической фазе по сравнению с таким же отношением в водной фазе.

Полное извлечение экстрагированного вещества из органической фазы в водную называется реэкстракцией. Реэкстракцию проводят водой или водными растворами, которые содержат реагенты, разрушающие экстрагированный комплекс. Экстрагенты, применяющиеся для извлечения и разделения металлов, должны удовлетворять ряду физико-химических, технологических и экономических требований. Прежде всего, экстрагент должен обладать хорошей экстрагирующей способностью и избирательностью. Наиболее полно вещество экстрагируется при больших значениях K и D , т. е. когда энергия взаимодействия вещества с экстрагентом велика. Однако если D разделяемых компонентов очень велики, то трудно получить эффект разделения, а, во-вторых, при этом затрудняется реэкстракция, что и наблюдается, например, при экстракции кислыми алкилфосфатами. При очень слабом взаимодействии вещества с экстрагентом значение D мало, и экстракция недостаточно эффективна. Наиболее приемлемы экстрагенты, энергия взаимодействия которых с экстрагируемым веществом имеет средние значения ($\Delta G^\circ = 2-10$ ккал/моль). Это так называемые нейтральные экстрагенты. Экстрагент должен легко регенерироваться, мало растворяться в воде, иметь плотность, отличную от плотности воды, малую вязкость, быть относительно нелетучим и невоспламеняющимся, дешевым. Трибутилфосфат, получивший большое распространение, отвечает большинству этих требований, за исключением плотности, мало отличающейся от плотности воды, и высокой вязкости. Для их понижения ТБФ (как и другие экстрагенты) используют в смеси с инертным разбавителем.

К разбавителям также предъявляются определенные требования: они не должны взаимодействовать ни с экстрагируемым комплексом, ни с экстрагентом, хорошо растворять экстрагируемый комплекс (в противном случае образуется третья фаза), иметь низкую вязкость и плотность, быть нетоксичными, невзрыво- и негорючеопасными и т. д. В качестве разбавителей используют предельные углеводороды, керосин, ксилол и др. (часто экстрагентом называют смесь собственного экстрагента и разбавителя).

При описании процессов экстракции важное практическое значение имеет понятие «доля экстракции» (процент экстракции)

$$\epsilon = \frac{1}{1 + V_B/DV_o}, \quad 1 - \epsilon = \frac{1}{1 + DV_o/V_B}, \quad (123)$$

где V_B и V_0 — объемы водной и органической фаз (в промышленности соответственно рафинат и экстракт).

Из (123), полностью справедливой только для случая $D = \text{const}$, следует, что для полного извлечения вещества при одном контактировании необходим бесконечно большой объем экстрагента. После одного контактирования экстрагент еще способен извлекать вещество из новой порции водного раствора, так как концентрация вещества в нем (z) больше концентрации в равновесной водной фазе (x). Теоретически число ступеней может увеличиваться бесконечно; в пределе экстракт приближается к равновесию с исходным водным раствором:

$$y = zD. \quad (124)$$

При бесконечно большом числе ступеней возможно приближение к полному извлечению вещества конечным объемом экстрагента (минимальный объем экстрагента). При заданном числе ступеней объем экстрагента, необходимый для извлечения определенной доли компонента, лежит между величинами, определяемыми уравнениями (125) и (126). Уравнения (123, 125, 126) выводятся из материального баланса экстракции:

$$\frac{V_0}{V_B} = \frac{\varepsilon}{D(1 - \varepsilon)}, \quad (125)$$

$$\left(\frac{V_0}{V_B}\right)_{\min} = \frac{\varepsilon}{D}. \quad (126)$$

Для экстракции применяют экстракторы разнообразных типов. В технологии неорганических веществ наибольшее распространение получили смесители — отстойники и колонны. Смеситель-отстойник состоит из камеры смешения и отстойной камеры. Принцип действия его заключается в следующем. Турбинная мешалка засасывает смесь органической и водной фаз через патрубок и выбрасывает ее в камеру смешения. Из камеры смешения эмульсия поступает в камеру отстаивания, из которой водная фаза засасывается через отверстие в нижней части разделительной перегородки в смесительную камеру следующей степени ($n + 1$). Органическая фаза переливается через отверстие в верхней части перегородки в смесительную камеру ступени $n - 1$. Каждый единичный экстрактор работает как прямоточный аппарат, а в целом экстрактор работает по принципу противотока. Смесители-отстойники могут просто собираться в каскады с любым заданным числом ступеней (рис. 102, 103).

Группа ступеней, применяемая для извлечения компонента из водного раствора, называется экстракционным каскадом, группа ступеней для извлечения его в водную фазу — реэкстракционным каскадом. Разделяя два компонента и более, не всегда достигают извлечения компонента в чистом виде. Для его дополнительной очистки вводят промывной каскад, в котором удаляют из органической фазы все другие вещества. В качестве промывной жидкости обычно берут растворы кислот (рис. 104) [61, 90, 95—98].

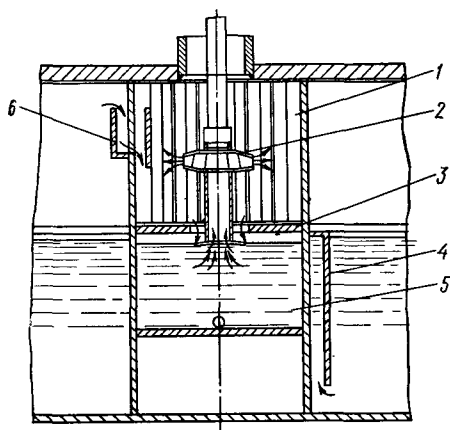


Рис. 102. Схема смесительной камеры смесительно-отстойного экстрактора:
 1 — камера смешения; 2 — турбинка с всасывающим патрубком; 3 — перегородка с рециркуляционным окном; 4 — карман для тяжелой фазы; 5 — форкамера; 6 — карман для легкой фазы

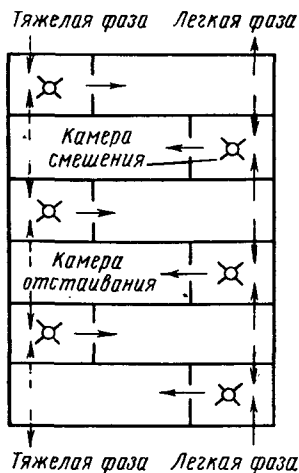


Рис. 103. Движение потоков по камерам каскада смесительно-отстойных экстракторов

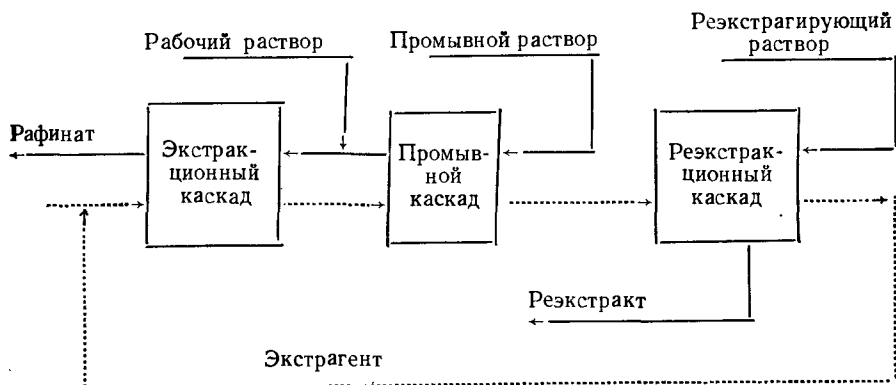


Рис. 104. Схема потоков при фракционной экстракции

Разделение экстракцией метилизобутилкетонем. Из сернокислых и солянокислых растворов, содержащих ион NCS^- , эфирами, кетонами и спиртами преимущественно экстрагируется гафний. Из многих экстрагентов, относящихся к этим классам, промышленное применение нашел метилизобутилкетон (гексон) в США и Англии.

Приведем некоторые свойства ТБФ и гексона:

	ТБФ	мик
Химическая формула	$(C_4H_9O)_3PO$	$CH_3COC_4H_9$
Показатель преломления при 20°C	1,4245	—
Температура кипения, °С:		
при 760 мм рт. ст.	289	116
при 1 мм рт. ст.	121	—
Плотность:		
при 20°C	—	0,8024
при 25°C	0,973	—
Вязкость, спз		
при 20°C	—	0,585
при 25°C	3,41	—
при 85°C	0,8	—
Температура вспышки, °С	145	27
Растворимость в воде, объемн. %:		
при 20°C	—	2,0
при 25°C	0,6	—
Растворимость воды в них, объемн. %:		
при 20°C	—	2,2
при 25°C	7,0	—
Давление пара при 20°C, мм рт. ст.	—	15,7

Для предотвращения гидролиза экстракцию циркония и гафния проводят из растворов, содержащих свободную кислоту ($> 1n$). Ион NCS^- вводят в раствор, добавляя роданид аммония NH_4NCS . Образующаяся роданистоводородная кислота экстрагируется, и кислотность водного раствора понижается. Поэтому гексон предварительно насыщают роданистоводородной кислотой до концентрации 1—2 н., контактируя его с сернокислым раствором NH_4NCS . В сернокислой системе при высокой концентрации $HNCS$ $\beta = 80$. Однако сернокислые растворы мало пригодны для промышленного использования вследствие самопроизвольного выпадения клейких осадков, образующихся при полимеризации и разложении роданистоводородной кислоты. Солянокислая система характеризуется меньшими коэффициентами разделения ($\beta = 4—5$), но более стабильна.

Для экстракции используют водный раствор, приготовленный растворением тетрахлорида или оксихлорида циркония (гафния) и содержащий 90—100 г/л Zr, 1 моль/л HCl и 1 моль/л NH_4NCS , и гексон, содержащий 2,7 моль/л $HNCS$. Экстракт промывают разбавленной соляной кислотой для вывода из него части циркония. В водной фазе остаются 90% Zr, содержащего 0,01% Hf, а также примеси Fe, Al, Ti и др. Очищают от них обычными методами переосаждения. Из экстракта серной кислотой реэкстрагируют гафниевый концентрат (20% Hf). Роданистоводородную кислоту регенерируют, экстрагируя ее гексоном и обрабатывая экстракт аммиаком. Раствор роданида аммония возвращают на приготовление исходного раствора (рис. 105). Недостатки процесса: необходимость использовать довольно дорогие реагенты, их регенерация, большие потери гексона вследствие растворения в воде и испарения [15, 16, 79, 93].

Разделение экстракцией трибутилфосфатом. Цирконий и гафний практически не экстрагируются нейтральными экстрагентами из растворов солей, не содержащих кислоту или какой-либо другой высали-

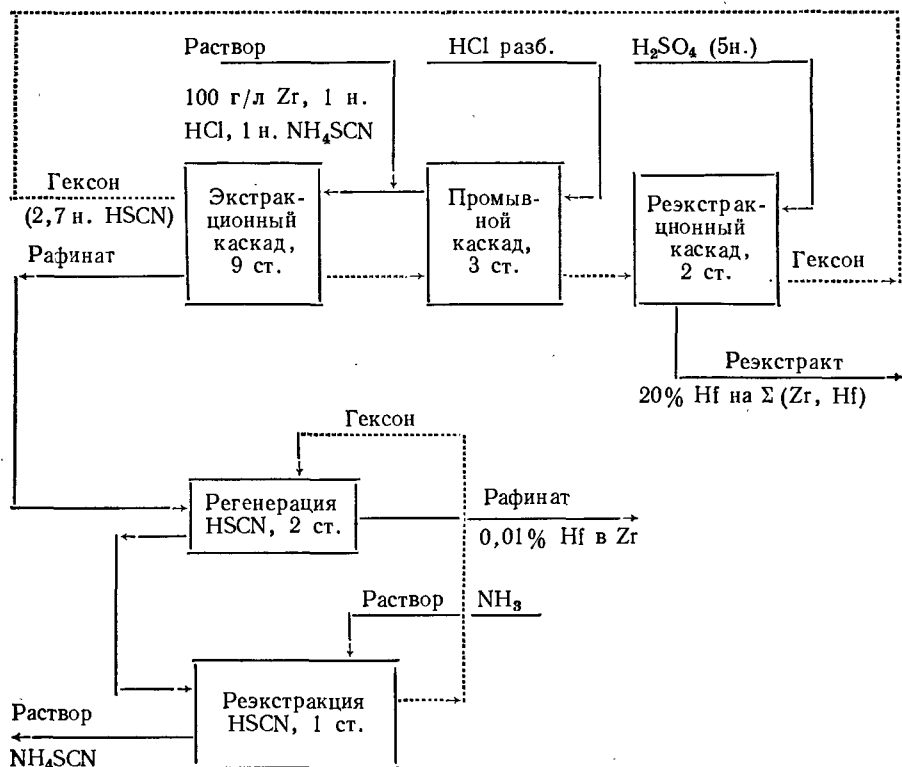
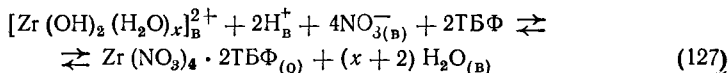
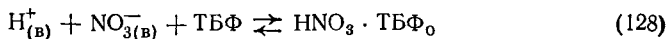


Рис. 105. Принципиальная схема разделения циркония и гафния экстракцией метилизобутилкетонем (гексоном)

ватель. Коэффициент распределения циркония при экстракции ТБФ из нитратных растворов без кислоты очень мал ($\sim 10^{-3}$). В этом случае кислота является не только высаливателем, но и поставщиком ионов H^+ , препятствующих гидролизу и образованию неэкстрагируемых полиядерных комплексов. Экстракция Zr(Hf) из азотнокислых растворов может быть записана таким уравнением:



Азотная кислота из растворов с концентрацией до ~ 4 моль/л экстрагируется ТБФ в виде моносолевата, при более высоких концентрациях образуется сольват $2HNO_3 \cdot ТБФ$:



С увеличением концентрации HNO_3 коэффициент распределения второго компонента должен увеличиваться вследствие высаливающего действия, но до определенной ее концентрации. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты уменьшается концентрация свобод-

ного ТБФ, и коэффициент распределения будет также уменьшаться, т. е. эффект высаливания из органической фаз будет преобладать над эффектом высаливания в водной фазе. Это и наблюдается при экстракции многих элементов — U, Pu, Th и др. (рис. 106). Коэффициенты распределения Zr и Hf при низких концентрациях HNO_3 по крайней мере на три порядка ниже коэффициентов распределения U и Pu. С увеличением концентрации кислоты коэффициенты распределения Zr и Hf непрерывно возрастают, оставаясь все время ниже коэффициентов распределения U (если начальная концентрация ТБФ была одинаковой).

Из азотнокислых и солянокислых растворов трибутилфосфат экстрагирует преимущественно цирконий; гафний концентрируется в водной фазе. Экстракция из солянокислых растворов характеризуется низкими коэффициентами распределения и разделения и не имеет практического значения. Экстракция из азотнокислых растворов применяется в промышленных масштабах (табл. 83).

Экстрагируют из растворов, содержащих 5—8 моль/л HNO_3 , которая частично может заменяться высаливателем. В качестве экстрагента используют растворы ТБФ (20—60%) в предельных углеводородах, керосине, ксилоле. Разбавитель существенно влияет на показатели процесса. Так, вследствие малой растворимости комплекса $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$ в предельных углеводородах и керосине может образовываться вторая органическая фаза. Это снижает рабочие концентрации и уменьшает производительность. При использовании дибутилового эфира и *o*-ксилола третья фаза не образуется, но оба разбавителя сильно летучи, а *o*-ксилол токсичен.

Система характеризуется сравнительно невысоким коэффициентом разделения (10—20), который уменьшается с увеличением содержания гафния в исходном материале. При экстракции из 6 н. HNO_3 рост содержания гафния с 2,4 до 96% снижает β от 20 до 6. Поэтому получить чистый Zr легче, чем Hf (рис. 107). При экстракции Zr очищается от многих примесей. Так, в ZrO_2 , полученный из экстракта, содержится 0,01% Hf, 0,003% Al, 0,003% Cr, 0,001% Cu, 0,003% Ti, 0,005% Si, 0,01% Fe и т. д. Экстракции Zr и Hf препятствует большая концентрация ионов F^- и SO_4^{2-} , образующих с ними прочные гидратированные комплексы.

К числу недостатков экстракции в чисто нитратной системе относятся затруднения в приготовлении нитратных растворов циркония, пригодных для экстракции. Единственный путь — растворение гидро-

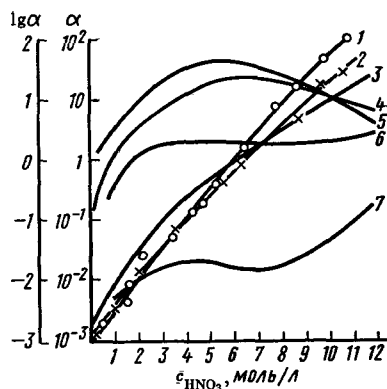


Рис. 106. Зависимость коэффициентов распределения индикаторных количеств металлов ($1 \cdot 10^{-5}$ г-атом/л) от концентрации азотной кислоты: 1 — Hf (50% ТБФ); 2 — Hf (10% ДАМФ); 3 — Zr; 4 — Pu(IV); 5 — U (VI); 6 — Th; 7 — Y; кривые 3, 4, 5, 6, 7 — 19% ТБФ

Разделение циркония и гафния экстракцией трибутилфосфатом

<div style="text-align: center;">Авторы методов</div> <div style="text-align: left; padding-left: 5px;">Характеристики методов</div>	Ж. Юре, Р. Сеч-Жам [99]	Ф. Хадс ел, Дж. Хатчен [100]	Р. П. Кокс, Г. Петерсон, Дж. Байер [1.1, 1.2]	Г. А. Уил- хелм, К. А. Уолш, И. В. Керриган [1.3]
1	2	3	4	5
Экстрагент:				
ТБФ, объемн. %	60	20	60	60
разбавитель	Уайт-спирит	Керосин	Гептан	Дибутило- вый эфир
HNO_3 , моль/л	1,6	—	—	2,13
Рабочий раствор:				
концентрация Zr(Hf), г/л	22	15	92	51
содержание Hf на $\Sigma\text{Zr(Hf)}$, %	2,4	2,0	2,4	2,1
HNO_3 , моль/л	3,0	8,0	5,1	2,88
NaNO_3 , моль/л	3,5	—	—	—
HCl , моль/л	—	—	—	0,60
CaCl_2 , моль/л	—	—	—	1,64
Промывной раствор:				
HNO_3 , моль/л	3,0	6,5	5,0	2,60
NaNO_3 , моль/л	3,5	—	—	—
HCl , моль/л	—	—	—	1,74
CaCl_2 , моль/л	—	—	—	0,70
Число ступеней разделения	9	Нет данных	14	7
Коэффициент разделения .	10	То же	3—30	25—40
Отношение потоков:				
рабочий раствор:	0,48:0,48:1	2—3:1:10	1:1,18:4,85	1:1:1
промывной раствор:				
экстрагент				
Экстракт:				
концентрация Zr, г/л . .	10	4,5	17	36
содержание Hf на $\Sigma\text{Zr(Hf)}$, %	0,02	0,04	0,01	0,017
Рафинат:				
концентрация Zr(Hf), г/л	1,0	1,0	2,7	0,7
содержание Hf на $\Sigma\text{Zr(Hf)}$, %	20—40	до 50	43,8	до 96
Расход на 1 моль Zr:				
HNO_3 , моль	43	80	12,5	14,0
HCl , моль	—	—	—	3,4
CaCl_2 , моль	—	—	—	6,1
NaNO_3 , моль	32	—	—	—

Примечание. Таблица составлена на основании литературных источников, в которых приведены главным образом результаты опытных работ. Расход реагентов дан без учета возможной их регенерации.

окси в азотной кислоте. Однако из-за гидролиза получить стабильные растворы очень трудно. Нельзя получить также растворы с высокой концентрацией Zr из-за большого содержания воды в гидроокиси. Лучшие результаты могут быть получены при экстракции ТБФ из растворов, содержащих HNO_3 и ионы Cl^- . Такие растворы готовят растворением в азотной кислоте $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или ZrCl_4 . Коэффициент разделения в смешанной нитратно-хлоридной системе может в определенных условиях достигать 80.

При контакте с кислыми растворами, особенно содержащими цирконий, ТБФ гидролизует, образуя дибутилфосфорную $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2(\text{OH})\text{PO}$ (ДБФ) и монобутилфосфорную $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})(\text{OH})_2\text{PO}$ (МБФ) кислоты. С цирконием и гафнием они дают прочные соединения, разрушаемые только плавиковой или серной кислотой, поэтому из цикла экстракции непрерывно выводят часть ТБФ на регенерацию H_2SO_4 или вакуумной перегонкой [15, 16, 61, 69, 79, 93, 99—103].

Ионный обмен. Разделение Zr и Hf ионообменным методом основано на различии в способности их ионов адсорбироваться на ионообменных смолах. В водных растворах они присутствуют в виде катионов или комплексных анионов. Вследствие этого для разделения можно использовать как катионообменные, так и анионообменные смолы. При низкой кислотности на катионообменных смолах несколько лучше адсорбируется гафний. Но наибольший эффект разделения достигается не при сорбции, а при элюировании (вымывании) Zr и Hf из смолы растворами различных комплексообразователей — кислотами шавелевой, лимонной, чаще серной. Процесс ведут так. В колонке, заполненной смолой, полностью сорбируют оба металла. Затем их селективно элюируют. Гафний, имеющий меньшую склонность к комплексообразованию, вымывается в последнюю очередь (рис. 108). При использовании анионообменных смол сорбцию ведут из сильноокислых растворов Zr и Hf в плавиковой или серной кислотах. Ими же элюируют. Ионообменным методом за одну операцию в колонке можно получить чистые Zr и Hf, но извлечение невелико. Значительная их часть распределяется по фракциям с различным соотношением между ними. Ионообменный метод мало производителен — 0,05 г/ч на 1 см² поперечного сечения колонки [13—16, 100].

Селективное восстановление. Метод основан на избирательном восстановлении ZrCl_4 порошком циркония и последующем диспропорционировании полученного ZrCl_3 (рис. 109). Возможность такого восстановления видна из сопоставления свободных энергий образования (G°) ZrCl_4 и HfCl_4 , которые при 427° соответственно равны — 187,1

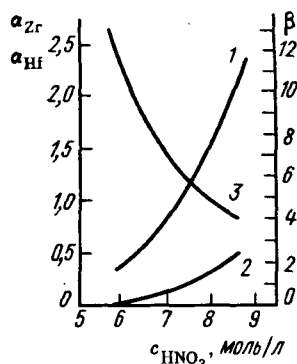


Рис. 107. Экстракция циркония и гафния 20%-ным раствором ТБФ в керосине при концентрации в исходном растворе 10 г/л Zr(Hf):

- 1 — коэффициент распределения циркония; 2 — коэффициент распределения гафния; 3 — коэффициент разделения

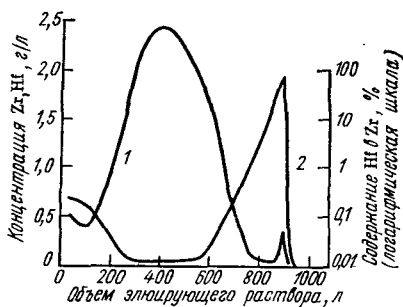


Рис. 108. Ионообменное разделение циркония и гафния: зависимость концентрации (1) и степени чистоты (2) циркония от объема элюирующего раствора

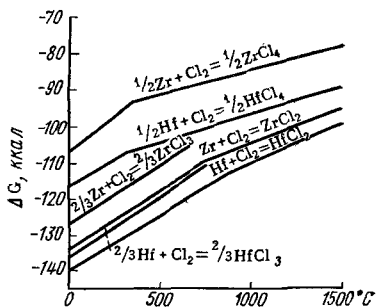
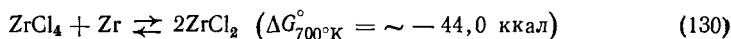
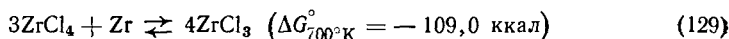
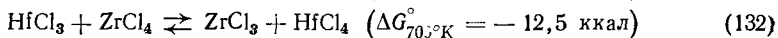
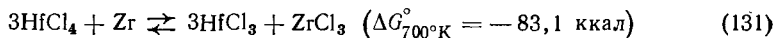


Рис. 109. Зависимость изменения свободной энергии образования хлоридов циркония и гафния от температуры

и $-210,4$ ккал/моль. Процесс проводят в вакууме. В зависимости от температуры и давления паров $ZrCl_4$ восстановление идет с преимущественным образованием $ZrCl_3$ или $ZrCl_2$:



В интервале $350-375^\circ$ преобладает реакция (129), выше $450-500^\circ$ — реакция (130). Повышение давления паров $ZrCl_4$ (> 300 мм рт. ст.) при 400° смещает равновесие в сторону образования $ZrCl_3$. В указанных условиях частично восстанавливается и $HfCl_4$ (131); образующийся $HfCl_3$ может вступать во взаимодействие с $ZrCl_4$:



Общее число реакций, которое может протекать в системе, велико (более 40), что затрудняет термодинамический анализ. Не менее сложно и экспериментальное ее изучение вследствие необходимости соблюдать особые условия работы с низшими хлоридами и пирофорным порошком циркония. Практически все реакции в системе твердофазные, равновесия устанавливаются за длительное время (20—100 ч).

Равновесные коэффициенты разделения, найденные как отношения давления паров $HfCl_4$ и $ZrCl_4$ над соответствующими твердыми низшими хлоридами, довольно велики. Для системы $HfCl_3/ZrCl_3$ $\beta = 18-25$, в случае $HfCl_2/ZrCl_2$ $\beta = 80-190$. Однако в реальных условиях эффективный коэффициент разделения колеблется в пределах 2,7—4,8, несколько увеличиваясь с повышением содержания гафния в исходной смеси тетрахлоридов. Смесь тетрахлоридов рекомендуют восстанавливать при 400° и давлении паров $ZrCl_4$ 380—760 мм рт. ст. 4—8 ч; при этом в трихлорид восстанавливается 90—95% $ZrCl_4$. Тетрахлорид гафния вместе с невосстановленным $ZrCl_4$ отгоняют в виде гафниевого концентрата, содержащего 10—15% Hf. Затем

ZrCl₃ нагревают 3 ч при 550°; при этом он полностью диспропорционирует (133), образующийся ZrCl₄, содержащий 0,18% Hf, отгоняется:



Оставшийся в аппарате твердый ZrCl₂ используют для восстановления новой порции ZrCl₄ по обратимой реакции. Сведений о промышленном применении этого метода нет [15, 16, 90, 104—106].

Ректификация. Ректификация — эффективный метод. Используется в промышленных масштабах для разделения и очистки ряда редких элементов. Для разделения методом ректификации пригодны соединения Zr и Hf, обладающие относительно большей летучестью: алкоголяты, молекулярные соединения тетрахлоридов с хлорокисью фосфора, тетрахлориды. Практическое осуществление ректификации сопряжено со значительными трудностями: алкоголяты кипят только в вакууме, получение молекулярных соединений с хлорокисью фосфора сопряжено с применением ядовитых и огнеопасных соединений фосфора и сложностью выделения циркония и гафния из комплексного соединения после разделения (табл. 84).

Таблица 84

Температуры кипения соединений циркония и гафния

Соединение	Давление, мм рт. ст.	Температура кипения, °C	
		Zr	Hf
Me(C ₄ H ₉ O) ₄	5	89,2	87,6
Me(C ₅ H ₁₁ O) ₄	5	137,0	135,0
3MeCl ₄ ·2POCl ₃	760	360	355

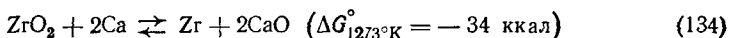
Наиболее перспективно разделение ректификацией тетрахлоридов ZrCl₄ и HfCl₄. Ректификация хорошо вписывается в хлорный метод переработки циркония и металлургические способы получения металлов. Но решение этой задачи технически очень сложно из-за необходимости проводить процесс в области, близкой к критической (см. табл. 73). Ректификацию можно проводить только под давлением выше атмосферного, которое определяется давлением в тройных точках ZrCl₄ и HfCl₄ (соответственно 22,8 и 45,9 атм.). У ZrCl₄ и HfCl₄ весьма узкий температурный диапазон жидкого состояния, равный разности температур в критической и тройной точках (ZrCl₄ 66°, HfCl₄ 20°). Для реального процесса рабочий диапазон температур еще меньше, а это требует очень точного регулирования температуры и давления. Поэтому несколько проще получить ректификацией чистый ZrCl₄ из сырья с природным содержанием гафния и гафниевый концентрат (до 25% Hf). Такой процесс можно проводить под давлением порядка 30 атм. При получении чистого HfCl₄ давление в ректификационной колонне не должно быть меньше 46 атм. Серьезная проблема — подбор конструкционных материалов для ректификационной колонны, способных выдерживать высокое давление, высокую температуру и обладать большой коррозионной стойкостью к агрессивным парам тетрахлоридов [14—16, 53].

Получение металлических циркония и гафния. Технология получения металлического Zr и Hf имеет много общего с технологией Ti.

Аналогия наблюдается в выборе исходных соединений, восстановителей, условий восстановления. Отличия же обусловлены более высокими температурами плавления и меньшей окисляемостью Zr и Hf, большей термодинамической устойчивостью исходных соединений и различиями в агрегатных состояниях. Способы их получения делятся на три группы: 1) металлотермия, 2) электролиз, 3) термическая диссоциация.

Металлотермические способы. Восстановление ZrO_2 и $HfO_2 \cdot ZrO_2$ и HfO_2 — более прочные окислы, чем TiO_2 , поэтому число реагентов, способных их восстанавливать, еще меньше (см. рис. 75). Теоретически ZrO_2 можно восстановить в вакууме углеродом при температуре выше 2000° , однако в продукте восстановления всегда содержатся в значительных количествах углерод и кислород, образующие с цирконием твердый раствор ZrC_xO_y . Пластичный металл этим способом получить не удается, полученный же продукт может быть использован в качестве исходного сырья в иодидном процессе.

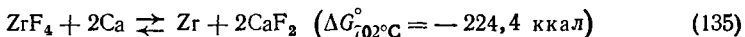
Из металлов для восстановления ZrO_2 и HfO_2 наиболее пригоден кальций (134). Термодинамически реакция может быть доведена до конца, но вследствие образования твердого раствора полученный металл всегда содержит кислород и азот, источником которого является кальций:



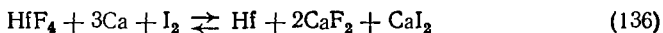
С повышением температуры ΔG° реакции, оставаясь отрицательной, меньше по абсолютному значению. Условия реакции становятся менее благоприятными, содержание кислорода увеличивается.

Двуокись циркония восстанавливают в герметичных стальных реакторах при $950\text{—}1100^\circ$. В реактор загружают ZrO_2 и Ca. Последний берут с избытком от стехиометрии на 20—100%. Реакционную массу выщелачивают водой и соляной кислотой. Порошок циркония, окисляющийся также при выщелачивании, содержит 0,3—3,0% O, 0,03—1,0% N и используется в качестве геттера, для пиротехнических целей и иодидного рафинирования. HfO_2 более прочный окисел, чем ZrO_2 , поэтому восстановление его сопряжено с еще большими трудностями [13—15, 90].

Восстановление фтористых солей. Из термодинамических данных следует, что фториды циркония и гафния могут быть восстановлены кальцием, натрием, магнием, алюминием. Реакция ZrF_4 с Ca начинается при $700\text{—}750^\circ$ и протекает до конца:

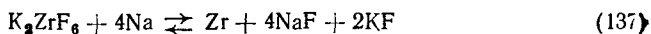


Цирконий получается в виде порошка, так как тепла, выделяющегося при реакции, недостаточно для получения его в расплавленном состоянии. При получении этим же методом гафния для увеличения количества тепла в шихту добавляют иод (136). Гафний получают в виде корольков:

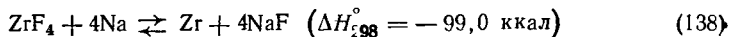


Практическое использование этого метода сдерживается трудностями получения ZrF_4 и HfF_4 .

В качестве исходных материалов более удобны гексафтороцирконат и гексафторогафнат калия. Они кристаллизуются из водных растворов в виде безводных солей, не гигроскопичны, получают в промышленных масштабах. Для восстановления K_2ZrF_6 предложено использовать металлический натрий, более доступный и более чистый, чем кальций. Реакция начинается при 800—900°:



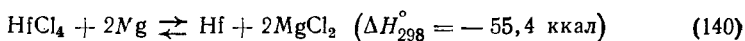
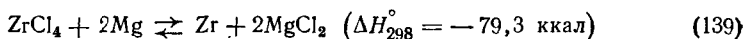
Термодинамические характеристики K_2ZrF_6 не известны; об изменении свободной энергии реакции (137) и ее тепловом эффекте можно судить косвенно по реакции восстановления тетрафторида циркония (138). Для нее при 702° $\Delta G^\circ = -73,4$ ккал. Можно предполагать, что ΔG° реакции (137) не будет сильно отличаться, и восстановление гексафтороцирконата завершается полностью:



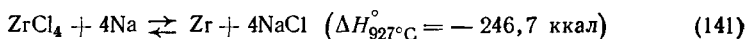
K_2ZrF_6 восстанавливают в герметичных стальных реакторах. В шихту вводят натрий с избытком на 10—20% и смесь NaCl и KCl, которые образуют с NaF и KF расплав при низкой температуре. Расплавленные соли защищают частички металлического циркония от взаимодействия с газами и способствуют получению более чистого металла. После восстановления реакцию массу отмывают спиртом для удаления избытка натрия, а затем выщелачивают водой и разбавленной соляной кислотой. Порошок циркония получается очень мелким (—200 меш.) и при отмывке легко окисляется. Кислород, содержание которого может доходить до 1—2%, не удаляется при последующей переплавке, поэтому порошок циркония не пригоден для получения пластичного металла и используется для тех же целей, что и порошок, получаемый при восстановлении двуокиси.

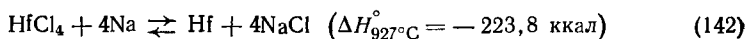
Работая с циркониевым порошком, необходимо соблюдать осторожность, так как он пирофорен. Температура воспламенения в зависимости от чистоты и дисперсности лежит между 75 и 300°. Желательно, чтобы партии порошка не превышали ~20 кг. Хранят его в арго-не или в воде [13, 14, 90].

Восстановление тетрахлоридов магнием. Магнетермический процесс — основной способ получения пластичного циркония и, по всей вероятности, гафния. Термодинамическая возможность реакций (139, 140) определяется тем, что в широком диапазоне температур изменение свободной энергии для них имеет отрицательный знак:



$HfCl_4$ менее энергично восстанавливается, что видно из значений ΔG° реакций (139) и (140), которые при 802° соответственно равны —48,0 и —25,2 ккал. $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ восстанавливаются натрием; восстановление идет более энергично, с большим выделением тепла:





Для реакций (141) и (142) ΔG° при 927° соответственно равны $-115,4$ и $-92,7$ ккал. Имеются сведения о практическом использовании натриеметаллического процесса, а также о восстановлении тетрахлоридов смесью магния (20%) и натрия (80%).

Технология восстановления ZrCl_4 магнием сложнее, чем аналогичный процесс восстановления титана. Подачу жидкого TiCl_4 легко регулировать; твердый ZrCl_4 должен загружаться сразу на весь процесс,

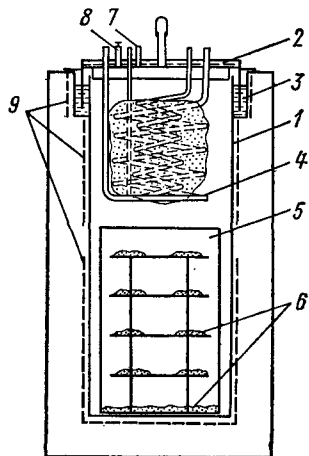


Рис. 110. Аппарат для сублимации тетрахлорида циркония:

1 — реторта; 2 — крышка реторты; 3 — гидравлический затвор; 4 — змеевик, охлаждаемый водой; 5 — контейнер; 6 — неочищенный тетрахлорид циркония; 7 — трубка для откачки реторты; 8 — клапан; 9 — нагреватели

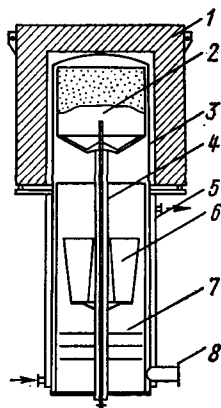


Рис. 111. Схема установки для сепарации циркониевой губки:

1 — печь; 2 — тигель с реакционной массой; 3 — реторта; 4 — опорная колонка; 5 — водоохлаждаемый кожух; 6 — резервуар для солей; 7 — экраны; 8 — фланец для присоединения реторты к вакуумному насосу

подачу его в зону реакции можно регулировать только косвенным путем — интенсивностью нагрева зоны возгонки тетрахлорида. Температура взаимодействия титана с железом около 1085° , циркония — 935° , поэтому верхний температурный предел восстановления титана $960-980^\circ$, циркония $900-920^\circ$. Поскольку восстанавливать необходимо при температуре выше точки плавления MgCl_2 (714°), постольку температурный интервал восстановления циркония ($\sim 180^\circ$) меньше, чем титана ($\sim 250^\circ$). Циркониевая губка менее пориста, чем титановая, поэтому сепарация ее затруднена.

Процесс начинается с очистки ZrCl_4 от продуктов гидролиза в аппарате, аналогичном аппарату для восстановления (рис. 110).

Неочищенный тетрахлорид помещают в контейнер и нагревают. Пары тетрахлорида конденсируются на крышке аппарата, снабженной змеевиковым холодильником; нелетучие оксихлориды остаются в контейнере. После охлаждения крышку с тетрахлоридом переносят на аппарат, в котором проводят восстановление.

Тетрахлорид восстанавливают в атмосфере аргона или гелия в реторте из нержавеющей стали. Реторту помещают в печь с тремя зонами нагрева. Крышку реторты герметизируют гидравлическим затвором из сплава Pb-Sb (247°), предотвращающим разрушение аппарата при резком повышении давления из-за нарушения хода процесса. В нижней части реторты устанавливают стальной тигель, заполненный магнием, количество которого берут с избытком 10—20%. В нижней зоне печи поддерживают температуру 825—875°, т. е. выше температуры плавления Mg и MgCl₂. Температура в верхней зоне 300—350°. ZrCl₄ испаряется со змеевика и реагирует с магнием на поверхности расплава; образующаяся губка опускается на дно тигля. Превышение указанной температуры нежелательно также из-за того, что усиливается испарение магния и развивается реакция восстановления в паровой фазе, приводящая к образованию тонкого пирофорного порошка циркония. Во-вторых, из-за ускорения реакции может быть потеря контроля над процессом. Восстановление длится ~30 ч. За одну операцию можно получить до 900 кг губки при степени использования ZrCl₄ на 94—95%.

В аналогичных аппаратах восстанавливают и HfCl₄. Разница только в том, что температурный интервал восстановления несколько больше, чем для циркония, так как гафний реагирует с железом при более высокой температуре. Для восстановления необходим избыток магния 40—65%. Гафниевая губка более пирофорна, чем циркониевая (13—16, 90).

Переработка реакционной массы. Следующая стадия процесса — отделение солей и избытка магния от продуктов восстановления. Гидрометаллургический способ, заключающийся в выщелачивании измельченной реакционной массы разбавленной соляной кислотой, не пригоден для получения высококачественного металла, так как губка вследствие окисления содержит до 0,2% кислорода. В промышленности применяют вакуумную сепарацию, которую проводят в эвакуированной реторте (10⁻⁴—10⁻⁵ мм рт. ст.) при 885—920° (рис. 111). Тигель с реакционной массой помещают в перевернутом состоянии в верхней части реторты; расплавленные Mg и MgCl₂ стекают в сборники, расположенные в нижней, охлаждаемой, части аппарата. Процесс длится несколько десятков часов. После охлаждения губку вы-

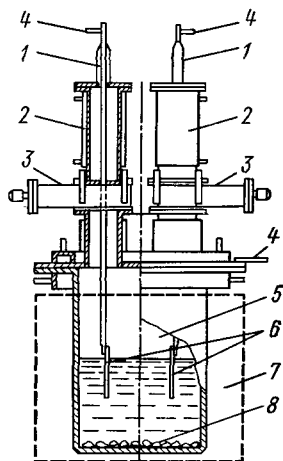


Рис. 112. Ячейка для электролитического рафинирования гафния: 1 — электрододержатель; 2 — шлюз с водоохлаждаемой рубашкой; 3 — задвижка; 4 — токоподводящие шины; 5 — электролизер; 6 — железный катод; 7 — горячая зона; 8 — гафниевая губка

бирают на специальном станке дробят, сортируют переплавляют в электродуговой печи (табл. 85). Гафниевую губку сепарируют таким же образом, но температура может быть выше — до 960°.

Таблица 85

Примерное содержание примесей в различных сортах цирконии и гафния

Сорт металла	O	N	Si	Fe	Al	Ti	Mg
Магнетермическая губка циркония	0,15	0,01	0,01	0,05	0,008	0,0025	0,09
Иодидный цирконий	0,02	0,001	0,003	0,02	0,003	0,001	0,001
Магнетермическая губка гафния	0,175	0,0014	0,01	0,04	0,005	0,005	0,065
Иодидный гафний	0,037	0,04	0,006	0,02	0,004	0,002	0,001
Гафний электронно-лучевой плавки	0,025	0,003	0,007	0,005	0,002	0,001	0,002
Гафний электролитического рафинирования	0,039	—	0,61	0,001	—	—	0,009

Примечание. Дано максимальное содержание примесей.

Магнетермическое восстановление характеризуется следующими средними показателями: выход циркония на операции восстановления 95—96%, на сепарации — 90—92%, на операциях дробления и сортировки — 83—86%. Губку пониженного качества, обычно образующуюся около стенок тигля, рафинируют. Гафниевая губка не удовлетворяет требованиям, которые предъявляются к пластичному металлу, и вся поступает на иодидное или электролитическое рафинирование [13—16, 90, 107].

Электролитическое получение и рафинирование. Цирконий и гафний можно получить электролизом расплавленных сред из хлоридных и хлоридно-фторидных электролитов. Напряжение разложения хлоридов и фторидов циркония и гафния ниже, чем напряжение разложения хлоридов и фторидов щелочных металлов, в расплавах которых проводят электролиз (табл. 86). Zr и Hf вводят в электролит в виде или тетрахлоридов, или фтороцирконатов (фторогафнатов) калия. Электролиз проводят как с нерастворимым, так и растворимым анодом в герметичном электролизере.

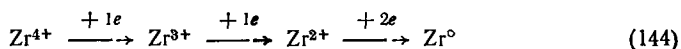
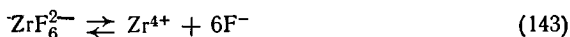
Таблица 86

Напряжение разложения соединений циркония и гафния

Соединение	Температура, °C	Напряжение разложения, В	Соединение	Температура, °C	Напряжение разложения, В
K_2ZrF_6	621	2,10	$ZrCl_3$	827	2,19
K_2ZrF_6	843	1,22	$ZrCl_2$	827	2,34
$ZrCl_4$	621	2,20	$HfCl_4$	827	2,00
$ZrCl_4$	760	1,83	$HfCl_3$	827	2,36
$ZrCl_4$	843	1,41	$HfCl_2$	827	2,46

При электролизе тетрахлоридов в качестве электролита используют NaCl или смесь NaCl и KCl. Вследствие хорошей растворимости тетрахлоридов в расплавах щелочных металлов концентрация их может быть достаточно высокой (до 50%). Тем не менее электролиз в чисто хлоридных ваннах сопряжен с трудностями: тетрахлориды гигроскопичны и легко гидролизуются — электролит постепенно загрязняется оксихлоридами; при высокой температуре тетрахлориды легко испаряются из электролита и конденсируются на холодных частях электролизера. С хлоридной ванной (25% NaCl, 25% KCl и 50% ZrCl₄) удовлетворительные результаты не были получены, цирконий выделялся в виде очень тонкого порошка, который рассеивался по электролиту и легко окислялся на аноде. Лучшие результаты получены при электролизе тетрахлорида гафния в расплаве KCl при концентрации HfCl₄ 10%. Графитовый анод был отделен от катода, что исключало попадание хлора в катодное пространство. HfCl₄ вводили в электролит из сублиматора. Гафний, с выходом по току 90% был получен в виде достаточно крупного порошка, содержащего 0,01—0,04% кислорода. Удовлетворительные результаты были получены при рафинировании некондиционной губки и отходов металлического циркония и гафния, из которых готовились растворимые аноды, в электролите из KCl и NaCl.

Большое практическое значение имеет электролиз хлоридно-фторидных ванн. Цирконий и гафний вводят в электролит (смесь NaCl и KCl) в виде K₂ZrF₆ и K₂HfF₆. Механизм их электролиза полностью не изучен. Можно предполагать, что на катоде идут обратимые реакции диссоциации комплексных анионов, а восстановление идет ступенчато:



На аноде разряжаются ионы Cl⁻; фтор не выделяется, так как его электродный потенциал больше потенциала хлора. Только в очень обедненном хлором электролите разряжаются ионы F⁻; элементарный фтор тотчас же реагирует с графитом анода, образуя CF₄. Суммарная реакция на ванне выражается уравнением



В электролите накапливается фторид калия, поэтому его надо периодически менять. Кроме реакций (143, 144), в электролите могут протекать и другие реакции, осложняющие электролиз, например образование K₃ZrF₇ и K₂ZrCl₆.

Напряжение разложения фторидов гафния выше, чем фторидов циркония, поэтому на катоде в первую очередь выделяется цирконий, а электролит обогащается гафнием. При содержании гафния в исходном материале 1,4% содержание его в электролите может повыситься до 2,6—5,5%, а в порошке циркония снизиться до 0,15—0,45%. Электролиз фторидов поэтому можно использовать как дополнительный метод очистки циркония от гафния.

Электролизом расплава NaCl и KCl, содержащего 30—35% K_2ZrF_6 , при напряжении на ванне 2,5В и катодной плотности тока 400—500 А/дм² получены крупные и чистые кристаллы циркония. При более высокой плотности тока катодный осадок получается мелким. Содержание примесей в катодном осадке уменьшается, если предварительно провести очистной электролиз при напряжении на ванне 1,3—1,5 В. При этом все металлы, более благородные, чем Zr и Hf, выделяются на катоде.

Электролитическое рафинирование осуществить проще, так как оно не сопровождается выделением агрессивных газов, отпадает необ-

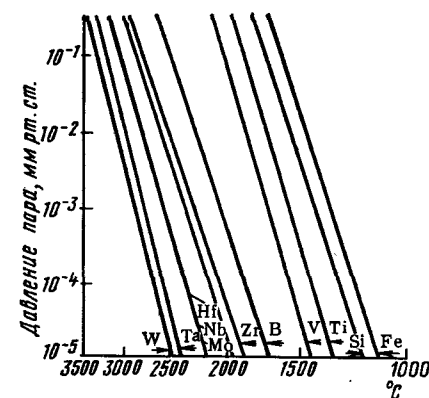
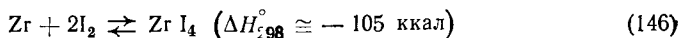


Рис. 113. Зависимость давления паров металлов от температуры.

пропорционируют на тетрахлорид и гафний. Давление пара $HfCl_4$ невелико только при низкой концентрации его в расплаве, поэтому используют электролиты с 3—8% Hf. Электролиз проводят при низкой плотности тока (до 20 А/дм²) в герметичных электролизерах в атмосфере аргона или гелия (рис. 113). Содержание примесей в рафинированном металле значительно ниже, чем в исходном материале (см. табл. 85) [13—16, 89, 90, 108].

Иодидное рафинирование. Рафинирование циркония термическим разложением ZrI_4 в вакууме ($1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) предложили А. Ван-Аркель и И. де-Бур в 1925 г. В основе его лежит реакция, относящаяся к типу химических транспортных:



Для аналогичной реакции гафния $\Delta H_{298}^\circ = -143$ ккал. Следовательно, оба металла переносятся в направлении нагретых частей системы. Термодинамический анализ реакции показывает, что наилучшие условия образования ZrI_4 — относительно низкая температура и высокое давление, для диссоциации — относительно низкое давление и высокая температура.

Константа равновесия (148) термической диссоциации (147) при 1413° К равна $8,9 \cdot 10^{-11}$, а при 1583° К на три порядка больше — $4,3 \cdot 10^{-8}$:



$$K = \frac{p_{\text{I}}^4}{p_{\text{ZrI}_4}}, \quad (148)$$

где p_{I} и p_{ZrI_4} — парциальные давления паров (при высокой температуре молекулы иода диссоциируют).

Константа равновесия, выраженная через степень диссоциации, позволяет для определенной температуры нити, на которой разлагается тетраиодид, установить зависимость степени диссоциации α от общего давления паров иода и тетраиодида:

$$K = p_{\text{общ}}^3 \frac{256 \alpha^4}{(1 + 3\alpha)(1 - \alpha)}. \quad (149)$$

При температуре нити 1600° К и общем давлении 11,2 мм рт. ст. $\alpha = 0,1$; при давлении 0,8 мм рт. ст. $\alpha = 0,9$. С повышением общего давления парциальное давление пара ZrI_4 быстро растет, давление же иода меняется мало. При температуре нити 1600° К и общем давлении 5,4 мм рт. ст. давление пара ZrI_4 становится равным давлению паров иода. Давление паров ZrI_4 2,7 мм рт. ст. над твердым тетраиодидом достигается при 282°С. Следовательно, в зоне образования ZrI_4 должна поддерживаться такая температура. Эти условия соответствуют оптимальным, найденным экспериментально. Другой температуре нити должно соответствовать и другое общее давление. При 1700° К максимальная скорость отложения металла достигается при общем давлении 13 мм рт. ст., т. е. при температуре в зоне образования ZrI_4 выше 282° С.

На скорость переноса металла влияет также и скорость образования ZrI_4 . До 300° С скорость реакции велика, и интенсивность процесса определяется диффузией паров. Выше 300°С процесс усложняется образованием малолетучих ZrI_3 и ZrI_2 . При температуре нити ниже 1300—1400°С у ее поверхности также наблюдается образование ZrI_3 и ZrI_2 , а при 1000—1100°С цирконий не отлагается. Выше 1400°С процесс замедляется вследствие испарения самого металла.

Иодидное рафинирование гафния, по существу, не отличается от рафинирования циркония. Количественное сравнение обоих процессов затруднено отсутствием достоверных термодинамических данных. Вследствие большей прочности HfI_4 константа реакции термической диссоциации его должна быть меньше соответствующей константы для ZrI_4 , поэтому одинаковая степень диссоциации в случае гафния достигается при более высокой температуре нити. Оптимальная температура в зоне образования HfI_4 ~600°, а температура нити ~1600°. Иодидное рафинирование циркония и гафния проводят в аппаратах, аналогичных по конструкции для иодидного рафинирования титана. Для термостатирования аппаратов применяют солевые или масляные

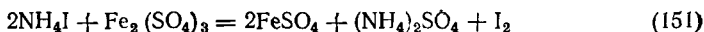
ванны. Иодидный цирконий и гафний отличаются высокой частотой (см. табл. 85).

При рафинировании вследствие наращивания металла увеличивается диаметр прутка, электрическое сопротивление его уменьшается, а следовательно, увеличиваются сила тока и мощность. Вследствие увеличения поверхности прутка увеличивается также и излучаемая энергия. Чтобы температура прутка оставалась постоянной, необходимо равенство подводимой и излучаемой энергий. Это достигается регулированием напряжения в соответствии с так называемой вольт-амперной характеристикой:

$$U^3 I = C, \quad (150)$$

где U — напряжение; I — сила тока; C — константа для данного аппарата при заданной температуре нити.

Иод в процессе рафинирования теоретически не расходуется, если не считать небольших механических потерь. Его регенерируют, тщательно отмывая аппарат водой после удаления прутка металла. При этом гидролизуются ZrI_4 , окисляются и гидролизуются ZrI_3 , ZrI_2 , что сопровождается образованием растворов оксиодида циркония, иодистоводородной кислоты и выделением водорода. Из промывных вод аммиаком осаждают $ZrO(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Раствор NH_4I упаривают, подкисляют серной кислотой и окисляют хромпиком, хлором или сульфатом двухвалентного железа:



Окисленный раствор нагревают до кипения,⁴ сублимирующийся иод собирают в конденсаторе. Из промывных вод регенерируется почти 100% иода [14, 16, 31, 90, 109, 110].

Электронно-лучевая плавка. Электронно-лучевая плавка — наиболее совершенный способ получения слитков тугоплавких металлов. Ее проводят в вакууме ($1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.). При этом достигается значительный перегрев расплавленного металла. В таких условиях скорость испарения металлов в 100—1000 раз выше, чем в случае плавки при атмосферном давлении или низком вакууме. Различие в летучести делает возможным преимущественное испарение отдельных компонентов расплава, в результате чего достигается разделение металлов. Электронно-лучевая плавка — не только метод получения слитков, но и метод рафинирования, позволяющий получать металлы высокой степени чистоты. Летучесть компонентов в системе зависит от давления пара чистых компонентов, содержания их в расплаве, характера взаимодействия и температуры расплава. Зависимость между составом жидкой и газообразной фаз определяется для идеальных растворов законом Рауля. (При высокой степени перегрева расплава металлов, если компоненты расплава не образуют интерметаллических фаз, можно допустить, что расплав подчиняется закону Рауля). Согласно закону Д. П. Коновалова при равновесных условиях пар обогащается тем компонентом, давление пара которого

выше. Коэффициент разделения для двойной системы равен отношению парциальных давлений компонентов:

$$k_p = \frac{p_A}{p_B} = \frac{N_A p_A^\circ}{N_B p_B^\circ}, \quad (152)$$

где p_A и p_B — парциальные давления паров компонентов над расплавом; p_A° и p_B° — давления паров чистых компонентов; N_A и N_B — мольные доли компонентов в расплаве.

При плавке в электронном пучке испарение протекает по молекулярному режиму, когда длина свободного пробега молекул соизмерима с размерами камеры, и динамическое равновесие жидкость — пар не устанавливается. При молекулярном испарении, когда все молекулы после отрыва от поверхности расплава попадают на поверхность охлаждаемых стенок и обратно в расплав не возвращаются, коэффициент разделения k_M выражается уравнением

$$k_M = \frac{N_A p_A^\circ}{N_B p_B^\circ} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}. \quad (153)$$

где M_A и M_B — молекулярные веса компонентов.

В процессе испарения коэффициент разделения меняется. По мере испарения компонента, имеющего большое давление пара, понижается его содержание в расплаве, а следовательно, снижается и содержание в паровой фазе. Относительное содержание менее летучего компонента увеличивается в жидкой и паровой фазах. В пределе при длительном испарении составы обеих фаз будут одинаковыми, и коэффициент разделения станет равным 1. Приравнявая (153) к единице и решая его совместно с (154) для идеальной системы, можно рассчитать равновесный ее состав (155):

$$N_A + N_B = 1, \quad (154)$$

$$N_A = \frac{p_B^\circ}{p_A^\circ \sqrt{\frac{M_A}{M_B}} + p_B^\circ}. \quad (155)$$

Пользуясь (152), (154) и данными о давлении чистых металлов, можно приблизительно рассчитать предельные концентрации примесей в металле после электронно-лучевой плавки. Примеси при плавке удаляются тем эффективнее, чем больше разница в давлениях паров металла и примесей при данной температуре. Так как при электронно-лучевой плавке создается высокая температура, сам переплавляемый металл должен быть достаточно тугоплавким и иметь низкое давление пара.

Электронно-лучевой плавке можно подвергать многие редкие металлы. В технологии же гафния электронно-лучевая плавка, по всей вероятности, является обязательной операцией для получения пластичного металла. Электронно-лучевую плавку гафния проводят в

две стадии: на первой брикет из губки переплавляют с большой скоростью в черновой слиток, на второй стадии плавку проводят медленнее и с высокой степенью перегрева — для лучшего удаления примесей. Очевидно, будут удаляться все примеси с большим давлением насыщенного пара, чем у гафния (см. рис. 113). Например, при 2900° $p_{Ti}^{\circ} \approx 235$ мм рт. ст., $p_{Hf}^{\circ} \approx 0,5$ мм рт. ст. Начальное содержание Ti в переплавляемом гафнии 0,012%. Используя (152) и (154), находим, что коэффициент разделения равен 3,8 (т. е. титан испаряется в 3,8 раза быстрее, чем гафний), а предельная концентрация титана в гафнии 0,003%. Эти данные находятся в хорошем соответствии с опытными (см. табл. 85).

При электронно-лучевой плавке из гафния удаляется также кислород вследствие образования летучей HfO . При $2000^{\circ}K$ давление пара гафния равно $10^{-11,2}$ атм, а давление пара HfO $10^{-7,3}$ атм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Оргел. Введение в химию переходных металлов. «Мир», 1964.
2. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия, т. I, III. «Мир», 1969.
3. А. Барнард. Теоретические основы неорганической химии. «Мир», 1968.
4. М. Сиенко, Р. Плейн, Р. Хестер. Структурная неорганическая химия. «Мир», 1968.
5. Г. Грей. Электроны и химическая связь. «Мир», 1967.
6. Дж. Спайс. Химическая связь и строение. «Мир», 1966.
7. Г. Кребс. Основы кристаллохимии неорганических соединений. «Мир», 1971.
8. Л. Паулинг. Природа химической связи. Госхимиздат, 1947.
9. Я. Г. Горошкеико. Химия титана. «Наукова думка», Киев, 1970.
10. Г. П. Лучинский. Химия титана. «Химия», 1971.
11. В. Н. Еременко. Титан и его сплавы. АН УССР, Киев, 1960.
12. У. Б. Блюменталь. Химия циркония. ИЛ, 1963.
13. Г. Л. Миллер. Цирконий. ИЛ, 1955.
14. Б. Ластман, Ф. Керз. Металлургия циркония. ИЛ, 1959.
15. И. А. Шеква, К. Ф. Карлышева. Химия гафния. «Наукова думка», Киев, 1972.
16. Д. Е. Томас, Е. Т. Хейс. Металлургия гафния. Metallurgizdat, 1967.
17. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Titanium, S—N 41. Weinheim, 1951.
18. Соединения переменного состава, под ред. Б. Ф. Ормонта. «Химия», Л., 1969.
19. Нестехиометрические соединения. Под ред. Л. Манделькориа, «Химия», М., 1971.
20. Х. Дж. Гольдшмидт. Сплавы внедрения, вып. 1, 2. «Мир», 1971.
21. Дж. Бейлар. Химия координационных соединений. ИЛ, 1960.
22. I. Barksdale. Titanium. New-York, 1949.
23. Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. Химия и технология пигментов. Госхимиздат, 1960.
24. Я. Амфлет. Неограниченные иониты. «Мир», 1966.
25. Физико-химия твердого тела. Под ред. Б. Сталлиского. «Химия», 1972.
26. П. О. Грибовский. Керамические твердые схемы. «Энергия», 1971.
27. Н. И. Щепочкина. Физико-химические исследования титанатов бария и железа. АН СССР, 1958.
28. Г. Брауэр. Руководство по препаративной неорганической химии. ИЛ, 1956.

29. И. Г. Рысс. Химия фтора и его неорганических соединений. Госхимиздат, 1956.
30. И. С. Морозов. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. «Наука», 1966.
31. Р. Ф. Рольстен. Иодидные металлы и иодиды металлов. «Металлургия», 1968.
32. Т. Т. Бакуменко. Каталитические свойства редких и редкоземельных элементов. АН УССР, 1963.
33. Л. Г. Хазин. Двоуокись титана. Изд. ЦНИИЦветмета, 1960.
34. В. А. Гармата, Б. С. Гуляницкий, В. Ю. Крамник, Я. М. Липкес, Г. В. Серяков, А. Б. Сучков, Т. П. Хомяков. Металлургия титана. «Металлургия», 1968.
35. Б. А. Галицкий, М. М. Абелев, Л. П. Колосова, В. А. Торопов, Б. Н. Шевелкин. Титан и его сплавы в химическом машиностроении. Mashgiz, 1963.
36. Modern Metals, 29, № 6, 63 (1973).
37. А. Н. Смольянинов. Практическое руководство по минералогии. Госгеолтехиздат, 1955.
38. А. Г. Бетехтин. Курс минералогии. Госгеолтехиздат, 1956.
39. П. Рамдор. Рудные минералы и их сростания. ИЛ, 1962.
40. Требования промышленности к качеству минерального сырья, вып. 73. Титан. Госгеолтехиздат, 1962.
41. Н. А. Буховер. Минеральные ресурсы капиталистических стран. Госпланиздат, 1960.
42. Н. Ф. Олофинский. Электрические методы обогащения. Госгеолтехиздат, 1962.
43. В. В. Родякин, В. Э. Гегер, В. М. Скрыпнюк. Магниетермическое производство губчатого титана. «Металлургия», 1971.
44. Chemische Industrie, Bd 22, № 12, 817 (1970).
45. Основы металлургии, т. 3. Под ред. А.И. Беляева, Н. С. Грейвера. Металлургия, 1963.
46. В. А. Резниченко, М. Б. Рапопорт, В. А. Ткаченко. Металлургия титана (исследование электроплавки титановых шлаков). 1963.
47. Metall Bulletin, № 5493, 37 (1970).
48. Chemical Engineering, 77, № 21, 48 (1970).
49. Engineering and Mining Journal, 170, 94, 98 (1968).
50. Н. Н. Тимошенко, Б. А. Борок, В. Г. Тепленко, Е. В. Соловьева. Титан и его сплавы, вып. 5. АН СССР, 1961, стр. 69.
51. Е. П. Белякова. Титан и его сплавы, вып. 5. АН СССР, 1961, стр. 289.
52. Е. П. Белякова, А. А. Дверняков. Титан и его сплавы, вып. 8, АН СССР, 1962, стр. 124.
53. Б. Г. Коршунов, С. Л. Стефанюк. Введение в хлорную металлургию редких элементов. «Металлургия», 1970.
54. В. В. Сергеев, Н. В. Галицкий, В. П. Киселев. Металлургия титана. «Металлургия», 1964.
55. Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, А. С. Шахов. Химическая термодинамика в цветной металлургии, т. 3. Металлургия, 1963.
56. Н. Н. Мурач, В. Т. Мусиенко. Аллюминотермия титана. Изд. ЦНИИЦветмета, 1958.
57. Основы металлургии, т. I, Под ред. Н. С. Грейвера, Д. Н. Клушина, И. А. Стригина, А. В. Троицкого. Металлургия, 1961.
58. А. И. Иванов, И. А. Суходский. Электролитическое получение титана. Изд. ЦНИИЦветмета, 1961.
59. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Zirkonium, S-N 42. Weinheim, 1958.
60. С. В. Елинсон, К. П. Петров. Аналитическая химия циркония и гафния. «Наука», 1965.
61. А. С. Соловнин, Г. А. Ягодин. Экстракционная химия циркония и гафния, ч. I, Итоги науки, сер. хим. ВИНТИ, 1969.

62. В. В. Сахаров, Л. М. Зайцев, В. Н. Забелин, И. А. Апракси и. ЖНХ, 17, 2392 (1972).
63. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Под ред. Б. Г. Линсеа. «Мир», 1973.
64. V. J. D'Ans, J. Löffler. Z. anorg. allgem. Chemie, 191, 1 (1930).
65. Г. С. Бочкарев, И. Г. Атаиов, Л. М. Зайцев. ЖНХ, 11, 1798 (1966).
66. Л. М. Зайцев, Т. З. Майская, Л. Г. Лаубе, Л. Г. Нехамкин. ЖНХ, 17, 29 (1972).
67. В. Н. Походенко, И. Н. Целик. ЖНХ, 15, 2665 (1970).
68. Л. А. Поспелова, Л. М. Зайцев. ЖНХ, 14, 850 (1969).
69. С. С. Коровин, А. М. Резник, Е. Н. Лебедева, И. А. Апракси и. В кн. «Органические реагенты в аналитической химии циркония». «Наука», 1970, с. 63—103.
70. В. М. Ключников, Л. М. Зайцев, С. С. Коровин, И. А. Апраксин. ЖНХ, 17, 3030 (1972).
71. Актиниды. Под ред. Г. Сиборга, Дж. Каца, ИЛ, 1955.
72. С. Я. Каганович. Цирконий и гафний. АН СССР, 1962.
73. Т. П. Клочихина. Обзор состояния производства и потребления циркония и гафния в капиталистических странах. Цветметинформация. ОНТИ Гиредмета, 1973.
74. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. 2. Под ред. К. А. Власова. «Наука», 1964.
75. Требования промышленности к качеству минерального сырья, вып. 45. Цирконий и гафний. Госгеолтехиздат, 1959.
76. Engineering and Mining Journal, 174, 123 (1973).
77. А. Ш. Вакс, Е. А. Пепеляева. Сборник научных трудов Гиредмета, т. I. Металлургиздат, 1959, с. 562.
78. И. А. Доронин, О. К. Комаров, А. А. Шумейко, Е. Ф. Зив. Научные труды Гиредмета, т. 44, «Металлургия», 1970, с. 79.
79. У. Д. Джемрек. Процессы и аппараты химико-металлургической технологии редких металлов. Атомиздат, 1965.
80. К. Хауффе. Реакции в твердых телах и на их поверхности, ч. 1, 2. ИЛ, 1962.
81. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ. Стройиздат, 1965.
82. К. Мейер. Физико-химическая кристаллография. «Металлургия», 1972.
83. В. В. Белявская, И. Ф. Полетаев, Е. К. Сафронов, Л. Г. Нехамкин. Научные труды Гиредмета, т. 44. «Металлургия», 1972, с. 53, 58, 62.
84. В. В. Белявская, Л. Г. Нехамкин, Е. К. Сафронов. Научные труды Гиредмета, т. 44. «Металлургия», 1972, с. 106.
85. В. Г. Чуланцев, Ю. М. Галкин, Н. С. Чемезов. Тезисы докладов совещания по химии, технологии и применению циркония, гафния и их соединений. ОНТИ Гиредмета, 1971, с. 34.
86. Л. Г. Нехамкин, Л. Г. Лаубе, В. Н. Козлова, Л. М. Зайцев, П. К. Ерошин, И. А. Кукушкина, А. П. Походенко. Научные труды Гиредмета, т. 44. «Металлургия», 1972, с. 68.
87. Н. П. Сажин, Е. А. Пепеляева. Доклад на I Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии. Сб. «Исследования в области геологии, химии и металлургии». АН СССР, 1955, с. 142.
88. В. Н. Козлова, Л. Г. Нехамкин, Л. Г. Лаубе. Научные труды Гиредмета, т. 10. Metallurgizdat, 1963, с. 183.
89. А. И. Евстюхин, В. С. Емельянов, Ю. Г. Годин. Металлургия и металловедение чистых металлов, вып. 3, Атомиздат (МИФИ), 1961, с. 5.
90. Основы металлургии, т. 4. Под ред. Н. С. Грейвера, Н. П. Сапсина, И. А. Стригина. «Металлургия», 1967.
91. Л. Н. Комиссарова, В. Е. Плющев. Усп. химии, 25, 1197 (1956).

92. Ф. Хадсвелл, Дж. М. Хатчен. Сб. «Извлечение и очистка редких металлов». Атомиздат, 1956, с. 490.
93. М. Бенедикт, Т. Пигфорд. Химическая технология ядерных материалов. Атомиздат, 1960.
94. Дж. М. Флетчер. Сб. «Извлечение и очистка редких металлов». Атомиздат, 1956, с. 22.
95. В. В. Фомин. Химия экстракционных процессов. Атомиздат, 1960.
96. А. М. Розен. Сб. «Экстракция». вып. 1. Атомиздат, 1962, с. 6.
97. Р. М. Даймонд, Д. Г. Так. Экстракция неорганических соединений. Атомиздат, 1962.
98. Ю. А. Золотов, Б. З. Иофа, Л. К. Чучалин. Экстракция галогенидных комплексов металлов. «Наука», 1973.
99. Ж. Юре, Р. Сен-Жам. Химия ядерного горючего. Госхимиздат, 1956, с. 513.
100. Ф. Хадсуэл, Дж. М. Хатчен. Химия ядерного горючего. Госхимиздат, 1956, с. 533.
101. Н. А. Peterson, G. H. Beyeg. A. J. Ch. E. Journal, 2, 38 (1956).
102. R. P. Cox, H. C. Peterson, G. H. Beyeg. Ind. Eng. Chem., 50, 141 (1958).
103. Н. А. Wilhelm, K. A. Walsh, J. V. Kerrigan. Патент США 2753250, 03.07.56.
104. Л. П. Рузинов, С. Ф. Белов. Изв. вузов. Цветная металлургия, № 6, 105 (1960).
105. Н. А. Филатова, В. А. Кожемякин, Т. И. Хазанова. Научные труды Гиредмета, т. 24. «Металлургия», 1969, стр. 249.
106. Н. А. Филатова, В. А. Кожемякин, Б. Г. Коршунов. Научные труды Гиредмета, т. 44, «Металлургия», 1972, с. 74.
107. Journal of Min. Metall. Inst. Japan., 86, 41 (1970).
108. Г. Е. Каплан, Г. Ф. Силина, Ю. Н. Остроушко. Электролиз в металлургии редких металлов. Металлургиздат, 1963.
109. Г. Шефер. Химические транспортные реакции. «Мир», 1964.
110. Е. К. Сафронов, А. С. Назаров. Научные труды Гиредмета, т. 10, Металлургиздат, 1963, с. 200.
111. Г. Ф. Заборонок, Т. И. Зеленцов, А. С. Ронжин, В. Г. Соколов. Электронно-лучевая плавка металла. «Металлургия», 1965.
112. В. Эйтель. Физическая химия силикатов. ИЛ, 1962.
113. Н. А. Торопов. Химия силикатов и окислов. «Наука», Л., 1974.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава I. Скандий	3
Химия скандия	
Физические и химические свойства (3). Соединения с кислородом (4). Соли кислородсодержащих кислот (5). Роданиды скандия (9). Соединения с галогенами (11). Соединения с другими неметаллами (13). Литература (14).	
Технология скандия	14
Важнейшие области применения (14). Минералы, руды и месторождения скандия (16). Методы отделения и очистки скандия от примесей (18). Технология переработки скандийсодержащего сырья (30). Переработка отходов вольфрамового и оловянного производств (36). Получение металлического скандия (42). Литература (43).	
Глава II. Иттрий, лантан и лантаноиды	46
Краткая история открытия и распространение в природе лантана и лантаноидов (49). Физические и химические свойства иттрия и лантаноидов (51). Соединения с кислородом. Окислы (54). Гидроокиси (55). Соли кислородсодержащих кислот (57). Соли органических кислот (67). Соединения с галогенами (69). Феррицианиды (73). Роданиды (73). Соединения с серой (73). Соединения с другими неметаллами (74). Комплексные соединения (77). Литература (82).	
Технология редкоземельных элементов	86
Важнейшие области применения (86). Минералы, руды РЗЭ и их обогащение (90). Переработка монацита (95). Переработка других видов сырья (104). Извлечение РЗЭ из апатита (105). Методы разделения РЗЭ (106). Принципиальные схемы разделения РЗЭ (138). Получение редкоземельных металлов (140). Металлотермическое получение редкоземельных металлов (141). Литература (148).	
Глава III. Германий	154
Химия германия	154
Физические и химические свойства (154). Соединения с кислородом (156). Германьевые соли кислородсодержащих кислот (160). Галогениды германия (164). Гидриды (168). Взаимодействие с прочими неметаллами (169). Соединения с металлами (170). Комплексные соединения (170). Органические соединения (172).	
Технология германия	173
Области применения и масштабы производства (173). Распространение в природе и типы месторождений (174). Распределение германия при переработке полезных ископаемых (176). Извлечение германия (179). Технологические схемы извлечения германия из различного вида сырья (184). Получение высокочистого германия (191). Восстановление двуокиси германия (197). Кристаллофизическая очистка германия (197). Прочие способы получения чистого элементарного германия (203). Литература (204).	
Глава IV. Титан, цирконий и гафний	208
Общая характеристика (208). Физические и химические свойства (211).	
Титан	214
Химия титана	214
Соединения с кислородом (214). Соли кислородсодержащих кислот (223). Соединения с галогенами (225). Соединения с другими неметаллами (230). Сплавы титана с металлами (237). Органические соединения (239).	
Технология титана	240
Важнейшие области применения (240). Минералы. Руды. Месторождения. Обогащение руд (243). Некоторые экономические данные (247). Прометаллургическое и химическое обогащение титановых концентратов (248). Сернокислотный способ переработки титановых концентратов (252). Хлорный способ переработки титановых концентратов (256). Получение металлического титана (268).	
Цирконий и гафний	279
Химия циркония и гафния	279
Соединения с кислородом (279). Соли кислородсодержащих кислот (285). Соединения с галогенами (291). Соединения с другими неметаллами (300). Сплавы с металлами (301). Комплексообразование (305).	
Технология циркония и гафния	306
Важнейшие области применения циркония и его соединений (306). Применение гафния и его соединений (308). Минералы, руды и месторождения циркония. Обогащенные циркониевые руды (309). Некоторые сведения из экономики (311). Обезжелезнение цирконовых концентратов (312). Технология соединений циркония (313). Сплавление и спекание циркона со щелочами и карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов (313). Выделение циркония из растворов (321). Спекание циркона с комплексными фторидами (322). Спекание циркона с комплексными фторидами (322). Хлорирование цирконийсодержащих материалов (323). Разделение циркония и гафния (329). Получение металлических циркония и гафния (345). Литература (356).	