

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ч А С Т Ь III

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

**Издание 2-е, переработанное
и дополненное**

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



**МОСКВА
«ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1978**

540
Х46
УДК 546 (0.75)

П. С. Киндяков, Б. Г. Коршунов, П. И. Федоров, И. П. Кисляков

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

Химия и технология редких и рассеянных элементов.
Х46 Ч. III. Под ред. К. А. Большакова. Учеб. пособие для
вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., «Высш. школа», 1976.

320 с. с ил.

На обороте титула авт.: П. С. Киндяков, Б. Г. Коршунов,
П. И. Федоров, И. П. Кисляков.

Книга представляет собой учебное пособие по специальным курсам для студентов химико-технологических вузов. В третьей части книги изложены основы химии и технологии ванадия, ниобия, тантала, селена, теллура, молибдена, вольфрама, рения. Наибольшее внимание уделено свойствам соединений элементов, имеющих значение в технологии. В технологии рассмотрены важнейшие области применения, рудное сырье и его обогащение, получение соединений элементов из концентратов и отходов производства, современные методы разделения и очистки элементов.

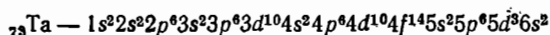
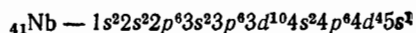
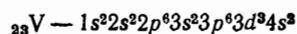
Пособие составлено по материалам, опубликованным в советской и зарубежной печати по 1972 г. включительно.

Х $\frac{20502-389}{001(01)-76}$ 79—76

540

© Издательство «Высшая школа», 1976 г.

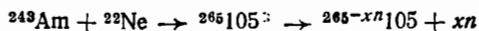
Атомы ванадия, ниобия и тантала имеют характерное для переходных элементов строение: их валентные электроны расположены в двух внешних слоях, в периферийном слое — два электрона (у ниобия — один). С предпоследнего слоя в определенных условиях эти элементы отдают еще до трех электронов (ниобий — до четырех). Валентность ванадия, ниобия и тантала в соединениях бывает II, III, IV и V. Валентность V в обычных условиях наиболее стабильна. Электронные формулы элементов подгруппы ванадия:



Ванадий, ниобий и тантал — тугоплавкие металлы серого цвета, твердые, но легко поддающиеся механической обработке. Все три металла образуют кубические объемно-центрированные кристаллические решетки: параметры: $a = 3,0282$; $3,3007$; $3,2997$ Å соответственно. Их основные физико-химические и механические свойства приведены в табл. 1*.

В компактном состоянии металлы весьма устойчивы к действию различных реагентов. Так, ниобий и тантал нерастворимы во всех кислотах, кроме плавиковой. Ванадий растворяется не только в HF, но и в тех кислотах, которые являются сильными окислителями: в HNO_3 , в царской водке. Растворы щелочей на них не действуют, однако расплавленные щелочи постепенно их растворяют. В виде порошков ванадий, ниобий и тантал при нагревании энергично реагируют с кислородом, хлором и серой. Реакционноспособнее среди них ванадий. Наибольшее число известных химических соединений образует ванадий, наименьшее — тантал. По этой причине восстановление окислов и других

* В 1970 г. в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) синтезирован 105-й элемент путем бомбардировки америция ускоренными ионами неона. В результате ядерной реакции и возникающего при этом возбужденного составного ядра получены атомы элемента — аналога тантала:



Период полураспада ядер нового элемента, который предложено назвать нильсборнем в честь Нильса Бора, около 2 с.

Некоторые свойства элементов подгруппы ванадия [1—9]

Свойства	Ванадий	Ниобий	Тантал
Атомный радиус, Å	1,3112	1,4292	1,4289
Атомный объем, см ³ /г-атом	9,1	7,32	10,9
Ионный радиус V^{5+} , Å	0,4	0,69	0,68
Изотопы (природные)	47; 48; 49; 50; 51; 52;	93	180, 181
Плотность, г/см ³ . . .	6,11	8,5	16,6
Температура плавления, °С	1900 ± 25	2415	2996 ± 50
Температура кипения, °С	3000	3300	5300
Твердость по Бринеллю, кг/мм ²	360	75 (отожж.) 200—250 (деформ.)	45—125 (отожж.) 125—350 (деформ.)
Скрытая теплота плавления, кал/г	80	—	37
Скрытая теплота испарения, кал/г	—	1840	—
Удельная теплоемкость, кал/г·град	0,115 (при 0—100°)	0,640 (при 0°С)	0,034 (при 20°)
Удельное электросопротивление $\times 10^6$, Ом·см	26 (после холодной обработки)	13,1	13,1 (протянутая проволока 60% обжатия)
Температурный коэффициент электросопротивления $\times 10^4$, $\frac{\text{Ом} \cdot \text{см}}{\text{град}}$	35 (при 20°)	39,5 (при 20°С)	38,2 (при 0—100°)
Удельная магнитная восприимчивость $\times 10^6$. .	+1,4 (при 18°)	+1,5 (при 18°)	0,87
Коэффициент линейного расширения $\times 10^6$. .	9,6 (при 20—500°)	7,1 (при 0—100°)	6,6 (при 0—500°)
Коэффициент теплопроводности, кал/(см·с·град)	0,074 (при 100°)	0,130 (при 100°)	0,130 (при 20—100°)
Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов, барн/см ²	—	1,2	20
Работа выхода электронов, эВ	—	4,01	4,12

соединений до металла оказывается труднее всего у ванадия. Восстановление же до низших валентностей, наоборот, идет наиболее легко у ванадия, особенно в растворе. Все три металла способны поглощать значительное количество водорода.

Гидраты пятиокисей всех элементов в той или иной мере растворимы в сильных кислотах и растворах щелочей. Однако V_2O_5 , Nb_2O_5 и Ta_2O_5 правильнее считать окислами кислотными, так как они образуют соли преимущественно с окислами основного характера. Способность соединений пентавалентных элементов подгруппы гидролизаться уменьшается в направлении от ванадия к танталу.

Химически ниобий и тантал имеют между собой значительно больше сходства, чем с ванадием. Одна из главных причин этого — лантаноидное сжатие, делающее близкими их ионные радиусы (см. табл. 1).

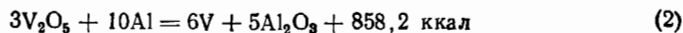
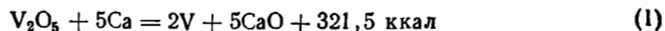
ХИМИЯ ВАНАДИЯ

В 1801 г. мексиканский минералог дель Рио, исследуя пробу свинцовой руды, выделил некоторые соли нового элемента, которые при действии на них кислот давали соединения красного цвета. Элемент был назван эритронием (от греческого «эритрос» — красный). Однако вскоре после работ других исследователей, а также после собственной проверки дель Рио решил, что он имел дело с соединениями хрома. В 1830 г. швед Н. Г. Зефстрём открыл в железной руде из Таберга (Швеция) новый элемент, которому дал название «ванадий» по имени древнескандинавской богини красоты Ванадис из-за цветового многообразия соединений элемента. В 1831 г. немецкий химик Ф. Вёлер, который сам был близок к самостоятельному открытию того же элемента, показал тождественность ванадия и эритрония. В 1867 г. английский химик Г. Роско выделил металлический ванадий (чистоты около 96%) путем восстановления VCl_2 водородом. В дальнейшем многие исследователи безуспешно пытались получить более чистый ванадий. Ванадий в силу трудности его очистки от кислорода, азота, углерода и водорода получался только в виде хрупких образцов. Лишь в 1927 г. Мардену и Ричу удалось получить первые образцы ковкого ванадия восстановлением V_2O_5 кальцием.

Ванадий широко распространен в природе и составляет около 0,02% от веса земной коры, т. е. примерно столько же, сколько цинк и никель. Однако он более рассеян и присутствует в виде следов во многих рудах. Собственные руды ванадия очень редки. Небольшое его количество найдено в железных, свинцовых, свинцово-цинковых, свинцово-медных и алюминиевых рудах [15, 16]. Практически весь ванадий земной коры находится в ее твердой оболочке — литосфере — в изверженных породах, где он вследствие близости размеров ионных радиусов V^{3+} и Fe^{3+} изоморфно замещает катион железа (III).

Получение чистого ванадия сопряжено с большими трудностями ввиду повышенной реакционной способности металла при высокой температуре по отношению к кислороду, азоту и некоторым другим элементам. Большинство методов получения металлического ванадия сводится к восстановлению его окислов или галогенидов (главным образом хло-

ридов) различными восстановителями. Распространенный способ получения — восстановление V_2O_5 кальцием или алюминием в присутствии флюсов ($CaCl_2$ и др.):



Эффективный восстановитель V_2O_5 — мишметалл (смесь редкоземельных элементов). Мишметалл, как Ca и Al, имеет большое сродство к кислороду, и реакция восстановления сопровождается большим выделением тепла. Восстановлением водородом получается металл чистой 99,5—99,9%:



Способ получения термическим разложением диоксида VI_2 на вольфрамовой проволоке позволяет получать металл высокой чистоты. Этот способ аналогичен получению Ti из $TiCl_4$. Чистый V, обладающий высокой пластичностью, может быть получен металлотермическим или электрохимическим восстановлением различных соединений ванадия с последующей электронно-лучевой переплавкой металла [5].

Физические и химические свойства. Ванадий химически относительно активен. Некоторые его физико-химические свойства см. в табл. 1. Чистый металл, не содержащий нитрида и карбида, пластичен. Его можно легко протягивать в проволоку и прокатывать в листы и тонкую фольгу при обычной температуре. Металл, содержащий нитриды или карбиды, тверд и хрупок. В виде порошка при нагревании энергично соединяется с кислородом, серой и хлором. Компактный металл при обычной температуре даже во влажном воздухе остается блестящим. При нагревании в воздухе и в кислороде сначала темнеет, изменяя цвет, покрывается окислами различной степени окисления и, наконец, сгорает в V_2O_5 . При нагревании в атмосфере водорода поглощает его, а при нагревании в атмосфере азота образует нитриды. В избытке хлора сгорает в VCl_4 . Изучено взаимодействие ванадия с большим числом металлов и неметаллов. Данные о характере взаимодействия в соответствующих двойных и тройных системах с участием ванадия приведены в монографиях [5, 13].

Соединения с кислородом. О к и с л ы. Получено четыре типа соединения ванадия с кислородом: закись ванадия VO (или V_2O_2), полуторакс V_2O_3 , двуокись VO_2 (ее же называют четырехокисью, обозначая V_2O_4) и, наконец, пятиокись V_2O_5 . В литературе описан ряд промежуточных окислов с валентностью ванадия между IV и V.

Закись ванадия VO — черный аморфный порошок. Может быть получена нагреванием хлорокиси ванадия (III) $VOCl$ при красном калении в токе H_2 или нагреванием стехиометрических количеств V_2O_3 и порошка V:



Закись ванадия долгое время принимали за металлический ванадий из-за способности проводить электрический ток, из-за высокой плотности [5] и металлического блеска. Не растворяется в воде.

В атмосфере хлора сгорает в VOCl_3 . Имеет основной характер: в разбавленных кислотах растворяется, образуя соли ванадия (II). Растворы этих солей в воде окрашены в фиолетовый цвет. Растворенные соли неустойчивы, так как очень легко окисляются.

Соли V(II) изоморфны с солями Fe(II), Cr(II), Mn(II). При действии щелочей на растворы солей V(II) выпадает буро-коричневая дигидроокись $\text{V}(\text{OH})_2$, быстро окисляющаяся в тригидроокись $\text{V}(\text{OH})_3$. Помимо простых солей, например сульфата $\text{VSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, V(II) входит в состав различных двойных и комплексных солей. Так, соль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{VSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ аналогична по составу известной соли Мора.

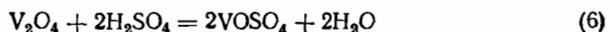
Полутораокись ванадия V_2O_3 — черный порошок. Получается нагреванием V_2O_5 или метаванадата аммония в атмосфере H_2 при 900° . Температура плавления 1965° . В отсутствие воздуха устойчива вплоть до температуры белого каления, однако на воздухе постепенно окисляется, переходя в индигово-синие кристаллы:



V_2O_3 образует с FeO, MgO, MnO, CaO двойные соединения, например $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ со структурой шпинели. При нагревании на воздухе, как и все низшие окислы ванадия, окисляется до V_2O_5 . Имеет основной характер. В воде, растворах щелочей, кислотах (за исключением HNO_3 и HF) не растворяется. Кислые растворы соединений ванадия (III) зеленого цвета. Раствор аммиака, добавленный к кислым водным растворам окиси ванадия, выделяет зеленый осадок тригидроокиси $\text{V}(\text{OH})_3$, которая по мере окисления изменяет цвет до коричневого. $\text{V}(\text{OH})_3$ обладает основным характером — в избытке щелочей не растворяется.

Кислородсодержащие соли, как и другие соединения V(III), несколько устойчивее соединений V(II). Примеры солей V(III): ванадиево-калиевые квасцы $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{V}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, ванадиево-цезиевые квасцы $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{V}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

Четырехокись ванадия V_2O_4 (или двуокись VO_2) получается при слабом нагревании V_2O_5 с углем, сплавлением V_2O_5 с щавелевой кислотой, медленным окислением на воздухе V_2O_3 . Цвет V_2O_4 зависит от способа получения и изменяется от голубого до почти черного. V_2O_4 амфотерна. Валентность ванадия в VO_2 , по данным последних исследований, три и пять, т. е. более точная формула $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$. Считают также, что в VO_2 , кроме связей металл — кислород, имеются связи металл — металл. Наличие таких групп взаимодействующих атомов — кластеров* — в решетках определяет магнитные, электрические и другие свойства ненасыщенных соединений ванадия (и других переходных элементов). При растворении V_2O_4 и ее гидратов в неокисляющих кислотах получают синие растворы солей ванадия или диванадила, например:



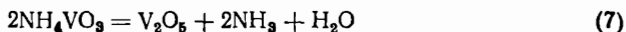
Радикал VO^{2+} , несущий два положительных заряда, называется ванадилом. Его димер $\text{V}_2\text{O}_2^{4+}$ называют диванадилом. Растворы солей

* Cluster (англ.) — группа, гроздь, рой.

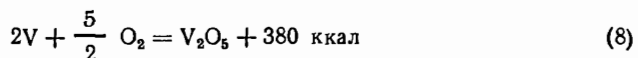
ванадила получают восстановлением растворов V_2O_5 в H_2SO_4 амальгамой Bi, азотистой кислотой, двуокисью серы и некоторыми органическими веществами. Выделенные из раствора гидратированные соли ванадила синие, безводные соли — зеленые или бурые.

Из растворов с избытком H_2SO_4 при упаривании кристаллизуются светло-синие гидраты кислого ванадилсульфата $2VOSO_4 \cdot H_2SO_4$; его также называют диоксотрисульфатодиванадиевой (IV) кислотой $H_2[V_2O_2(SO_4)_3]$. Производные этого соединения, например $K_2SO_4 \cdot 2VOSO_4$, — светло-синие квадратные пластинки. Другой ряд двойных соединений ванадилсульфата типа $Me_2SO_4 \cdot VOSO_4$ можно рассматривать как оксодисульфатованадаты (IV) $Me_2[VO(SO_4)_2]$. При действии щелочей на растворы солей ванадила выпадает грязновато-серый гидрат $V_2O_4 \cdot 7H_2O$. При растворении V_2O_4 в щелочах образуются растворы солей тетраванадистой кислоты $H_2V_4O_9$, называемых ванадистокислыми или ванадитами, или гипованадатами. Ванадиты натрия и калия растворяются в воде. $H_2V_4O_9$ в свободном состоянии не получена.

Пятиокись ванадия, или ванадиевый ангидрид, V_2O_5 — наиболее важное из всех соединений ванадия. Исходное вещество для получения многих соединений ванадия. Получается нагреванием метаванадата аммония на воздухе:



Реакцию надо проводить, перемешивая продукт и обеспечивая хороший доступ воздуха к нему во избежание восстановления V_2O_5 аммиаком до низших окислов и нитрида. Получают также гидролизом $VOCl_3$ и других соединений V(V) с последующим обезвоживанием гидрата $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Нагревание на воздухе или в кислороде порошкообразного ванадия, низших его окислов и карбида тоже ведет к получению V_2O_5 , хотя реакция обычно не протекает полностью. Образование V_2O_5 из элементов сопровождается большим выделением тепла:



V_2O_5 бывает двух модификаций — аморфной и кристаллической. Аморфная — красный, оранжевый или желтый порошок, кристаллическая — красного цвета. Получающаяся в лаборатории разложением NH_4VO_3 — аморфна. В кристаллическую модификацию ее переводят, нагревая до плавления и затем охлаждая. Плотность V_2O_5 3,36, т. пл. 660° . Плавление сопровождается выделением кислорода; наличие соединений щелочных металлов способствует разложению.

Вещество негигроскопично. Растворимость в воде невелика: 0,005—0,07% при 25° — по данным различных авторов. Водные растворы V_2O_5 имеют кислую реакцию. Реагируя со щелочами, дают соли. В зависимости от кислотности раствора выделяющаяся в осадок гидратированная V_2O_5 имеет состав $V_2O_5 \cdot 3H_2O$, $V_2O_5 \cdot 2H_2O$ и $V_2O_5 \cdot H_2O$, что соответствует орто-, пиро- и метаванадиевым кислотам. На рис. 1 представлены области существования фаз в системе $V_2O_5-H_2SO_4-H_2O$ при 25 и 75° . Три ветви каждой из изотерм отвечают выделению из

растворов перечисленных гидратных форм при увеличивающейся концентрации H_2SO_4 . Если концентрация H_2SO_4 при 25° выше 53,17% и при 75° выше 57,56% (четвертая ветвь изотерм), то в растворе устойчива фаза V_2O_5 . При добавлении минеральных кислот к растворам ванадатов постепенно изменяется состав ионов, содержащих ванадий. В конечном счете из раствора выпадает красновато-коричневый студенистый осадок гидратированной пятиокиси $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Гидратированная пятиокись очень легко образует коллоидные растворы.

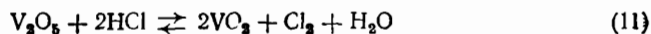
Пятиокись ванадия и ее растворы в кислой среде в ряде случаев являются окисляющими агентами. Степень восстановления ванадия зависит от природы восстановителя, его концентрации и других условий. Так, SO_2 в отсутствие влаги восстанавливает V_2O_5 до VO_2 :



Нагревание значительно ускоряет реакцию. Эта реакция вместе со способностью двуокиси ванадия окисляться кислородом до V_2O_5 лежит в основе действия ванадиевых катализаторов в производстве H_2SO_4 . Сухой хлористый водород в присутствии водоотнимающего вещества образует окситрихлорид VOCl_3 :



В то же время концентрированная соляная кислота при нагревании растворяет V_2O_5 , выделяя хлор:



Реакция обратима. Для полного восстановления V(V) до V(IV) необходимо поддерживать высокую концентрацию HCl . В водных растворах солей, подкисленных серной кислотой, ванадий легко восстанавливается амальгамой висмута до V(IV), магнием — до V(III) и цинковой амальгамой — до V(II). Некоторые приемы восстановления, сопровождаемые последующим окислением восстановленных растворов ванадия титрованным раствором KMnO_4 , были предложены для количественного определения V.

В а н а д а т ы [30, 31]. Соли, в состав которых в качестве кислотной части входит в химически связанном состоянии V_2O_5 , очень многочисленны. Они носят название ванадиевокислых солей или ванадатов и подразделяются на несколько типов. Наиболее обычны три типа ванадатов: орто- $3\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, или Me_3VO_4 , пиро- $2\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, или $\text{Me}_4\text{V}_2\text{O}_7$, мета- $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, или MeVO_3 (где Me — ион одновалентного металла). Некоторые из солей имеют в своем составе сверх того некоторое число молекул воды.

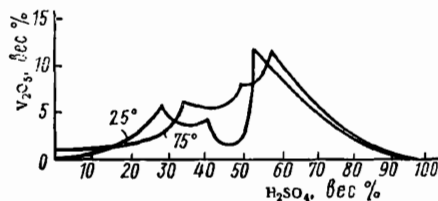
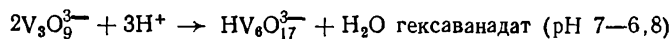
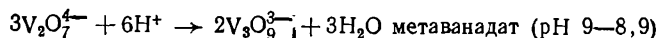
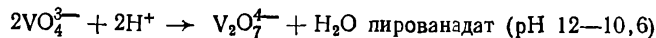
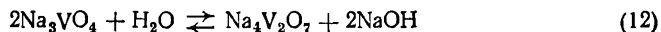


Рис. 1. Изотермы растворимости 25 и 75 в системе $\text{V}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$

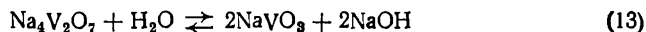
Кроме указанных типов солей, существует обширный класс ванадийсодержащих солей, называемых поливанадатами. Отношение числа молекул V_2O_5 в составе этих солей к числу молекул основного окисла выше, чем в метаванадатах. Пример — гексаванадаты — соли гексаванадиевой кислоты $H_4V_6O_{17}$ (или $3V_2O_5 \cdot 2H_2O$). При обработке ортованадата натрия Na_3VO_4 возрастающими количествами соляной кислоты в конечном растворе находят ионы $[HV_6O_{17}]^{3-}$. Изменение состава ионов происходит в следующей последовательности (начиная с иона VO_4^{3-} , присутствующего в случае ортованадата):



Наиболее устойчивы в растворах метаванадаты, наименее — ортованадаты, которые разлагаются водой даже на холоду, переходя в пиросоли:



При кипячении растворов пиросоли переходят в метасоли:

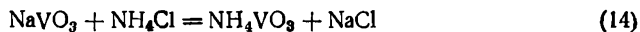


Реакции обратимы: связывание образующейся щелочи сдвигает равновесие в сторону образования метасолей.

Растворение V_2O_5 в растворах NaOH ведет к образованию в системе V_2O_5 — Na_2O — H_2O твердых фаз V_2O_5 , $Na_4V_2O_7$, Na_3VO_4 , $Na_8V_2O_9 \cdot 12H_2O$ при 75° и V_2O_5 , $Na_2V_6O_{16} \cdot 20H_2O$, $Na_4V_2O_7 \cdot 18H_2O$, $Na_3VO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_8V_2O_9 \cdot 30H_2O$ при 25° . Диаграмма растворимости системы V_2O_5 — Na_2O — H_2O приведена на рис. 2 (С. З. Макаров и А. Г. Репа).

Метаванадаты щелочных металлов и магния растворяются в воде.

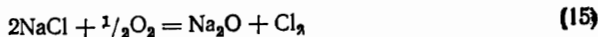
Метаванадат аммония NH_4VO_3 — наиболее известная ванадийсодержащая соль. Применяется для получения V_2O_5 и других ванадийсодержащих солей. NH_4VO_3 получают, добавляя большой избыток NH_4Cl к концентрированному раствору $NaVO_3$:



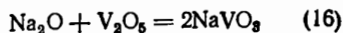
Эту же соль можно получить растворением V_2O_5 в избытке раствора аммиака с последующим добавлением спирта (NH_4VO_3 в спирте не растворяется). В 100 мл воды при $12,5^\circ$ растворяется 0,44 г NH_4VO_3 . Выделение ванадия из растворов в составе метаванадата аммония дает возможность отделить его от большинства примесей, которые остаются в растворе.

Метаванадат натрия $NaVO_3$ получается растворением V_2O_5 в водном растворе Na_2CO_3 или NaOH. Соль содержит две молекулы воды. Безводный $NaVO_3$ получается обжигом V_2O_5 (или другого продукта,

содержащего V_2O_5) с $NaCl$ в присутствии воздуха. V_2O_5 интенсифицирует реакцию между $NaCl$ и O_2 :



В случае обжига ванадийсодержащих материалов с $NaCl$ оба продукта — Na_2O и Cl_2 — способствуют вскрытию этих материалов. Мета-ванадат натрия получается в результате реакции



Если исходные объекты содержат Fe , Mn и т. д., то последние при водном выщелачивании в раствор не переходят, а ввиду значительного содержания щелочи в растворе образуют гидроокиси. Растворимость $NaVO_3$ 21,1 г в 100 мл воды при 25° .

Метаванадат кальция $Ca(VO_3)_2 \cdot 4H_2O$ получают кипячением раствора, содержащего NH_4VO_3 и $CaCl_2$. Соль лимонно-желтая, растворимость в воде 0,0091 и 0,125 моль/л при 20 и 70° соответственно. Для нее характерно образование пересыщенных растворов, из которых ее можно выделить выщелачиванием спиртом.

На практике ванадий осаждают в виде ортованадата кальция $3CaO \cdot V_2O_5$, добавляя избыток известкового молока или твердой окиси кальция.

Метаванадат железа (II) $Fe(VO_3)_2$ получают действием соли $Fe(II)$ на раствор KVO_3 . Легко растворяется в соляной кислоте, мало — в воде (в 100 мл $\sim 1,8$ г при 100°) и растворах $NaCl$.

Перванадаты. При действии H_2O_2 на растворы метаванадатов щелочных металлов образуются соли типа $Me_xV_2O_x$ ($x > 7$) — производные надванадиевой кислоты $H_4V_2O_x$, не выделенной в свободном состоянии. Растворы перванадатов окрашены в желтый цвет (в сильноокислых растворах — красный), что используется в аналитической химии. Перванадаты имеют желтый цвет, не растворяются в спирте и разрушаются, выделяя кислород, при воздействии H_2SO_4 на их растворы.

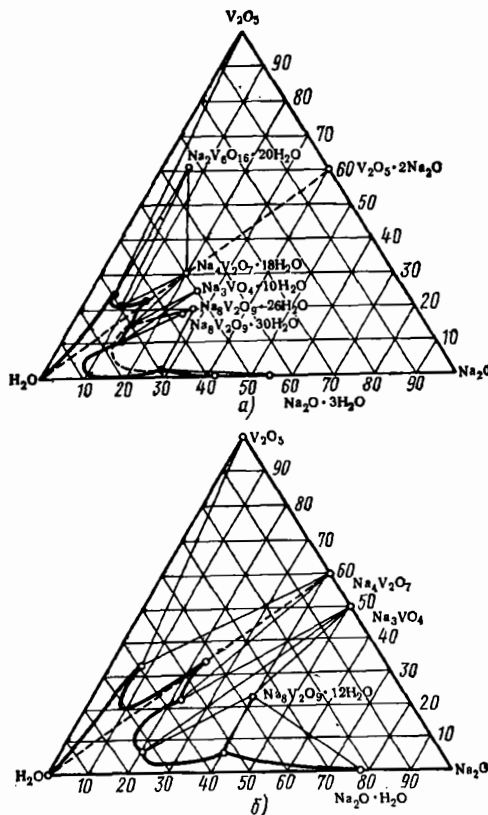


Рис. 2. Изотермы растворимости 25° (а) и 75° (б) в системе $V_2O_5-Na_2O-H_2O$

Ортованадаты Na_3VO_4 , K_3VO_4 и др. можно получить, сплавляя V_2O_5 с карбонатом или гидроокисью металла. Из них только соли натрия и калия хорошо растворимы в воде.

При сливании растворов солей Fe(III) и солей с ванадат-ионом образуется желтый осадок ортованадата железа (III) FeVO_4 . Эта соль всегда содержит воду. Безводный ортованадат железа может быть получен при обработке синего раствора сульфата ванадила $\text{V}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2$ раствором железо-аммонийных квасцов. После нейтрализации аммиаком выпадают осадки гидратного типа, имеющие весьма различный состав и окраску. Вследствие окисления железом ванадия (IV) вначале выделяется безводная желтая соль FeVO_4 , потом гидрат четырехокиси, гидроокись железа (II) и их смеси.

Растворимость FeVO_4 , прокаленной при 750° , $\sim 1,5$ г в 100 мл воды при 100° . Образование солей железа используется иногда для выделения ванадия из растворов.

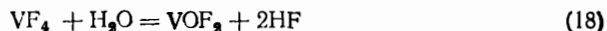
Соединения с галогенами. Ф т о р и д ы. С фтором ванадий образует соединения VF_3 , VF_4 , VF_5 , а также гидрат $\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Трифторид ванадия VF_3 получается взаимодействием фтористого водорода с VCl_3 при температуре темно-красного каления. Если упаривать раствор V_2O_5 во фтористоводородной кислоте, выделяется $\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Тетрафторид ванадия VF_4 получается взаимодействием сухого фтористого водорода с VCl_4 при -28 — 0° . Соль представляет собой коричнево-желтый порошок, легко разлагаемый водой. Выше 325° диспропорционирует:



Оксидифторид ванадия VOF_2 — желтое вещество. Получается как продукт гидролиза VF_4 :



Пентафторид ванадия VF_5 — единственное соединение, в котором на 1 атом V приходится 5 атомов Hal. Очень склонен к гидролизу: продукт гидролиза — гидратированная V_2O_5 .

Окситрифторид ванадия VOF_3 получают по реакции



VOF_3 — бледно-желтое кристаллическое вещество, чрезвычайно гигроскопическое, образует ряд двойных солей, например $3\text{KF} \cdot 2\text{VOF}_3$, $2\text{KF} \cdot \text{VOF}_3$.

Х л о р и д ы. Известны хлориды VCl_2 , VCl_3 , VCl_4 , а также оксихлориды VOCl , VOCl_2 .

Дихлорид в силу легкой окисляемости получают только сухим путем. Для этого рекомендуется совместно пропускать пары VCl_4 и H_2 через стеклянную трубку, нагретую до темно-красного каления, или действовать газообразным HCl на феррованадий. VCl_2 — сильный восстановитель: обесцвечивает лакмус, индиго, выделяет металлы из растворов солей золота, серебра, платины и т. д. При кристаллизации из расплавленных смесей с NaCl не обнаруживает склонности к образованию комплексных соединений или двойных солей. Однако с другими

щелочными металлами образуются $KVCl_3$, K_2VCl_4 , $CsVCl_3$ (рис. 3) [10].

Трихлорид легко получается при небольшом нагревании VCl_4 :

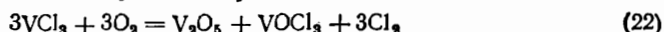


Фиолетово-красные кристаллы VCl_3 хорошо растворяются в воде.

При нагревании в вакууме или в токе азота VCl_3 диспропорционирует:

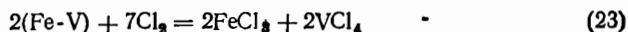


При нагревании на воздухе идет реакция



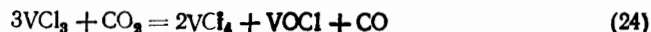
Известен кристаллогидрат $VCl_3 \cdot 6H_2O$.

Тетрахлорид легко получается хлорированием феррованадия хлором при 250—300°:



VCl_4 может быть отогнан от образующегося одновременно $FeCl_3$ или выщелочен тетрахлоридом углерода, в котором VCl_4 в отличие от $FeCl_3$ хорошо растворяется. Феррованадий можно заменить карбидом или нитридом ванадия, а хлор заменить S_2Cl_2 , $SOCl_2$ и некоторыми другими хлорирующими агентами. VCl_4 — бурая вязкая жидкость; пл. 1,83, т. пл. — 28°, т. кип. 153°. Гидролизуются во влажном воздухе, образуя соляную кислоту. В воде быстро гидролизуются, образуя оксидхлорид $VOCl_2$, окрашивающий раствор в синий цвет.

О к с и х л о р и д ы. Оксидхлорид ванадия $VOCl$ — коричневое кристаллическое вещество. Может быть получен нагреванием VCl_3 в атмосфере CO_2 при температуре ~700°:



Другой метод получения $VOCl$ — восстановление $VOCl_3$ водородом при температуре красного каления. $VOCl$ растворяется в воде.

Оксидхлорид ванадия $VOCl_2$ — зеленое кристаллическое вещество, разлагающееся выше 300°C. Получается нагреванием V_2O_5 с VCl_3 в запаянной ампуле при 600°. Обладает акцепторными свойствами по отношению к хлоридам щелочных металлов, пиридину, аминам, арсинам и фосфинам. При упаривании смеси V_2O_5 , этилового спирта и разбавленной HCl получается гидрат $VOCl_2 \cdot xH_2O$.

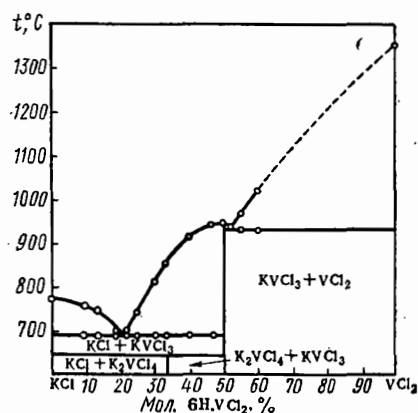
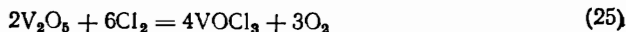
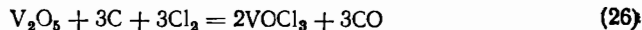


Рис. 3. Диаграмма плавкости системы VCl_2 — KCl

Окситрихлорид ванадия VOCl_3 — подвижная, желтая, прозрачная жидкость; пл. 1,84, т. кип. 127°. Может быть получен нагреванием V_2O_5 в токе Cl_2 при температуре $\sim 600^\circ$:



В присутствии угля реакция идет при 200—400°:



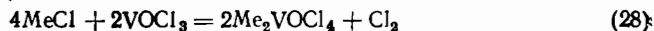
Вместо Cl_2 можно брать сухой HCl в присутствии P_2O_5 в качестве водоотнимающего средства (см. 10).

Во влажном воздухе и при обработке небольшим количеством воды VOCl_3 , гидролизуясь, покрывается красными хлопьями V_2O_5 :



В большом количестве воды V_2O_5 переходит в раствор. Разбавленные растворы, имеющие коричневый или красный цвет (в зависимости от концентрации ванадия), выделяют Cl_2 при стоянии и становятся синими: получается раствор, содержащий V(IV) .

Окситрихлорид не взаимодействует с AlCl_3 , FeCl_3 , NbCl_5 и TaCl_5 . С хлоридами щелочных металлов и аммония оксихлорид образует тетрахлороксованадаты:



(где $\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$). Соединения весьма гигроскопичны, хорошо растворимы в разбавленных кислотах [11].

Иодиды. Диодид ванадия VI_2 — темно-фиолетовые гексагональные кристаллы. Может быть получен синтезом из элементов. Не растворяется в абсолютном спирте, бензоле, тетрахлориде углерода, сероуглероде. На воздухе частично окисляется, окрашиваясь в бурый цвет.

Триодид ванадия VI_3 — коричнево-черный, кристаллический, весьма гигроскопичный порошок. Растворяется в воде, придавая ей бурый цвет. Растворяется также в абсолютном спирте. Не растворяется в бензоле, тетрахлориде углерода, сероуглероде. Может быть получен нагреванием смеси элементов при 300°. При 400° в вакууме разлагается на VI_2 и I_2 .

Соединения с серой. V и S образуют соединения V_2S_2 (VS), V_2S_3 и V_2S_5 .

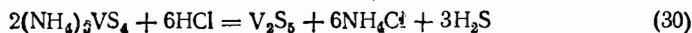
Сульфид ванадия V_2S_2 (VS) получается нагреванием V_2S_3 в среде H_2 при 850—1100° в течение нескольких суток или сплавлением V_2O_5 с S при 400° в атмосфере CO_2 . Это темно-синее или темно-коричневое вещество. Легко окисляется на воздухе до V_2O_5 и SO_2 . Неокисляющие кислоты на холоду не действуют на V_2S_2 . Азотная кислота легко с ним взаимодействует.

Диванадийтрисульфид V_2S_3 — черный порошок. Получают его, действуя CS_2 на V_2O_5 , нагретую до 700°. При нагревании на воздухе V_2S_3 окисляется до V_2O_5 и SO_2 . При продолжительном нагревании с небольшим избытком серы при 400° идет реакция



Избыток серы в прореагировавшей массе удаляют сероуглеродом.

Пентасульфид ванадия V_2S_5 — черное вещество. Кроме только что приведенного метода, может быть получен из растворов солей тиованадиевых кислот при подкислении их разбавленными неокисляющими кислотами, например соляной или серной:



Бесцветный раствор сульфида аммония растворяет V_2S_5 . При этом получается красный, содержащий тиованадат аммония $(NH_4)_3VS_4$.

По отношению к кислотам и воздуху V_2S_5 ведет себя подобно низшим сульфидам ванадия. При термической диссоциации V_2S_5 выше 500° получается V_2S_3 , а выше 950° — V_2S_2 . Кроме того, в системе ванадий — сера отмечены соединения $V_2S_{2,45}$ и область непрерывного ряда твердых растворов $V_2S_{2,45}$ — V_2S_2 .

V_2S_5 , подобно V_2O_5 , — вещество, от которого производится орто-, пиро- и метатиованадиевые кислоты, соответствующие таким же ванадиевым кислотам. В свободном состоянии они неизвестны, но соли их получены. Так, тиосоли щелочных металлов и аммония получаются при растворении V_2S_5 в растворах щелочей, сульфидов и полисульфидов щелочных металлов или аммония. Эти соли можно рассматривать как обычные орто- и пированадаты, в которых все атомы кислорода или часть их замещены на атомы серы, например: $VO_4^{3-} \rightarrow VS_4^{3-}$, VOS_3^{3-} , VO_3S^{3-} ; $V_2O_7^{4-} \rightarrow V_2S_7^{4-}$, $V_2OS_6^{4-}$ и др.

Водные растворы тиованадатов и окситиованадатов обычно красные с различными оттенками.

Соединения с другими неметаллами. Нитриды. Ванадий образует несколько соединений с азотом. Более других изучены VN_2 и VN .

VN_2 — черный порошок, получается взаимодействием азота с порошком ванадия при 750 — 850° . Окисляется во влажном воздухе, выделяя аммиак. Быстро реагирует с горячей HNO_3 . При нагревании переходит в VN . Термическое разложение NH_4VO_3 в токе аммиака при 1000 — 1100° также ведет к получению VN .

VN — серо-коричневый порошок, плотность $\sim 5,5$, температура плавления 2300° . Давление диссоциации невелико: $0,2$ мм рт. ст. при 1203° . Химически очень стоек, окисляется только при сильном нагревании. HCl и H_2SO_4 на него не действуют, HNO_3 окисляет, переводя в раствор. При нагревании с водяным паром (400°) образуется аммиак. Получен и описан нитрид V_3N .

Карбид ванадия VC получается следующими методами: 1) нагреванием смеси V_2O_3 и C (в форме сажи); 2) нагреванием V_2O_5 , гидрида ванадия и сажи; 3) карбидизацией V_2O_5 в токе H_2 при 1700° ; 4) действием CO на V при 500 — 800° . В последнем случае, очевидно, ванадий вначале катализует реакцию



Затем он соединяется с углеродом в карбид. VC — темно-серое вещество с металлическим блеском, т. пл. $\sim 2750^\circ$. Вода и HCl на карбид не действуют даже при красном калении. При нагревании в кислороде он сгорает в V_2O_5 , а при нагревании в азоте переходит в нитрид.

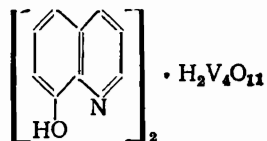
Система — ванадий — водород. Ванадий способен растворять водород. Растворимость уменьшается с повышением температуры. Максимальное количество водорода, которое ванадий может удерживать при комнатной температуре, ~42 атомн. %. Образование определенных химических соединений в системе ванадий — водород с достоверностью не установлено.

Гетерополисоединения ванадия. Ванадий образует ряд сложных солей — так называемых гетерополисолей: ванадомолибдатов, ванадовольфраматов, ванадофосфатов, уранилванадатов и т. д. Серия гетерополисолей ванадия и молибдена может быть выражена формулой $m\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{V}_2\text{O}_5 \cdot p\text{MoO}_3 \cdot q\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me} = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Ba}$ и др.; $m = 2, 3$; $n = 1, 2$, $p = 4, 5$; q — от 4 до 48).

Серия гетерополисолей ванадия с вольфрамом: $m\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{V}_2\text{O}_5 \cdot p\text{WO}_3 \cdot q\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me} = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{Ba}, \text{Cu}, \text{Sr}$ и др.; $m = 2, 3$; $n = 1, 3$; $p = 4, 6, 14$; $q = 6—24$). Гетерополисоединения ванадия образуются только в кислых растворах.

Для большинства гетерополисоединений характерен ряд общих свойств. Так, соответствующие им кислоты довольно сильные, хорошо растворяются не только в воде, но и в эфире. Они, как правило, растворяются в воде и хорошо кристаллизуются. Труднее других растворяются обычно соли NH_4^+ , Cs^+ , Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, а также сложных и органических катионов. Для всех гетерополиокислот характерно то, что они легко разрушаются избытком щелочи. Устойчивость их по отношению к кислотам различна. Их окраска от желтой до красно-фиолетовой.

Органические комплексные соединения. 8-Оксихинолин реагирует с ванадатами щелочных металлов, образуя желтую оксихинолиновую соль тетраванадиевой кислоты:



Образованием этого соединения аналитически обнаруживают ванадий.

Галогенопроизводные ванадия различной степени окисления образуют многочисленные комплексные соединения с разнообразными лигандами (L), содержащими атомы O и N, состава $\text{VOHal}_3 \cdot \text{L}, \text{VHal}_4 \cdot \text{L}, \text{VHal}_4 \cdot 2\text{L}$, например $\text{VOCl}_3 \cdot \text{L}$ (здесь L — пиридин, тетраметиламмоний), $\text{VCl}_4 \cdot 2\text{L}$ (L — ацетонитрил, пиридин, хинолин, изохинолин и др.). Все эти соединения легко гидролизуются и окисляются на воздухе. Более подробно об органических комплексных соединениях ванадия можно прочитать в [1].

ТЕХНОЛОГИЯ ВАНАДИЯ

Важнейшие области применения [5, 12—14]. Применять ванадий в металлургии в качестве легирующих добавок стали еще в конце прошлого столетия. Возможность использования самого металла и сплавов

на его основе появилась совсем недавно — после освоения производства чистого металла. Значительная его часть используется в виде окислов, солей и других соединений.

Черная металлургия, потребляющая около 90% ванадия, использует его легирующие, раскисляющие и карбидообразующие свойства. В специальных сортах сталей он способствует образованию тонкой и равномерной структуры, делает сталь более плотной, повышает вязкость, предел упругости, предел прочности при растяжении и изгибе, расширяет интервал закалочных температур. Карбиды ванадия повышают твердость стали, увеличивают сопротивление истиранию и ударным нагрузкам. Ванадий — важная добавка в инструментальной (до 2%) и конструкционной (до 0,2%) сталях, сталях для газопроводов высокого давления. Развитие тяжелого и транспортного машиностроения обязано ванадиево-марганцевой стали, отличающейся большим сопротивлением удару и усталости. Ванадий используется для легирования сталей в комбинации с хромом, никелем, молибденом, вольфрамом. Им легируют также чугун. В машиностроении применяют чугуны с присадкой 0,1—0,35% V для изготовления паровых цилиндров, поршневых колец и золотников паровых машин, прокатных валков, матриц для холодной штамповки. Он — компонент сплавов для постоянных магнитов. Вводят в сталь его в виде феррованадия — сплава железа с 35—80% V.

Цветная металлургия применяет ванадий в производстве сплавов на нежелезной основе (медно-ванадиевые сплавы, ванадиевые бронзы). Из сплава Ti с 4% Al и 4% V изготовляют элементы авиационных реактивных двигателей, ракет и т. д. Аналогичное применение находят сплавы Ti-13V-11Cr-3Al и Ti-6Al-4V (цифра перед символом элемента означает его процентное содержание в сплаве). Упоминается в литературе применение ванадия как материала для оболочек ядерных реакторов и для покрытия топливных элементов.

Химическая промышленность использует различные химические соединения ванадия. V_2O_5 имеет большое значение как активный катализатор при синтезе органических веществ (ацетальдегида и уксусной кислоты, бензальдегида и бензойной кислоты) и в сернокислотном производстве. Ванадием заменяют платиновый катализатор при контактном способе производства H_2SO_4 .

Ванадаты элементов I—III групп используются для получения люминофоров с белым свечением и со свечением в любом диапазоне видимого света, для применения в ртутных лампах высокого и низкого давления, для цветных и обычных кинескопов. Описаны лазеры на основе ортованадатов Y, La, Gd, Lu. В сельском хозяйстве растворимые соли мышьяковистованадиевой кислоты используют в качестве фунгицидов и инсектицидов. Текстильная промышленность применяет ванадаты в качестве протрав при крашении хлопчатобумажных тканей. В медицине применение ванадия основано на окислительных и антисептических свойствах его соединений. Соединения ванадия широко используются в стекольной и керамической промышленности благодаря их разнообразной окраске, а также в фотографии и кинематографии в качестве проявителей, сенситизаторов и красителей фильмов и отпечатков.

Минералы, руды и месторождения. Обогащение ванадиевых руд. Весовое содержание ванадия в земной коре (0,02%) превышает содержание меди, цинка или свинца. Однако самостоятельные промышленные месторождения встречаются редко—он рассеян в различных минералах и горных породах. Характерная особенность промышленных ванадиевых руд— комплексность. Из собственно ванадиевых минералов (всего их известно более 50) наибольшее значение имеют следующие.

Роскоэлит $KV_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ — ванадийсодержащий мусковит (32,4% V_2O_5). Руда представляет собой песчаник, сцементированный роскоэлитом. Содержание V_2O_5 достигает 3—5%. Месторождения известны в Западной Австралии, США и СССР. Состав руд одного из роскоэлитовых месторождений СССР [15]: 1,57% V_2O_5 , 53,80% SiO_2 , 11,40% Al_2O_3 , 0,71% CaO , 0,68% MgO , 1,06% S , 10,2% Fe_2O_3 , следы MnO , 0,30% P_2O_5 .

Патронит $V_2S_5 \cdot xS$ — очень редкий минерал. Известно лишь одно крупное месторождение в Перуанских Андах. Содержит 19—25% V_2O_5 . Ассоциирован с гипсом, куискуитом.

Ванадинит $Pb_5[VO_4]_3Cl$. Встречается в зоне окисления свинцово-цинковых сульфидных месторождений. Содержит 19,40% V_2O_5 . Крупнейшие месторождения в Юго-Западной Африке (Тсумеб, Отави, Абенаб). Найден в СССР. К этому же типу относится ряд других минералов, в которых свинец частично замещен цинком и медью: деклуазиты (месторождение — Брокен-Хилл в Северной Родезии).

Карнотит $K_2(UO_2)_2[VO_4]_2 \cdot 3H_2O$. Содержит 19,80% V_2O_5 . Распространен в зоне выветривания осадочных пород, главным образом песчаников, обогащенных органическими остатками. Известные месторождения находятся в США (штаты Колорадо, Юта, Нью-Мексико). В добываемой сейчас руде 1,5—2,0% V_2O_5 , 0,2—0,4% U_3O_8 . К этому же типу уранил-ванадатов относится тюямунит $Ca(UO_2)_2[VO_4]_2 \cdot 8H_2O$, образующийся за счет замещения в карнотите калия на кальций. Содержит 19,06% V_2O_5 , 59,96% UO_3 . В рассеянном состоянии ванадий находится в образованиях магматического и осадочного происхождения. Среди них имеются следующие.

Магнетиты и титаномагнетитовые руды и пески. Ванадий в них изоморфно замещает железо (радиусы ионов

Таблица 2

Содержание V_2O_5 и TiO_2 в титаномагнетитах, %

Страна и район	V_2O_5	TiO_2
Канада	0,3—0,4	10—20
Швеция (Таберг)	0,5	17
СССР (Урал)	0,2—0,5	5—6
Индия и Пакистан	1,4—1,9	11—14
ЮАР	1,8	Нет данных

V^{3+} и Fe^{3+} соответственно 0,65 и 0,67 Å). В табл. 2 приведено содержание ванадия в пересчете на V_2O_5 и TiO_2 в титаномагнетитах различных месторождений [15].

Крупные месторождения титаномагнетитов найдены также в США (штаты Нью-Йорк, Вайоминг и др.), Финляндии, КНР, Индии. Бокситы часто содержат ванадий. Некоторые алюминиевые заводы предусматривают попутное получение ванадиевых концентратов. Железо-фосфористые руды многих месторождений (Лотарингия, Скандинавия, СССР — керченские руды) содержат до 0,1% V_2O_5 . В рудах этого типа ванадий, по всей вероятности, изоморфно замещает фосфор. Ванадий-содержащие фосфориты (до 0,3% V_2O_5 и до 34% P_2O_5) представлены огромными залежами в США (штаты Айдахо, Монтана, Юта, Вайоминг). Предполагается, что ванадий здесь присутствует в углеводородах органического вещества, содержание которого в них достигает 10—15%.

Ванадийсодержащие горючие полезные ископаемые. Ванадий концентрируется в асфальтитах (минерал патронит содержит до 25% V_2O_5 — Перу), битумах нефти, горючих сланцах. В колорадских асфальтитах (США) содержится до 1,17% V_2O_5 , а в их золе — 25% V_2O_5 . Асфальтиты некоторых советских месторождений, по данным А. П. Виноградова и А. К. Русакова, содержат 7—11% V_2O_5 . В битумах 0,1% V_2O_5 и более (район Кордеваль, Ю. Альпы). В мазутах из нефти Вайоминга (США) 0,01—0,03% V_2O_5 . В золе венесуэльской нефти 5—35% V_2O_5 , иранской ~5%. В СССР основной источник ванадия — железные руды.

Обогащение. Роскоэлитовые руды, представляющие собой песчаники, плохо обогащаются. Обогащение включает следующие операции: дробление, помол, мокрое обогащение по плотности на столах. Содержание V_2O_5 в концентрате при этом повышается до 7—8%. Патронит как сульфидную руду обогащают флотацией. Патронит при этом вместе с углистым веществом отделяется от примесей. В результате последующего обжига получается концентрат, содержащий ~80% V_2O_5 , 14% SiO_2 , 4% Fe_2O_3 , 1,5% NiO , 1,5% MoO_3 . Обогащение ванадинитовых концентратов включает дробление, помол, выделение концентратов гравитационным способом и их флотацию. Типичный состав концентратов из руд южноафриканского месторождения Абенаб (%): 18,31 V_2O_5 , 45,15 Pb, 0,36 Cu, 13,90 Zп, 0,041 P, 3,15 CaO. Титаномагнетиты большинства месторождений легко обогащаются магнитной сепарацией, за исключением случаев, когда зерна ильменита и магнетита мелки и взаимно прорастают. При магнитной сепарации магнетит $FeO(Fe, V)_2O_3$ отходит в магнитную фракцию, а ильменит $FeO \cdot TiO_2$ — в немагнитную. Так, магнетитовые концентраты, получаемые при обогащении титаномагнетитов месторождения Отанмяки Ойи (Финляндия), содержат 65—66% Fe, 0,5% V и незначительное количество TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO, CaO [15, 16].

Титаномагнетиты основных отечественных месторождений — Куусинского, Первоуральского и др. (Урал) — характеризуются крупнокристаллической структурой. Их можно обогащать магнитной сепарацией, отделяя ильменитовую фракцию от магнетитовой. Однако при обогащении в ильменитовых хвостах теряется часть присутствующей

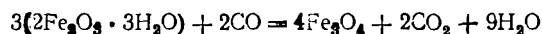
щего в руде ванадия, а магнетитовый концентрат содержит около 4—5% TiO_2 . Извлечение ванадия из руды в концентрат ~ 70% [4]. В табл. 3 приведено содержание наиболее важных компонентов в сырой кусинской руде и продуктах ее обогащения.

Таблица 3

Состав кусинской руды и продуктов ее обогащения, %

Материалы	SiO_2	FeO	Fe (общ.)	TiO_2	Cr_2O_3	P_2O_5	V_2O_5
Руда	6,0—7,5	28—29	48—49	13,0—14,0	0,65	0,035	0,68
Ильменитовый концентрат . . .	3,0	35—36		40—41			
Магнетитовый концентрат . . .			62—64	4,0—5,0			0,95—
Ванадиевый концентрат		21—22	56—58				1,00 0,78

Обогащать ванадийсодержащие бурые железняки можно методом отмывки с последующим обжигом и магнитным обогащением. При обогащении отмывкой руду измельчают и промывают в специальных промышленно-протирочных аппаратах. В результате повышается содержание железа и ванадия (от 0,06—0,08 до 0,093% для керченской руды). При обжиге руды (в шахтных, вращающихся и других печах) в присутствии газообразного восстановителя (генераторный, коксовый газы) слабомагнитные железорудные минералы превращаются в сильномагнитные — Fe_3O_4 или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Так, при восстановительном обжиге лимонита идет процесс:



Современное состояние производства. Сведения по экономике. Основные производители ванадия и его соединений в капиталистическом мире — США, ЮАР и Финляндия (табл. 4). Добыча ванадия в 1970 и 1973 гг. была 18,6 и 20,4 тыс. т соответственно (в пересчете на V_2O_5) [16]. Основной потребитель ванадия — США: в 1970 и 1973 гг. потребление было 5220 и 6400 т соответственно в пересчете на металл. Резкое повышение добычи ванадиевых руд в США и других странах, начиная с 1949 г. объясняется организацией в США в больших масштабах производства урана. Три четверти добываемого ванадия приходилось на карнититовые руды, содержащие уран. Другие крупные производители ванадия (в том числе и импортирующие ванадийсодержащие концентраты) — Великобритания (экспорт из Северной Родезии и ЮАР), ФРГ (лотарингские железные руды), Швеция (ванадиевые шлаки, получаемые при переделе титаномагнетитовых чугунов в сталь), Норвегия (титаномагнетиты), Италия (железистые бокситы, нефтяная зола), Намибия (полиметаллические руды).

Около 83% V расходуется в виде феррованадия и нового ванадиевого сплава (83—86% V, 10—13% C, 1—3% Fe). Новый сплав, полу-

Таблица 4

Добыча ванадиевых руд (в пересчете на V_2O_5), тыс. т

Страны	1966 г.	1967 г.	1968 г.	1969 г.	1970 г.	1973 г.
Всего	15,4	15,7	18,2	18,3	18,6	20,4
В том числе: . . .						
США	8,5	8,2	10,6	9,1	9,5	8,6
ЮАР	2,8	3,4	3,1	4,6	4,3	8,6
Финляндия	1,7	2,1	2,1	2,4	2,3	2,7

чивший название «карван», по свойствам не уступает феррованадию, а стоимость его значительно ниже. Около 3% ванадия расходуется в виде V_2O_5 , 3% — в виде ванадата аммония. Экспортная цена на V_2O_5 5,7—4,0 долл. за 1 кг (1970—1973 гг.), феррованадия 11,57—9,2 долл. в расчете на 1 кг ванадия, карвана 7,7—7,9 долл. в расчете на 1 кг ванадия; 99%-ного металлического ванадия (1967 г.) — 7,59 долл. за 1 кг [16]. В СССР установлены следующие цены на продукты ванадиевого производства: 40%-ный феррованадий марки ВД-1 — 3205 руб. за 1 т, V_2O_5 плавная (75% V_2O_5) — 3080 руб. за 1 т [15], ванадий алюминотермический — 31 руб. за 1 кг, ванадий электролитический — 150 руб. за 1 кг.

На территории СССР не найдено крупных месторождений собственно ванадиевых руд, и проблема промышленного получения металла была решена использованием рассеянного ванадия, встречающегося в отечественных железных рудах [17, 18]. При доменной плавке ванадий-содержащих железных руд или агломератов после магнитного обогащения получается ванадиевый чугуно, в который переходит 80—85% V. Извлечение ванадия из чугуна складывается из следующих стадий: 1) получение обогащенного ванадием шлака в процессе передела чугуна в сталь; 2) переработка ванадиевого шлака с получением V_2O_5 , ванадата кальция или ванадата железа; 3) выплавка феррованадия; 4) получение металлического ванадия или его соединений высокой степени чистоты.

Состав ванадиевых шлаков зависит от состава чугуна и способов его передела. Ванадий и другие примеси, находящиеся в чугуне, — кремний, марганец, хром, фосфор — в составе окислов переходят в шлак. Поэтому для получения шлаков с высоким содержанием окислов ванадия следует стремиться выплавлять чугуны с низким содержанием кремния и марганца и повышенным содержанием ванадия. Состав ванадиевого шлака зависит от характера руды, из которой выплавлен чугуно. Рассмотрим отдельно извлечение ванадия из фосфористых, железных и титаномагнетитовых руд. Химический состав этих руд приведен в табл. 5.

Извлечение ванадия из фосфористого чугуна. Богатые ванадием шлаки (до 4—5% V) получают при переделе фосфористого чугуна в две стадии. Сначала продувают чугуно в конверторе с кислой футеров-

Таблица 5

Химический состав ванадиевых железных руд, %

Руда	Fe (общ.)	TiO ₂	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Потери при прокаливании
Качканарская (Урал)	59,0	2,7	6,3	0,40	2,1	2,9	3,1	0,01	0,58	0,07	Не опр.
Первоуральская (Урал)	42—43	4—4,5	13—14	Не определяли					0,55	0,13	То же
Фсфсфистая железная (Керчь)	41,4	Не опр.	16,50	Не опр.	2,43	0,75	0,61	1,06	0,05	Не опр.	16,7

кой. В первую очередь окисляется ванадий, который переходит в образующийся шлак. Ванадиевый шлак сливают. Дальнейший передел чугуна ведут в конверторе с основной (долсмитовой) футеровкой. Дополнительно вводят в конвертор известь. Получают фосфористые (томасовские) шлаки с содержанием до 20% P_2O_5 , использующиеся после помола в качестве удобрений.

Извлечение ванадия из титаномагнетитовых руд. TiO₂ в титаномагнетитах затрудняет доменную плавку руды, так как повышает температуру плавления и вязкость шлаков. Для устранения этого в шихту предложено добавлять доломит (способ акад. М. А. Павлова)—образуются менее вязкие и менее тугоплавкие шлаки. Титансмагнетитовые руды, в которых ильменит и магнетит образуют сравнительно крупные вкрапления, подвергают электромагнитному обогащению. При этом ванадий, связанный с магнетитом, переходит в магнитную фракцию, а ильменит — в слабомагнитную. Для плавки в домне магнитный концентрат агломерируют.

Полученный ванадиевый чугун переделывают на сталь в бессемеровских конверторах или мартеновских печах. Ванадиевые шлаки этих переделов содержат до 18% V_2O_5 .

Состав и структура ванадиевых шлаков [17, 19]. Ванадий в шлаках содержится в виде соединений типа шпинели $FeO \cdot V_2O_5$ и $MnO \cdot V_2O_5$. В мартеновских шлаках ванадий, кроме того, входит в состав силикатов типа оливина $(Mg, Fe)_2SiO_4$ и пироксена $CaFeSi_2O_6$. Ванадиевые шлаки представляют собой ванадиевые концентраты, относительно легко перерабатываемые на V_2O_5 или ванадат кальция. В процессе передела чугунов, в том числе и фосфористого, на сталь попутно получают ванадиевые шлаки. Это обуславливает сравнительно низкую себестоимость ванадия в шлаках. V_2O_5 , получаемая из шлаков, может по себестоимости конкурировать с V_2O_5 , получаемой из богатых ванадиевых руд и концентратов. В табл. 6 приведен примерный состав ванадиевых шлаков. В настоящее время бессемеровские шлаки—основной

вид перерабатываемых ванадиевых шлаков вследствие более высокой концентрации в них ванадия и большей легкости переработки по сравнению с мартеновскими шлаками.

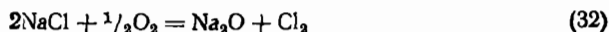
Таблица 6

Примерный состав ванадиевых шлаков, %

Шлак	V ₂ O ₅	FeO	MnO	SiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅
Бессемеровский (титаномагнетитовая руда)	13—16	20,4	9,4	12,5	2,08	18	6	0,1—0,3
Мартеновский (титаномагнетитовая руда)	8—10	25—30	10—15	20—22	8—10	4—6	4—5	—
Из фосфористого чугуна	2—2,5	19—22	28—33	30—35	—	—	—	1,4—2,3

Извлечение ванадия из перedelных шлаков. Переработка ванадиевых шлаков наиболее эффективно производится следующими способами: 1) окислительным обжигом с поваренной солью или сильвинитом; 2) окислительным обжигом с содой; 3) хлорированием. Наиболее пригоден для перedelных шлаков вскрытие путем окислительного обжига с поваренной солью. Из шлаков, содержащих более 12% CaO, обжиг с содой дает более высокое извлечение, чем обжиг с поваренной солью. Хлорированием извлекают из конверторных шлаков наряду с ванадием также и титан. Принципиальная технологическая схема переработки шлака по способу окислительного обжига с NaCl приведена на рис. 4.

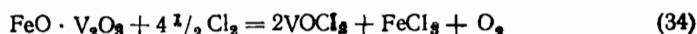
Обжиг и г. Механизм обжига шлаков с NaCl изучен М. Н. Соболевым с сотрудниками [17]. Показано, что выше 800—850° в окислительной атмосфере реакция



значительно ускоряется в присутствии окислов железа, марганца и особенно V₂O₅. Образующаяся Na₂O реагирует с V₂O₅:



Окислительная атмосфера в зоне обжига способствует окислению V(III), входящего в состав шпинели. Выделяющийся при обжиге хлор также участвует в процессе вскрытия шпинели:



Окситрихлорид ванадия, а также хлориды железа, марганца неустойчивы при температуре обжига и переходят в присутствии кислорода в окислы. Если в шихте NaCl столько, сколько необходимо для реакции с V₂O₅, то примеси кремния, фосфора и хрома переходят в раствор

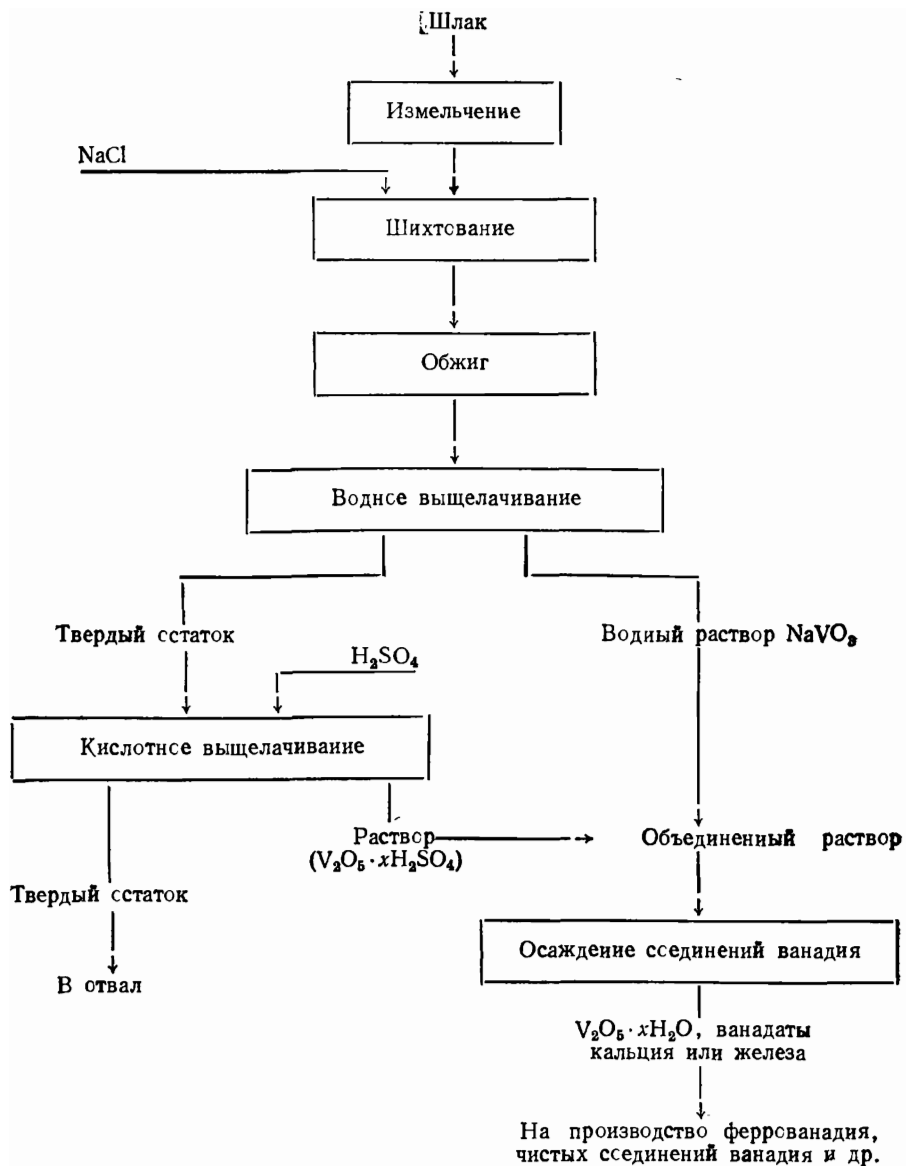


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема переработки ванадиевого шлака

незначительно, так как NaCl в этих условиях избирательно реагирует с соединениями ванадия. Обжиг с содой (содержание ее в шихте $\sim 15\%$, температура обжига $700\text{--}800^\circ$) также ведет к образованию ванадата натрия.

Шихта для обжига состоит из измельченного до размера частиц $\sim 0,2$ мм шлака и поваренной соли (в виде природного продукта). Более грубое дробление требует большей продолжительности обжига, интенсивного перемешивания, уменьшения толщины слоя шихты. Более мелкий помол способствует образованию легкоплавкого силиката натрия. Появляющаяся жидкая фаза вызывает спекание шихты, ухудшает условия окисления шлака и в конечном счете снижает извлечение ванадия. Спексаемость шихты можно уменьшить, если предварительно ее гранулировать. При этом извлечение водорастворимого ванадия повышается от 80—88 (без грануляции) до 95%. Для приготовления шихты используется также сильвинит ($\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$) или KCl . Добавляют хлорида 8—10% от массы шлака.

Вскрытие шлака улучшается при добавке в шихту некоторого количества селитры для более полного окисления ванадия. Предварительный окислительный обжиг шлака перед обжигом с хлоридами также увеличивает степень перевода ванадия в водорастворимую форму. По данным [19], шпинель, в которой сосредоточен весь ванадий, представляет собой твердый раствор замещения следующих основных компонентов: FeV_2O_4 , FeCr_2O_4 , FeFe_2O_4 . При окислении шпинели распадается твердый раствор, образуя новые минеральные виды этих элементов. Неполнота извлечения ванадия из шлака объясняется частичным сохранением неокисленных зерен шпинели в обожженном шлаке, а также присутствием ванадия в качестве изоморфной примеси в составе не растворимых в воде и слабой серной кислоте соединений железа, хрома, титана. Максимальная температура обжига не должна превышать 900° . Выше шихта плавится, превращаясь в аморфную стекловидную массу, из которой извлекать ванадий очень трудно. Стеклование происходит тем легче, чем больше SiO_2 содержит шлак. Ниже 800° выход ванадия падает.

Чтобы шихта хорошо перемешивалась и был контакт с окислительной атмосферой, спекают в трубчатых вращающихся печах. Длина печи 20—50 м, наклон ее и число оборотов подбирается так, чтобы шихта находилась в зоне реакции 4—5 ч. Печь футеруют шамотным кирпичом. Обогревают ее за счет сжигания генераторного газа или мазута. Весьма эффективно спекание в печи с «кипящим слоем» ввиду лучшего контакта твердой и газообразной фаз. После обжига шихта поступает в трубчатый холодильник, а затем на выщелачивание. Отходящие газы содержат непрореагировавший хлор. Их направляют на нейтрализацию.

В ы щ е л а ч и в а н и е. Обожженный материал выщелачивают водой или последовательно водой и разбавленной серной кислотой (6—8%). Кислотное выщелачивание позволяет извлечь из спека V(IV) , неокислившийся в процессе спекания с хлоридами. Водные растворы содержат ванадий в виде NaVO_3 и примеси фосфора (Na_2HPO_4), кремния (Na_2SiO_3), хрома (Na_2CrO_4). При кислотном выщелачивании в растворе образуется ванадилсульфат VOSO_4 . В случае спекания шлаков с содой переход примесей в раствор выше, чем при спекании с хлоридами.

Выщелачивают спек преимущественно в пневматических выщелачивателях — пачуках. Для непрерывного выщелачивания применяют

батарею из нескольких пачуков, связанных друг с другом в верхней части сливными лотками или патрубками. В первый аппарат — смеситель поступают шлак и вода в соотношении 1: 2. По мере заполнения его избыток пульпы стекает в следующий аппарат. Из последнего выщелачивателя пульпа самотеком поступает на вакуум-фильтры. Здесь отделяют твердые остатки шихты — хвосты, промывают их и направляют на дальнейшую переработку. Хвосты содержат не более 0,05 % V. Выщелачиватели бывают деревянные, стальные с футеровкой из керамических плиток, железобетонные. Всего в раствор извлекается 90—92 % V.

Осаждение ванадия из растворов. Для выделения ванадия из растворов предложен ряд методов осаждения его в виде гидратированных окисей или солей. Выбор метода зависит от сырья, способа его переработки, концентрации растворов и других причин. В любом случае полнота выделения ванадия — основной принцип переработки растворов после выщелачивания. Растворы после выщелачивания в зависимости от состава шлаков содержат 5—35 г/л V_2O_5 . Наибольшее распространение получило выделение ванадия в виде: а) гидратированной пятиокиси ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$; б) ванадата кальция; в) ванадата железа; г) ванадата аммония. Из растворов, содержащих более 20 г/л V_2O_5 , целесообразно выделять гидратированную V_2O_5 как соединение с большим содержанием V_2O_5 . Из более бедных растворов выгоднее осаждать ванадаты — значительно менее растворимые соединения, чем V_2O_5 . Кроме того, оптимум выделения V в виде V_2O_5 из слабых растворов ограничен значительно более узким пределом кислотности, чем это наблюдается для высоких концентраций. Изменение кислотности в ту или другую сторону влечет за собой растворение V_2O_5 в кислоте или повышение остаточного содержания ее в водном растворе [17]. Гидролиз концентрированных растворов V_2O_5 можно проводить в более широком диапазоне кислотности. Процесс выражается условной реакцией:



Оптимальные условия кислотности для выделения ванадия из растворов, содержащих более 20 г/л V_2O_5 , лежат в пределах 0,05—0,14 н. В процессе гидролиза непрерывно изменяется кислотность, поэтому надо постоянно регулировать pH раствора, добавляя щелочь. После добавления щелочи раствор нагревают и выдерживают 2—4 ч при 95°. Если ванадий в процессе обжига неполностью окислился, то в кислых растворах он может находиться в форме $VOSO_4$. Для окисления соли ванадила до соединений ванадия (V) в раствор перед нейтрализацией добавляют окислители, например бертолетову соль. При осаждении ванадия из щелочных растворов в них добавляют серную кислоту до нейтральной или слабокислой реакции. Учитывают, что в процессе кипячения раствора и выпадения V_2O_5 кислотность значительно повышается.

При соблюдении оптимальных условий из растворов, содержащих более 20 г/л V_2O_5 , может быть осаждено до 98 % V_2O_5 . Осаждают V_2O_5 в реакторах, футерованных керамической плиткой. После отстаива-

ния осадка $V_2O_5 \cdot nH_2O$ маточный раствор декантируют, осадок репульпируют и подают на плоский вакуум-фильтр. Во избежание коллоидообразования промывают осадок на фильтрах водой с 1% NH_4Cl . Сушат V_2O_5 при 450—500°. Высушенную V_2O_5 переплавляют в ванной плавленной печи при 700—800°. При плавлении удаляются некоторые примеси, например SO_3 .

Расплавленный продукт выпускают из печи на охлаждаемый водой вращающийся стол-гранулятор. V_2O_5 застывает тонким слоем и в форме пластинок сбрасывается в вагонетку. Плавленная обычно имеет темно-бурый цвет из-за образующихся низших окислов. Продукт имеет следующий примерный состав (%): V_2O_5 88,1; SiO_2 1,2; Al_2O_3 1,2; Fe_2O_3 5,5; CaO 1,4; MgO 0,5; MnO 1,4; Cr_2O_3 0,3. Общее извлечение из шлаков ~80%, при повторной переработке хвостов от выщелачивания — 85—90%. Однако общее извлечение из руды из-за весьма низкой концентрации ванадия составляет ~20%. Так, в керченских рудах с 0,08% V_2O_5 при доменной плавке теряется 13%, при переработке чугуна 60%, при хлорирующем обжиге ~40% от поступившего на операцию количества. В растворы при выщелачивании переходит не выше 22% содержащегося в руде ванадия. Однако попутное извлечение ванадия при крупнотоннажном производстве, каким является получение стали из чугуна, обуславливает сравнительно низкую себестоимость ванадия и делает его извлечение экономически выгодным.

В технологии ванадия следует учитывать ядовитость пыли V_2O_5 , ванадатов кальция и натрия. Острое отравление рабочих может возникнуть при концентрации пыли от 0,01 мг/л и выше. У рабочих, страдающих хронической интоксикацией, часты катар верхних дыхательных путей, грипп, пневмония, гипертония, гастрит, экземы. В целях предупреждения интоксикаций необходимо герметизировать пылящее оборудование, механизировать и герметизировать транспорт пылящих продуктов, создать рациональный режим плавки V_2O_5 в печах. Предельно допустимая концентрация V_2O_5 в воздухе 0,0001 мг/л [20].

Осаждение ванадата кальция. В случае получения бедных ванадием растворов наибольшая полнота выделения ванадия из растворов достигается при осаждении его в форме ванадата кальция. Так, при переработке керченских шлаков растворы содержали всего 2,5—5 г/л V_2O_5 .

Осаждать можно известковым молоком, раствором $CaCl_2$, сухой известью или известковой пастой. Сухой или пастообразный осадитель предпочтительнее остальных, так как объем растворов после осаждения ванадия оказывается меньшим. Осаждают, нагревая раствор до 90° и перемешивая. Полнота осаждения ванадия 99,6—99,7%. Состав осадков близок к $2CaO \cdot V_2O_5 + Ca(OH)_2$. Осадок загрязнен примесями $Ca_3(PO_4)_2$, $CaSiO_3$, $CaSO_4$. Высушенный ванадат кальция содержит 28—32% V_2O_5 , 44—50% CaO , 1,5—3,5% MgO , 3—5% SO_3 , 1,3—2,5% SiO_2 . При значительном содержании фосфора растворы надо предварительно очищать, так как большая часть P при осаждении V переходит в осадок. Фосфор выделяют в виде $(NH_4)MgPO_4$, добавляя в раствор $MgCl_2$ и NH_3 . При содержании в растворе 0,06—0,6 г/л P_2O_5 (керченские руды) осаждается 98—99% P.

Ванадат кальция можно переработать на V_2O_5 или использовать для получения феррованадия. В последнем случае для уменьшения механических потерь и пылеобразования продукт прессуют на гидравлических прессах, получая плотные брикеты, удобные для транспортировки и дальнейшей переработки.

Осаждение ванадатов железа. Феррованадаты, пригодные для выплавки феррованадия, получают лишь тогда, когда выделяют ванадий из растворов с содержанием V_2O_5 выше 20 л/г. При осаждении из растворов с более низким содержанием V_2O_5 получают осадки, являющиеся промежуточными продуктами и требующие дальнейшей их переработки. В этом случае осаждают ванадаты железа с целью концентрирования ванадия. Для осаждения используют дешевый железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. При добавлении ионов Fe^{2+} в сернокислый ванадийсодержащий раствор часть ванадия восстанавливается до ионов VO^{2+} . Поэтому осадки (после нейтрализации раствора щелочью до слабокислой реакции и нагревания) представляют собой смесь ванадатов $Fe(II)$ и $Fe(III)$, гидратированной VO_2 и $Fe(OH)_2$. Из растворов осаждается 99—100% V.

Осаждение ванадата аммония. Ванадат аммония осаждают хлоридом аммония из щелочных растворов. Растворимость NH_4VO_3 уменьшается с увеличением избытка NH_4Cl в растворе. При концентрации 85—100 г/л NH_4Cl осаждение ванадия практически полное. NH_4VO_3 прокаливают; получается чистая V_2O_5 , необходимая для производства катализаторов, чистого металла и сплавов. При большом избытке NH_4Cl в маточных растворах его регенерируют: растворы упаривают, хлорид аммония выкристаллизовывают охлаждением растворов, отделяют и используют повторно.

Переработка ванадиевых шлаков хлорированием. Хлорировать ванадиевые шлаки газообразным Cl_2 можно в расплаве хлоридов щелочных металлов. Метод широко применяется в производстве магния и титана и во многих случаях предпочтительнее хлорирования брикетированной шихты. При хлорировании в солевом расплаве осуществляется хороший контакт между хлором и хлорируемым объектом за счет энергичной циркуляции твердых частиц в газожидкостной системе хлор—расплав. Механизм хлорирования в солевом расплаве недостаточно изучен. Решающим фактором, который определяет степень хлорирования компонентов, являются кинетика протекающих процессов на границе раздела фаз и скорость удаления образующихся хлоридов из расплава. Процесс напоминает кипящий слой, причем пылеунос незначителен, так как частицы материала смочены расплавом. Хлорирование в солевом расплаве сравнительно легко осуществимо, высокопроизводительно. Применительно к ванадиевым шлакам этот процесс имеет то преимущество, что образующиеся хлориды железа и алюминия связываются хлоридами щелочных металлов в малолетучие соединения типа $MeFeCl_4$ и $MeAlCl_4$, давление пара которых во много раз меньше давления пара индивидуальных хлоридов [21].

Хлоратор представляет собой шахтную электропечь прямоугольного сечения с горизонтальной распределительной решеткой (рис. 5).

Шлак измельчают. Его состав (%): V_2O_5 11,2, TiO_2 6,4, FeO 34,5, Fe (металл) 8,1, SiO_2 19,0, Cr_2O_3 10,5, MnO 5,3, CaO 2,7, Al_2O_3 1,6, MgO 0,6. В смеси с 15% кокса шлак загружают в хлоратор шнековым питателем. Расплав нагревают до 670—700° двумя полыми графитовыми электродами, расположенными в противоположных стенках хлоратора. Хлор подают через фурму под распределительную решетку. Образующиеся пары $VOCl_3$, $TiCl_4$, $SiCl_4$ вместе с другими газами направляются в рукавный фильтр, где паро-газовая смесь очищается от твердых хлоридов железа, алюминия и шихты, механически унесенной из хлоратора в виде пыли. Рукавный фильтр состоит из секций, сообщающихся между собой в нижней части. Рукава из стеклянной ткани. Очищенную паро-газовую смесь (110—120°) направляют в холодильник для конденсации хлоридов ванадия, титана и кремния. В качестве хладагента применяют рассол $CaCl_2$. Несконденсированные остатки паров улавливают в ловушке, заполненной раствором H_2SO_4 . Расплавленной средой служит отработанный электролит магниевых электролизеров (%): KCl 73,2, $NaCl$ 19,5, $MgCl_2$ 4,5, $CaCl_2$ 1,4. Отработанный расплав периодически сливают по мере накопления в нем железа и нехлорируемого остатка. Распределение компонентов по продуктам переработки ванадиевых шлаков представлено в табл. 7.

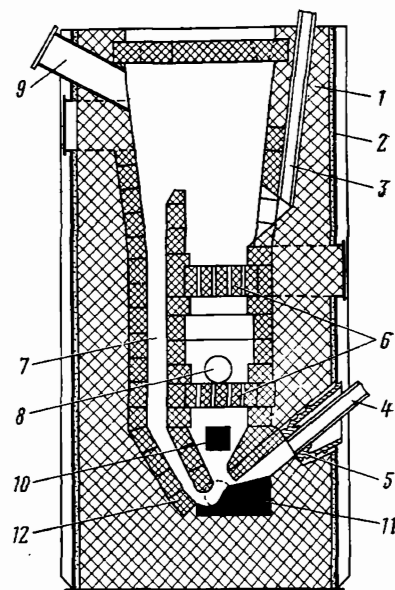


Рис. 5. Схема хлоратора для хлорирования в расплаве солей: 1 — шахта; 2 — кожух; 3 — течка для загрузки шихты; 4 — хлоропровод; 5 — фурма; 6 — распределительная решетка; 7 — циркуляционный канал; 8 — летка; 9 — патрубок для паро-газовой смеси; 10 — графитовый электрод; 11 — подина (графит); 12 — футеровка

Таблица 7

Распределение компонентов по продуктам переработки ванадиевых шлаков методом хлорирования в расплаве солей, % от общего количества

Продукт	V	Ti	Si	Fe	Cr	Mn	Al
Паро-газовая смесь	96,5	98,0	37,0	—	—	—	1,8
Возгоны	1,16	1,18	4,5	10,0	1,4	0,5	36,4
Расплав	2,34	0,82	58,5	90,0	98,6	99,5	61,8

Хлорирование идет за счет тепла экзотермических реакций. Средний состав конденсата (%): VOCl_3 45, TiCl_4 21, SiCl_4 32, AlCl_3 0,8, CCl_4 0,45, примеси COCl_2 , C_6Cl_6 , HCl . Таким же способом можно перерабатывать техническую V_2O_5 [26].

Недостатки метода: необходимость разделять смесь VOCl_3 — TiCl_4 — SiCl_4 (т. кип. 127,6, 136 и 57° соответственно); высокий расход хлора на хлорирование примесей (главным образом железа).

Очистка окситрихлорида ванадия. Смесь VOCl_3 , TiCl_4 , SiCl_4 , полученную в результате переработки конверторных шлаков, разделяют ректификацией. Вначале проводят первую, очистную, ректификацию, чтобы получить смесь VOCl_3 и TiCl_4 , достаточно очищенную от примесей. Фракцию, содержащую в основном SiCl_4 , направляют на дальнейшую очистку. Колонну предварительной ректификации выполняют с тарелками провального типа, устойчивыми против инкрустации твердыми хлоридами. При производительности 2,5 т/сут смеси хлоридов колонна имеет диаметр 200—220 мм, высоту 6,5 м и 20 реальных тарелок.

Система VOCl_3 — TiCl_4 близка к идеальной. Относительная летучесть $\alpha_{\text{VOCl}_3/\text{TiCl}_4} = 1,25$. Поэтому смесь целесообразно разделять в две стадии, так как, чтобы провести процесс в одной колонне, требуется много теоретических ступеней равновесного контакта. После предварительной ректификации получается около 2 т смеси: ~60% VOCl_3 , ~40% TiCl_4 , 0,05% легколетучих, ~0,01% труднолетучих примесей. Разделяют такую смесь двумя последовательными ректификациями в колоннах диаметром 220—240 мм, высотой 10 м с 65 реальными тарелками.

Если требуется получить продукт, содержащий более 99,9% VOCl_3 , то необходима дополнительная ректификация [59].

Извлечение ванадия из карнотитовых руд [23, 24]. Технология переработки ванадиевых руд осложняется тем, что ванадий часто содержится в различных минералах даже в пределах одного месторождения. Ванадий образует большое число соединений в силу способности существовать в различных валентных состояниях, проявлять свойства как металла, так и неметалла, образовывать несколько радикалов благодаря многочисленным формам ванадиевых кислот.

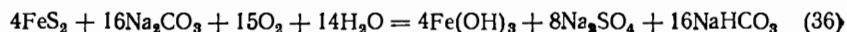
Из карнотитовых руд ванадий извлекают в США. Только из руд Колорадского плато получают ванадий в количестве, превышающем потребность страны в металле.

Применяются различные схемы гидрометаллургической переработки карнотитовых руд для комплексного извлечения содержащихся в них ванадия и урана. Во всех случаях измельченную руду прежде всего обжигают, добавляя NaCl (6—10% от массы руды). Температура обжига 850°. При большей температуре соединения V реагируют с SiO_2 , образуя нерастворимые силикаты, и извлечение V резко падает. По одному из вариантов обожженную руду выщелачивают водой для извлечения ванадия (уран при этом в раствор не переходит); пульпу фильтруют; из раствора выделяют ванадий. Нерастворимый остаток (кек) поступает на дальнейшую переработку для извлечения урана. Другие варианты заключаются в совместном выщелачивании ванадия и урана

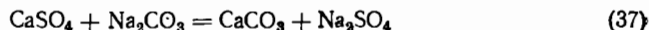
из обожженной руды растворами минеральных кислот (H_2SO_4 , HCl) или соды.

Кислотное выщелачивание обеспечивает наибольшее извлечение ванадия, но оно применимо лишь при небольшом содержании в руде карбонатов. Аппараты для сернокислотного выщелачивания изготовляют из танталовой стали, кремнистого чугуна и снабжают крышками для отвода агрессивных паров кислоты. Из-за большого отношения твердого к жидкому (Т: Ж) вязкость пульпы обычно высока, поэтому материал аппаратуры, трубопроводов и насосов должен иметь повышенную износоустойчивость. Иногда вскрытие серной кислотой проводят в наклонных обогреваемых трубчатых печах. Руду и кислоту подают в верхнюю часть печи, продукты реакции удаляют через нижнюю ее часть.

Для выщелачивания растворами соды требуется более мелкий помол руды, так как сода не воздействует заметно на сопутствующие минералы, которые могут экранировать частицы ванадиевой руды. Выщелачивание осуществляют как в виде периодического, так и в виде непрерывного (прямоточного или противоточного) процесса в аппаратах с механическим или пневматическим перемешиванием — при обычной температуре и подогревая пульпу. Выщелачивание раствором соды имеет следующие преимущества перед кислотным: 1) растворы менее агрессивны, поэтому оборудование может быть изготовлено из более дешевых материалов; 2) способ особенно пригоден для переработки руд с высоким содержанием известняка; 3) растворы Na_2CO_3 легко регенерируются путем барботажа через них CO_2 из дымовых газов в обычной абсорбционной башне. Недостатки метода: 1) скорость выщелачивания часто ниже, чем в кислотном процессе; 2) сульфидные минералы взаимодействуют с Na_2CO_3 в присутствии окислителя, вызывая повышенный расход соды:



Арсениды ведут себя аналогичным образом. Гипс и сульфат магния в форме минералов нежелательны, так как взаимодействуют с содой:

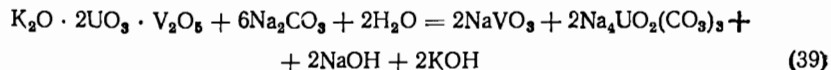


Силикаты взаимодействуют с содой преимущественно при высокой температуре:

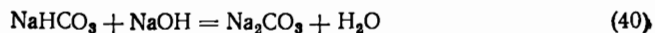


Растворы, содержащие растворимые силикаты, как правило, очень плохо фильтруются.

Вскрытие карнотита содой выражается уравнением реакции:

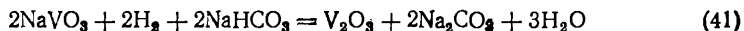


После реакции с минералом маточник становится более щелочным. Поэтому выгодно к соде добавлять гидрокарбонат натрия, который в процессе выщелачивания переходит в карбонат:



При совместном выщелачивании ванадия и урана усложняется их раздельное выделение из раствора. Описаны разные способы получения ванадиевых и урановых продуктов из содовых и кислых растворов. Некоторые из них основаны на раздельном осаждении этих элементов из раствора, другие на совместном осаждении с последующим разделением коллективного химического концентрата. В последнее время наибольшее значение приобретают методы, основанные на сорбции ванадия ионитами и экстракции его органическими реагентами. В качестве экстрагентов соединений ванадия предложены алифатические амины, вторичные жирные спирты, трибутилфосфат и другие органические производные фосфорной кислоты. По одной из предложенных технологических схем [57], раствор, содержащий 6 г/л V_2O_5 и 1—5 г/л Fe, обрабатывали окислителями для перевода всего ванадия в пятивалентное состояние. Затем pH раствора доводили до 1,8—2,0, добавляя аммиачную воду. После этого экстрагировали 0,1 М раствором вторичного амина (шесть ступеней) с отношением объемов органической и водной фаз, равным 1 : 3. В рафинате оставалось ~5% поступившего ванадия и практически все поступившие с ним примеси. Экстракт, содержащий 15—20 г/л V_2O_5 , направляли на реэкстракцию, проводившуюся на двух ступенях 0,4 М раствором Na_2CO_3 при $V_{орг} : V_{водн} 3 : 1$. Реэкстракт получался в виде раствора ванадата натрия с концентрацией 50—70 г/л V_2O_5 и поступал на осаждение ванадиевого концентрата. Реэкстракцию можно проводить также аммиачной водой.

Для повышения очистки ванадия от железа рекомендованы наиболее селективные экстрагенты, не извлекающие железо: третичные амины, четвертичные аммониевые основания, три-*n*-октиламии [58]. Интересен метод выделения ванадия из растворов в форме низшего окисла восстановлением водородом [23]:



Процесс ведут при 150° и давлении водорода 14 атм в присутствии никеля в качестве катализатора. Никель отделяют от окисла ванадия электромагнитной сепарацией.

Извлечение ванадия из других видов сырья [2, 17, 24, 25]. Извлечение из патронитовых руд. Патронитовые руды из-за большого содержания ванадия после окислительного обжига непосредственно алюминотермически восстанавливают в электропечах и получают феррованадий. По другим схемам, концентрат обжигают и перерабатывают способами, описанными выше, т. е. путем выщелачивания обожженного материала растворами щелочей или кислот с последующим осаждением концентрата V_2O_5 из растворов.

Извлечение из роскоэлитовых руд. Роскоэлитовые руды перерабатывают путем выщелачивания ванадия растворами щелочей или кислот. Из растворов осаждают концентрат ванадия.

Извлечение из ванадийсодержащих фосфоритов. Описаны разные способы попутного получения ванадия при переработке ванадийсодержащих фосфоритов на фосфатные удобрения. При кислотной переработке фосфоритов на фосфорную кислоту ванадий переходит в раствор. Раствор выпаривают и добавляют к нему

лорат натрия. Ванадий при этом окисляется до пентавалентного состояния и выпадает в осадок в виде комплексной фосфорованадиевой кислоты. При термической переработке фосфоритов (термовозгонка фосфора) ванадий восстанавливается вместе с железом и переходит в олучающийся в той же печи феррофосфор примерного состава (%): Fe 60, P 25, V 3—5, Cr 3—5, Ni 1. Феррофосфор перерабатывают химически.

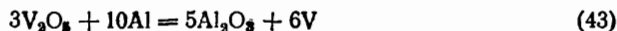
Извлечение из бокситов. При переработке бокситов методом Байера ~65% ванадия переходит в шлам, остальная часть находится в растворе. Увеличение доли ванадия, переходящего в алюминиевый раствор, благоприятствует его пентавалентная форма. При наличии в алюминатном растворе 100—300 г/л Na₂O растворимость солей ванадия можно значительно снизить, добавив NaF в соотношении V₂O₅ : NaF = 1 : 2. Ванадий переходит в осадок в виде соли 2Na₃VO₄ · NaF · 19H₂O [25]. По другим данным, для переработки ванадиевого концентрата, являющегося побочным продуктом глиноземного производства, предложена следующая технологическая схема. Ванадиевый концентрат (до 38% V₂O₅ и 60% влаги) растворяют в 20%-ном растворе NaOH. В раствор извлекается 99,4% V. После фильтрации к раствору добавляют NH₄Cl и выделяют NH₄VO₃, который очищают перекристаллизацией. Соль сушат и прокаливают при 500—550°. Выход V₂O₅ 94% [26].

Отходы уранового производства, содержащие ванадий, — ценное сырье. Перспективен метод их переработки хлорированием в присутствии восстановителя. Продукт хлорирования VOCl₃ — легколетучая жидкость, которую подвергают дистилляционной очистке, гидролизу в присутствии аммиака, последующей сушке и прокатке до V₂O₅. Оксихлорид ванадия можно хлорировать до VCl₄.

Принципиальные схемы извлечения ванадия из различных видов сырья представлены на рис. 6.

Извлечение из технического тетрахлорида титана. Извлечение ванадия из смеси TiCl₄, VOCl₃, SiCl₄, полученной при переработке хлорированием ванадиевых шлаков, состоит в разделении компонентов смеси ректификацией. Вначале ректификацией отделяют SiCl₄ (т. кип. 57°). Смесь VOCl₃ (т. кип. 127,6°) и TiCl₄ (т. кип. 136°) разделяют двумя последовательными ректификациями. Система VOCl₃—TiCl₄ близка к идеальной; относительная летучесть $\alpha_{VOCl_3/TiCl_4} = 1,25$ [27].

Выплавка феррованадия [17]. Феррованадий получают из технической V₂O₅, феррованадата или ванадата кальция в электропечи силикотермическим или внепечным (алюминотермическим) способом. Уравнения реакций:



При электропечной выплавке феррованадия в печь вводят железный лом, V₂O₅ в виде плавящихся кусков (или ванадат кальция в форме брикетов), дробленый ферросилиций (65—76% Si), а также известь для

Патронитовая руда
 $V_2S_5 + S$

Роскоэлит
 $2K_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot (Mg, Fe)O \cdot$
 $\cdot 3V_2O_5 \cdot 10SiO_2 \cdot 4H_2O$

Ванадаты Pb, Cu, Zn,
 деклуазит $4(Zn, Cu, Pb)O \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$,
 моттрамит $4(Cu, Zn, Pb)O \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$
 ванадинит $Pb_4(VO_4)_3 \cdot PbCl_2$

Карнотит
 $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$

— 34 —

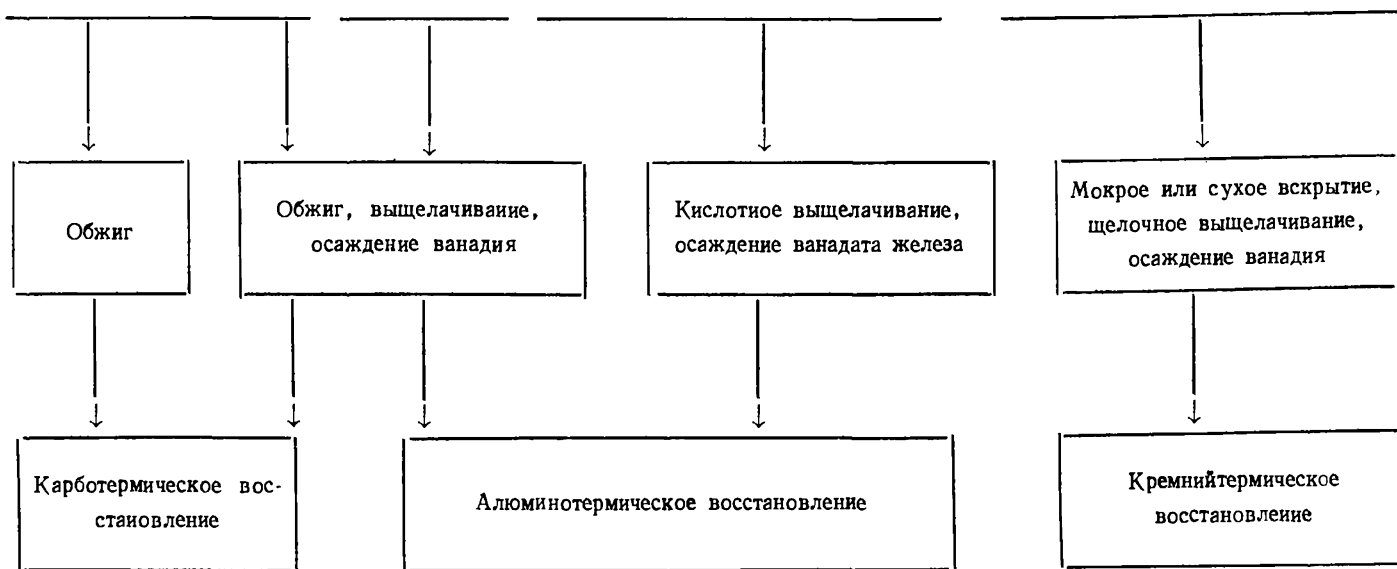


Рис. 6. Принципиальные технологические схемы извлечения ванадия из различных видов сырья

шлакования образующейся SiO_2 . Получаемый феррованадий содержит 45—80% V.

Алюминотермический метод дороже из-за расхода 0,7—0,9 кг Al на 1 кг феррованадия. По этому методу V_2O_5 (или феррованадат) в смеси с 30—40% окислов железа, необходимым количеством алюминиевой пудры, известью и плавиковым шпатом (флюс) помещают в изложницы и поджигают с помощью термита. Запаливают вольтовой дугой.

По обоим методам извлечение ванадия в феррованадий достигает 95%.

Хлорирование феррованадия [28]. Пластичный ванадий можно получить, восстанавливая низшие хлориды ванадия магнием, другими металлами, водородом, а также электрохимически с применением в качестве электролита расплавленной смеси низших хлоридов ванадия и хлоридов щелочных металлов с последующей переплавкой полученного металла в электронно-лучевой печи. Источник получения низших хлоридов ванадия — тетрахлорид VCl_4 , получаемый хлорированием феррованадия. Феррованадий в данном случае можно рассматривать как концентрат.

Для хлорирования берут продукт с возможно большим содержанием ванадия. Процесс проводят в вертикальной печи, футерованной динасовым кирпичом. Хлор подают снизу через слой угольных гранул для лучшего распределения по сечению печи. В верхнюю часть печи подают дополнительное количество хлора для предотвращения разложения VCl_4 . Продукты хлорирования попадают в сепаратор — камеру с перегородками, в которой поддерживают температуру 150—180°. В сепараторе конденсируется FeCl_3 (т. кип. 315°) и другие менее летучие примеси. Хлоропроизводные ванадия VCl_4 и VOCl_3 (последний образуется за счет примеси кислорода в феррованадии) конденсируют в водоохлаждаемой трубе, связанной с приемником жидких продуктов. Сепаратор, конденсатор жидких продуктов и сборник изготавливают из металлического магния, абсолютно не поддающегося коррозии в условиях процесса при температуре до 200°.

Процесс получения металлического ванадия складывается из следующих операций: 1) превращают VCl_4 в VCl_3 , перегоняя с обратным холодильником:



в токе газа-носителя, инертного по отношению к хлоридам ванадия; разложение ускоряется в присутствии катализаторов; 2) удаляют VOCl_3 из VCl_3 дистилляцией; 3) восстанавливают VCl_3 до металла, контролируя добавку его в расплавленный магний в атмосфере аргона; 4) удаляют магний и MgCl_2 вакуумной сепарацией; 5) выщелачивают оставшийся MgCl_2 , затем промывают и сушат порошок ванадия.

Общее извлечение ванадия невысоко из-за потерь в составе VOCl_3 , за счет адсорбции хлоридом железа (III). Потери ванадия можно снизить, если хлорировать VOCl_3 до VCl_4 в присутствии угля при 700°. Другой метод уменьшения потерь ванадия за счет адсорбции хлоридом железа (III) состоит в пропускании газообразных продуктов хлорирования через обогреваемую до 250° насадку из кусков NaCl [22]. Хлоро-

производные ванадия не реагируют с насадкой, а хлориды железа и алюминия образуют с NaCl малолетучие и легкоплавкие химические соединения NaFeCl_4 и NaAlCl_4 . Появляющаяся на солевой насадке жидкая фаза способствует очистке и от других примесей в паро-газовой смеси. Конденсат хлоропроизводных ванадия содержит железа не более 0,003%, а алюминия 0,002% (считая на окислы).

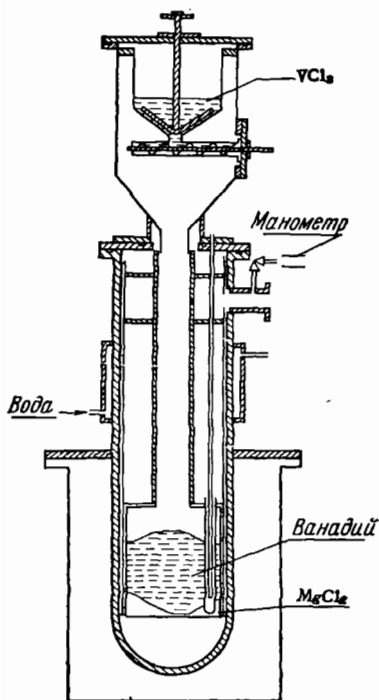
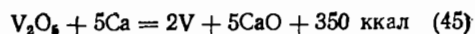


Рис. 7. Реактор для восстановления VCl_3 магнием

Получение металлического ванадия [5]. Способ получения и рафинирования ванадия определяется требованиями, предъявляемыми к чистоте металла в зависимости от конкретной области его применения. В чистом виде ванадий, как и другие тугоплавкие металлы (Ti, Zr, Nb), получается термической диссоциацией иодидов ванадия. Наиболее распространены кальциетермический и алюминотермический методы восстановления V_2O_5 . Реакция



весьма экзотермична. Выделяющегося тепла хватает, чтобы расплавить образующийся ванадий, который собирается в крупные корольки. Реакцию проводят в герметичной стальной бомбе в тигле из магнезита. Чистота металла 99,5%, что обеспечивает легкую прокатку на холоду в фольгу толщиной 0,08 мм. По другому варианту кальциетермического способа в качестве исходной шихты берут смесь 175 вес.ч. V_2O_5 , 300 вес. ч. прокаленного CaCl_2 и 300 вес. ч. Ca. Процесс проводят 1 ч при 950° . CaCl_2 играет роль флю-

са, который, растворяя CaO и улучшая контакт между реагентами, облегчает образование крупных частиц ванадия. Металл содержит 99,9% V.

Известен ряд методов восстановления VCl_3 и VCl_2 магнием (рис. 7), литием, натрием, калием, кальцием, цирконием, водородом.

Переплавка металла в вакууме с помощью электронной бомбардировки значительно повышает чистоту металла. Другой способ повышения чистоты металла — электрорафинирование. По одному из вариантов [29] электролитом служил расплав 51% KCl , 41% LiCl , 8% VCl_2 при 620° . Кальциетермический кусковой ванадий чистотой 99,47% служил анодом, катодом — молибденовый стержень. Процесс проводили в атмосфере инертного газа при напряжении на электродах

0,54—0,30 В в две ступени. Содержание примесей в исходном и рафинированном ванадии после второй ступени ($\% \times 10^4$):

	Al	C	P	Mn	Mo	N	O	Si	Ti
Исходный ванадий	30	410	320	20	125	2416	1370	498	24
После электрорафинирования	1	10	1	1	1	<10	70	<15	1

Полученный ванадий был высокопластичен и применялся в деталях ядерного реактора.

Список литературы см. в гл. II «Ниобий и тантал».

ХИМИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

В 1801 г. английский химик Ч. Гатчетт исследовал образец черного минерала, хранившегося в Британском музее. Минерал содержал в химически связанном виде окисел неизвестного элемента. В честь Америки, откуда происходил минерал, Гатчетт назвал открытый им элемент колумбием, минерал же был назван колумбитом. Это название долго использовалось в американской химической литературе. В 1802 г. А. Экеберг в Швеции обнаружил в минералах, которые известны в настоящее время под названием танталит и иттротанталит, химически связанный окисел нового элемента. Ввиду того, что полученный окисел, будучи помещен в среду различных кислот, не растворялся в них, элемент был назван танталом — по имени мифического Тантала — сына Зевса. Большое сходство в свойствах соединений двух новых элементов было причиной того, что долгое время колумбий Гатчетта и тантал Экеберга считали за один элемент. В 1844 г. немецкий химик Р. Розе нашел, что некоторые баварские колумбиты содержат две различные кислоты. Кислотообразующий окисел одной из них напоминал по свойствам окисел Экеберга, другой же от него отличался. Решив, что в последнем окисле он имеет дело с соединением нового элемента, Розе назвал этот элемент ниобием по имени Ниобеи, дочери мифического Тантала. Ряд химиков подтвердили самостоятельное существование двух элементов — ниобия и тантала. И лишь много позднее была показана идентичность ниобия и колумбия. Из других ученых, внесших большой вклад в изучение химии этих элементов, необходимо отметить шведа Бломстранда, установившего высшую валентность ниобия и тантала, равную 5, и швейцарца Мариньяка. Последний в 1866 г. предложил способ разделения ниобия и тантала на основе различной растворимости их комплексных фторидов с калием. Этот способ сохранял свое значение в технологии и количественном анализе несколько десятилетий. Чистые ниобий и тантал впервые получил В. Болтон в Германии соответственно в 1903 и 1907 гг. Ковкий ниобий, полученный Балке, появился впервые на выставке в Нью-Йорке в 1927 г.

Близость ионных радиусов Nb (V) и Ta (V), однотипность строения электронных оболочек — причина большого сходства их химических соединений. Образуя в целом очень сходные по составу и свойствам ряды соединений и обладая одинаковыми валентностями, эти два элемента имеют и некоторые довольно заметные различия. Кроме разли-

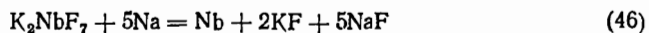
ция физических свойств (температура плавления и кипения, плотность металлов и высших окислов), отметим более основные свойства соединений тантала в сравнении с соединениями ниобия. Это отличие ведет к большей способности некоторых соединений ниобия гидролизироваться. На этом основаны наиболее важные способы разделения ниобия и тантала.

Близость химических свойств обуславливают их геохимическое сходство, общее участие в геологических процессах и совместное нахождение в одних и тех же минералах. Из положения ниобия и тантала в периодической системе вытекает их геохимическое родство со многими элементами, особенно с титаном, редкоземельными металлами, ураном, торием, цирконием.

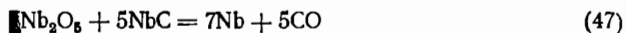
Nb распространен в земной коре несколько больше, чем тантал. Кларк ниобия $3,2 \cdot 10^{-4}\%$, тантала $2,4 \cdot 10^{-5}\%$. Соотношение между содержанием Nb и Ta резко меняется в различных по составу магматических породах и их жильных образованиях, составляя в ультраосновных породах 16, в габбро — 17,3, в гранитах и диоритах — 5, в сиенитах — 15, нефелиновых сиенитах — 387 [9, 32].

Ниобий

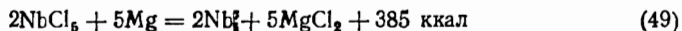
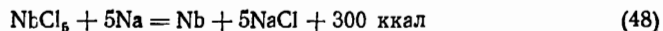
Один из распространенных методов получения ниобия — восстановление гептафторониобата калия натрием:



Получить металл можно взаимодействием рассчитанных количеств карбида и Nb_2O_5 при 1600—1800° в вакууме:



Черновой ниобий переплавляют далее в электронно-лучевой печи. Металлы-восстановители (натрий, магний и др.) восстанавливают пентахлорид ниобия:



Ниобий можно получить также водородным восстановлением пентахлорида ниобия и термическим разложением пентаиодида ниобия методом, аналогичным методу А. ван Аркеля. Производят ниобий и электролизом V_2O_5 из расплавленной ванны (смесь K_2NbF_7 , KF, KCl). Компактный металл из порошка получают прессованием его и дальнейшим спеканием при высокой температуре, переплавкой в вакуумной электродуговой печи или электронным пучком в вакууме.

Физические и химические свойства. Компактный ниобий обладает светло-серым цветом. Чистый металл мягок и пластичен. Основные его физико-химические свойства см. в табл. 1. Ниобий в высокой степени сопротивляется действию многих реактивов. Компактный металл стоек на воздухе даже при слабом нагревании, так как быстро покрывается

тонким защитным слоем окисла. Ниобий способен поглощать газы: водород, азот.

Фтор реагирует с ним при обычной температуре. Реакция между Nb и Cl_2 начинается $\sim 200^\circ$. При температуре красного каления ниобий загорается в атмосфере хлора. Начало реакции между Nb и Br_2 начинается при температуре несколько более высокой, чем с хлором. Ниобий очень стоек по отношению к органическим и минеральным кислотам, за исключением плавиковой и ее смеси с азотной. Концентрированная серная кислота растворяет его при высокой температуре. Растворы едких щелочей и карбонатов щелочных металлов при повышенных температурах сообщают ниобию хрупкость и растворяют его. В табл. 8 приведены данные о коррозионной стойкости ниобия в различных агрессивных химических средах.

Таблица 8

Коррозионная стойкость ниобия в различных химических средах

Среда	Концентрация, %	t, °C	Коррозия, мм/год
Неорганические кислоты			
HNO_3	Конц.	25	0,0000
H_2SO_4	20	21	0,0000
	98	21	0,0004
HCl	Конц.	200	Быстро растворяется
	20	20	0,0000
	Конц.	20	0,0006
HF	»	100	0,0234
	40	20—100	Растворяется
Щелочные растворы			
Раствор NH_3	25	150	0,0000
KOH	40	100	Быстро растворяется
NaOH	40	110	То же
Органические реагенты			
Винная кислота	20	22	0
CH_3COOH	Ледяная	19—26	0
HOOCOOH	Нас. р-р	19—26	0,01405

Соединения с кислородом. Реакции кислорода с ниобием делят на две группы: а) растворение O_2 в решетке Nb и образование субокисных фаз при выдерживании металла в атмосфере кислорода при различных температуре и давлении; б) образование нескольких окислов, в которых металл находится в различной степени окисления.

Субокисные фазы. Выше 300° первая стадия окисления — хемосорбция кислорода на поверхности металла. В результате последующей диффузии атомов кислорода в решетку металла сначала образуется промежуточный твердый раствор, а затем возникают суб-

окисные фазы. В интервале 300—500° С в кислороде при атмосферном давлении образуются Nb₆O, Nb₄O, Nb₂O.

О к и с л ы. Ниобий образует окислы NbO, Nb₂O₃, NbO₂ и Nb₂O₅. Черная окись ниобия NbO напоминает порошок ниобия. Получена спеканием смеси NbO₂ и Nb. По другим данным, NbO получали по реакции



NbO легко присоединяет хлор, образуя окситрихлорид NbOCl₃.

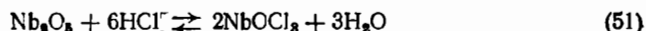
Полутораокись ниобия Nb₂O₃, полученная восстановлением Nb₂O₅ магнием, — синевато-черный порошок, полученная восстановлением Nb₂O₅ водородом при 1250°, — серый порошок.

Двуокись ниобия NbO₂ получается восстановлением Nb₂O₅ водородом при 800—1000°. Это стойкий на воздухе черный порошок. На NbO₂ не оказывают действия, даже при нагревании, сильные кислоты, не исключая HF и царской водки. Кипящие водные растворы КОН медленно ее растворяют.

Все низшие окислы ниобия при нагревании на воздухе дают Nb₂O₅. Это наиболее важное соединение ниобия, так как является исходным веществом для получения других его соединений, самого ниобия и его сплавов. Nb₂O₅ может быть получена нагреванием на воздухе или в кислороде ниобия, его низших окислов, карбида, нитрида или гидратированной Nb₂O₅ · nH₂O.

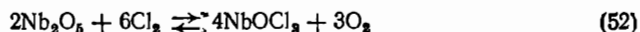
Nb₂O₅ — белое вещество, желтеющее при нагревании; при охлаждении желтый цвет вновь переходит в белый. Плотность 4,37—4,50 в зависимости от способа получения, продолжительности и интенсивности прокаливания. По данным рентгеновских исследований, Nb₂O₅ образует две аллотропные формы: α и β; α-форма менее устойчива и постепенно переходит в β-форму. Если нагревать, то α превращается в β при ~900°.

В токе хлористого водорода Nb₂O₅ постепенно, начиная с 700°, улетучивается, образуя окситрихлорид:



Реакция обратима: при охлаждении равновесие сдвигается в сторону гидролиза NbOCl₃.

Nb₂O₅ начинает взаимодействовать с хлором лишь при 700°:



Реакция обратима. Состав газовой фазы, соответствующий равновесию, и константы равновесия реакции приведены в табл. 9.

Nb₂O₅ легче взаимодействует с хлором в присутствии углеродсодержащего восстановителя (древесного угля, сажи и т. п.), о чем свидетельствует значительное снижение температуры начала реакции. Так, Nb₂O₅ в присутствии древесного угля при 350° за 2 ч хлорируется на 73%, а при 400° — на 100%. Уравнения реакции:

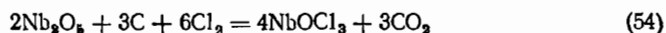
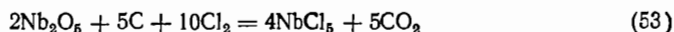
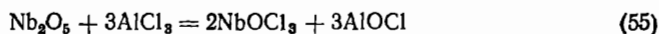


Таблица 9

Равновесные концентрации газов NbOCl_3 , O_2 и Cl_2
для реакции $2\text{Nb}_2\text{O}_5 + 6\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 4\text{NbOCl}_3 + 3\text{O}_2$ [22]

$t, ^\circ\text{C}$	Состав газовой смеси, объемн. %			Константа равновесия реакции K_p
	NbOCl_3	O_2	Cl_2	
800	0,48	0,36	99,16	$2,60 \cdot 10^{-17}$
900	1,02	0,76	98,22	$5,37 \cdot 10^{-16}$
1000	2,07	1,55	96,38	$7,14 \cdot 10^{-15}$
1100	4,20	3,15	92,65	$1,54 \cdot 10^{-10}$

Роль углерода в процессе хлорирования сводится, очевидно, к связыванию кислорода, что способствует сдвигу равновесия реакции хлорирования окисла в сторону образования NbCl_5 или NbOCl_3 . Кроме элементарного хлора, активными хлорирующими агентами по отношению к Nb_2O_5 являются S_2Cl_2 , PCl_5 , фосген, CCl_4 , AlCl_3 и др.:



Способность Nb_2O_5 к реакциям тем более велика, чем менее она подвергалась действию высокой температуры. В кислотах, за исключением фтористоводородной,

Таблица 10

Растворимость Nb_2O_5
в минеральных кислотах

Кислота	Концентрация кислоты, г/л	Растворимость Nb_2O_5 , г/л
HCl	451	4,83
H_2SO_4	900	7,60
HF	418	775

Nb_2O_5 мало растворима. Легко растворяется в расплавленных KHSO_4 и гидроокисях щелочных металлов. Растворимость в воде при 17° $6,75 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В табл. 10 приведена растворимость Nb_2O_5 в важнейших минеральных кислотах при 20° . В системе $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от концентрации серной кислоты твердыми фазами при 150° являются

$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{SO}_4$, $\text{Nb}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$, $\text{Nb}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Nb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$ [33].

Nb_2O_5 часто называют ниобиевой кислотой, а смеси с Ta_2O_5 — земельными кислотами.

Ниобиевая кислота $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляет собой гидраты различного состава. Степень гидратации зависит от условий получения кислоты. Она может быть приготовлена кипячением с водой NbCl_5 или NbOCl_3 , растворов ниобатов с разведенными минеральными кислотами. Получается в виде гидратированного геля, легко адсорбирующего примеси из раствора. При обезвоживании постепенно превращается в различные формы гидратированной Nb_2O_5 . Полное обезвоживание наступает при температуре $\sim 400^\circ$. Ниобиевая кислота растворяется в избытке кислот HF , HCl , H_2SO_4 . При разбавлении и кипячении полученных растворов ниобиевая кислота снова выпадает из раствора.

С другими кислотами, например шавелевой, вольфрамовой, дает гетерополикислоты и соответствующие им гетерополисоли.

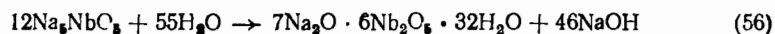
Н и о б а т ы. Ниобаты многочисленны и весьма разнообразны по составу и свойствам. Это соли с общей формулой $x\text{MeO} \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Молекулярное отношение основных окислов к Nb_2O_5 бывает от 5 : 1 до 1 : 4. Большая часть ниобатов в воде не растворяется.

Гексаниобат калия $4\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (соль 4 : 3) получается в виде больших призм моноклинной сингонии растворением ниобиевой кислоты в концентрированном водном растворе КОН и последующим упариванием полученного раствора. Соль хорошо растворяется в воде: насыщенный раствор при комнатной температуре содержит 4250 г соли в 1 л.

Додеканиобат калия $7\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ (соль 7 : 6) осаждается из водного раствора соли (4 : 3) при добавлении спирта. Растворимость безводной соли при 25° 55,08 г на 100 г раствора. Соль (7 : 6) в водном растворе КОН при концентрации щелочи больше 20% обратимо превращается в соль (4 : 3).

Метаниобат калия $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{KNbO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) может содержать, кроме того, на 1 молекулу соли 2, 0,4, 0,2 молекулы H_2O . Растворимость безводной соли при 25° 59,53 г на 100 г раствора. Безводный KNbO_3 получают, расплавляя эквимолекулярные количества Nb_2O_5 и K_2CO_3 в присутствии плавня — KF — или без него. Получают также сушкой и прокаливанием при 700° соли (7 : 6). Пл. 4,59, т. пл. 1184°.

Ниобат состава $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ (или Na_5NbO_5) — соль (5 : 1) — образуется при сплавлении Nb_2O_5 с NaOH. В водных растворах гидролизуется:



Т. пл. соли 980°.

Додеканиобат натрия $7\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (соль 7 : 6) существует в гидратных формах с 6, 4 и 2 молекулами воды. Помимо гидролиза по вышеприведенной схеме, соль (7 : 6) получается при сливании горячего раствора оксипентафторониобата калия K_2NbOF_5 с избытком горячего концентрированного раствора NaOH. Ее получают также из NaOH и кристаллогидрата метаниобата натрия, из прокаленной Nb_2O_5 и раствора NaOH и другими методами. Ниже приведена растворимость ниобата натрия (соли 7 : 6) в воде и растворах NaOH:

NaOH, г/100 мл раствора	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Ниобат натрия, г/л:											
при 20°	1,60	1,05	0,66	—	—	—	—	—	—	—	—
при 90°	2,60	1,90	1,20	0,75	0,49	0,32	0,24	0,18	0,14	0,12	0,11

При концентрации NaOH 1,5 г/100 мл соль (7 : 6) практически нерастворима. Кристаллогидрат метаниобата натрия $\text{NaNbO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, выделяется в виде красивых бесцветных кристаллов триклинной сингонии при медленном испарении маточного раствора, получаемого

после выпадения соли (7 : 6). Один грамм водной соли растворяется в 200 мл воды при 14°. Водный метаниобат натрия легко реагирует с едким натром, образуя соль (7 : 6). Добавляя соли многих тяжелых металлов к водному раствору NaNbO_3 , получают осадки ниобатов. Безводный NaNbO_3 образуется в виде сильно преломляющих кубических кристаллов при прокаливании соли (7 : 6) или растворении эквимолекулярных количеств Nb_2O_5 и Na_2CO_3 в расплаве NaF . Избыток окиси натрия и фторид натрия удаляют из сплава водой, в которой кристаллы безводного NaNbO_3 практически нерастворимы. Соль не реагирует с раствором NaOH .

Пириониобат кальция $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в виде бесцветных блестящих призм получается при сплавлении Nb_2O_5 с CaCl_2 . Метаниобат железа (II) $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$ получается в виде длинных стальнo-серых призм при сплавлении FeF_2 , Nb_2O_5 и избытка CaCl_2 . Метаниобат марганца (II) $\text{Mn}(\text{NbO}_3)_2$ получают аналогичным способом.

Надниобиевая кислота HNbO_4 и перниобаты. Действуя перекисью водорода на водный раствор продукта взаимодействия Nb_2O_5 с KOH , получают перниобат калия K_3NbO_8 . Соль можно рассматривать как продукт замещения четырех атомов кислорода в ортониобате калия K_3NbO_4 на перекисные группы. Надниобиевая кислота HNbO_4 получается при действии серной кислоты на K_3NbO_8 .

Перекисные соединения. Пероксисоли получаются при воздействии на холоду H_2O_2 на сильнощелочные растворы ниобатов. Пероксогруппа, как лиганд, может занимать одно и два координационных места и проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Пероксогруппы способны разрушать оксо- и гидроксополиионы с образованием координационно насыщенного тетрапероксо-ниобат-иона $[\text{Nb}(\text{OO})_4]^{3-}$. Соответствующие этому иону соли при нагревании разрушаются, образуя орто-или метаниобаты и кислород.

Известны пероксосоединения со смешанными лигандами, содержащими оксалато-, сульфато-, фторо- и другие группы. Термическая устойчивость и растворимость соединений $\text{Me}_3[\text{Nb}(\text{OO})_4]$ ($\text{Me} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) увеличивается с ростом радиуса катиона. В ряду соединений $\text{Me}_3[\text{Nb}(\text{OO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ — диоксалатодипероксо-ниобатов — зависимость обратная [36]. Пероксосоединения используются в аналитической практике.

Соединения с галогенами. Фториды. Пентафторид ниобия NbF_5 получается прямым действием сухого фтора на нагретый до 300° ниобий или взаимодействием между NbCl_5 и безводным HF . Возогнаный в вакууме NbF_5 получается в виде бесцветных моноклинических призм. Вещество сильно гигроскопично и при наличии влаги легко гидролизуется, образуя фтористоводородную и оксипентафторо-ниобиевую кислоту H_2NbOF_5 . Если внести NbF_5 в среду кислоты HF высокой концентрации, то образуется гептафторониобиевая кислота H_2NbF_7 . Получены многие соли обеих названных кислот.

Окситрифторид ниобия NbOF_3 образуется в виде мелких бесцветных кристаллов при действии HCl на расплавленную смесь Nb_2O_5 и CaF_2 при красном калении. NbOF_3 с фторидами калия, натрия, и т. д. образует двойные соединения типов $2\text{MeF} \cdot \text{NbOF}_3$ и $3\text{MeF} \cdot \text{NbOF}_3$.

Гептафторониобиевая H_2NbF_7 и оксипентафторониобиевая H_2NbOF_5 кислоты образуются в результате реакций:



Те же соединения получают при растворении Nb_2O_5 в растворе HF . Повышение концентрации HF способствует образованию H_2NbF_7 , понижение (например, добавкой воды) — образованию H_2NbOF_5 .

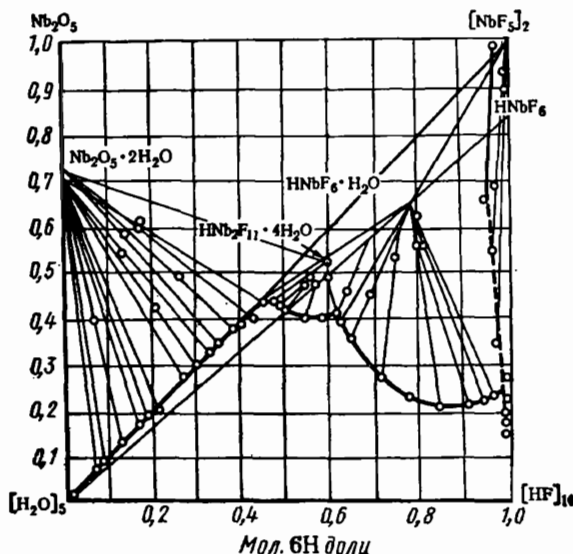


Рис. 8. Изотерма растворимости при 20° в системе $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{—HF—H}_2\text{O}$

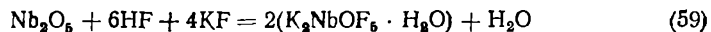
Результаты исследования системы $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{—HF—H}_2\text{O}$ приведены на рис. 8 (Н. С. Николаев, Ю. А. Буслаев). Первая ветвь изотермы на диаграмме растворимости отвечает растворимости гидрата Nb_2O_5 в кислоте HF . Этот участок изотермы отвечает образованию в насыщенном растворе комплексной кислоты H_2NbOF_5 . Вторая ветвь изотермы (интервал концентраций от 43,6 до 53,6% HF) соответствует твердой фазе $\text{HNb}_2\text{F}_{11} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. С дальнейшим увеличением концентрации HF из раствора выделяется $\text{HNbF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Из очень концентрированных по HF растворов выделяется NbF_5 , причем кристаллизация NbF_5 осложняется пересыщением растворов.

Оксифториды и оксифторониобаты металлов в обычных условиях более устойчивы, чем соответствующие им комплексные фториды или фторониобаты. На состав многочисленных соединений ниобия и других металлов, могущих образоваться в растворах HF , существенное влияние оказывают концентрация HF растворенного металла, температура.

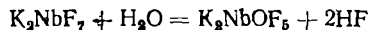
H_2NbF_7 и H_2NbOF_5 образуют ряд комплексов с трибутилфосфатом, эфиром ортофосфорной кислоты и бутилового спирта. Трибутилфосфат (ТБФ) $\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ используется как экстрагент ниобия из растворов HF . В зависимости от концентрации HF в растворе комплекс, образуемый фторопроизводными ниобия и трибутилфосфатом, имеет состав $\text{HNbF}_6 \cdot 3\text{ТБФ}$, $\text{H}_2\text{NbOF}_5 \cdot 3\text{ТБФ}$, $\text{HNbOF}_4 \cdot 3\text{ТБФ}$ [34].

Фторониобаты и оксифторониобаты. Оксифторониобат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ получается из раствора, содержащего NH_4F и растворенную в HF ниобиевую кислоту. Это бесцветные ромбические бипирамидальные кристаллы, устойчивые до 180° , при продолжительном нагревании переходят в Nb_2O_5 . Оксигексафторониобат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ получается из раствора Nb_2O_5 в кислоте HF , содержащего избыток NH_4F .

Оксипентафторониобат калия $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — одна из наиболее важных для практики солей, так как образованием ее в растворе пользуются при отделении ниобия от тантала. Соль в свободном состоянии получают, внося KF в растворенную в разбавленной плавиковой кислоте Nb_2O_5 :

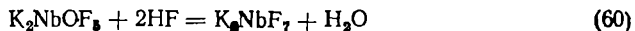


Оксипентафторониобат калия может быть получен действием воды на K_2NbF_7 :



$\text{K}_2\text{NbF}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — характерные кристаллы пластинчатой формы, изоморфные с титановой солью $\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Это необходимо учитывать, так как титан почти всегда сопутствует ниобию в его природных соединениях. Моногидрат теряет воду выше 100° . Соль хорошо растворяется в воде и слабых растворах HF . Растворимость в воде 77 г/л при 25° .

Гептафторониобат калия K_2NbF_7 — важнейшее соединение, используемое в производстве металлического ниобия. Один из способов его получения — перекристаллизация $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ из концентрированных (выше 7%) растворов HF :



Растворимость K_2NbF_7 в зависимости от концентрации HF (выше 7%) первоначально падает (до 26—27% HF), а затем возрастает. Понижение растворимости объясняется подавлением гидролиза K_2NbF_7 по мере увеличения концентрации HF . Возрастание растворимости с дальнейшим увеличением концентрации объясняется образованием ионов $[\text{NbF}_6]^-$:



Гексафторониобат KNbF_6 калия кристаллизуется в виде тонких блестящих игл моноклинной сингонии. Изоморфен с наиболее важной в технике солью тантала K_2TaF_7 . Обе соли образуют смешанные кристаллы $\text{K}_2(\text{Nb}, \text{Ta})\text{F}_7$. При выдерживании во влажном воздухе K_2NbF_7 постепенно переходит в $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В системе $K_2NbF_7-HF-H_2O$ при 25° и концентрации HF выше 40% из растворов выкристаллизовывается соль $KNbF_6$. На рис. 9 показана диаграмма растворимости комплексных фторидов ниобия и калия в зависимости от концентрации HF при 25 и 75° . Для сравнения приведены данные для аналогичной танталовой соли, растворимость которой в сопоставимых условиях значительно ниже. Различие в растворимости фтористых солей ниобия и тантала — основа метода их разделения.

Хлориды и оксихлориды. Пентахлорид ниобия $NbCl_5$ получается действием хлора на нагретый выше 200° ниобий или его карбид. Если хлор, пары CCl_4 или фосген пропустить над нагретой Nb_2O_5 или над смесью Nb_2O_5 с углем, то получится $NbCl_5$, загрязненный оксихлоридом ниобия, образующимся по реакции.

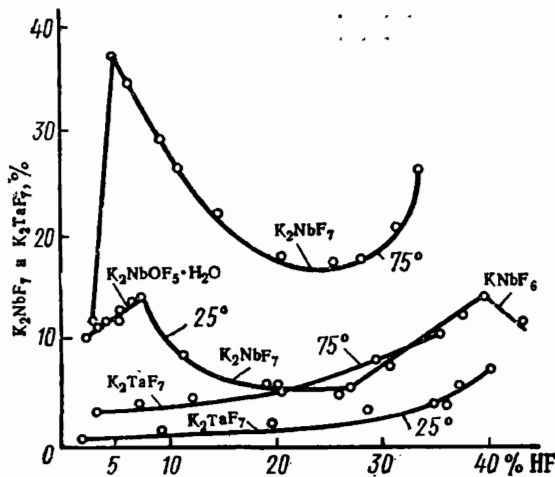
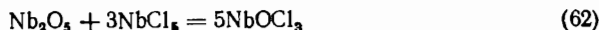


Рис. 9. Диаграмма растворимости комплексных фторидов ниобия (и тантала) и калия при 25 и 75°



$NbCl_5$ — кристаллическая светло-желтая соль. При соприкосновении с влажным воздухом или водой легко гидролизуется:



При дальнейшем воздействии воды гидролиз идет с образованием гидрата пятиоксида ниобия.

Пентахлорид растворяется в концентрированных соляной и серной кислотах; при разбавлении из растворов выпадает ниобиевая кислота $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$. Абсолютный этиловый и метиловый спирты, S_2Cl_2 , CCl_4 , хлороформ, эфир, CS_2 также растворяют $NbCl_5$. Расплавленная соль — красная жидкость; электрического тока не проводит. $NbCl_5$ с хлоридами щелочных металлов образует комплексные соли типа $MeNbCl_6$ [10]. Термическая устойчивость солей закономерно повышается в ряду от Na к Cs , что объясняется ослаблением поля катиона в связи с увеличением ионного радиуса и, следовательно, увеличением связи между катионом-комплексобразователем Nb^{5+} и анионом Cl^- . Диаграммы плавкости двойных систем $NbCl_5-MeCl$ аналогичны приведенной ниже для случая $NbCl_5-NaCl$ (рис. 10).

Окситрихлорид ниобия $NbOCl_3$ может быть получен взаимодействием газообразного $NbCl_5$ и смеси Nb_2O_5 с углем (в форме брикетов) при

400°, действием хлора на Nb_2O_5 или смесь Nb_2O_5 с углем, действием хлора на NbO_2 . Окситрихлорид ниобия — основная форма, в которой выделяется ниобий при переработке рудных концентратов методом хлорирования. Это белые шелковистые иглы или ватообразная масса. Сублимируется при 400°. Давление пара NbOCl_3 [21]:

$t, ^\circ\text{C}$	237	240	250	270	280	290	300	330
$p, \text{ мм рт. ст.}$	9,1	13,8	20,8	62,0	115	206	285	428

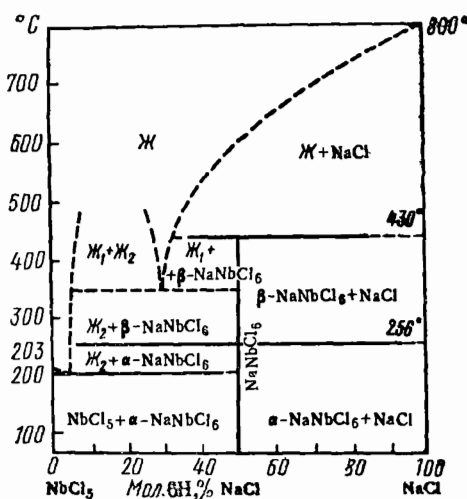


Рис. 10. Диаграмма плавкости системы NbCl_5 — NaCl

На рис. 11 представлена структура кристаллического NbOCl_3 . Плоские группы Nb_2Cl_6 соединены кислородными мостиками, в результате чего образуются бесконечные цепи, обуславливающие волокнистую структуру сублимата NbOCl_3 .

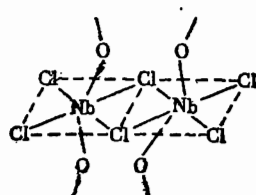
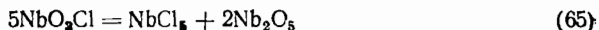
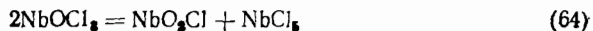


Рис. 11. Структура кристаллического NbOCl_3

Окситрихлорид ниобия при перегонке частично разлагается. Так, перегонка при 350° NbOCl_3 , выдержанного при этой температуре полтора часа, ведет к получению возгона, содержащего 93,9% NbOCl_3 и 6,1% NbCl_5 . В качестве промежуточного продукта возможно образование диоксихлорида NbO_2Cl , разлагающегося далее на NbCl_5 и Nb_2O_5 [21]:



NbOCl_3 растворим в спирте и эфире. Легко гидролизуется, образуя ниобиевую и соляную кислоты. Гидролиз NbCl_5 и NbOCl_3 , ведущий к получению гидратированной пятиокиси, сопровождается значительным тепловым эффектом — соответственно 65,6 и 35,2 ккал/моль. Химизм гидролиза NbCl_5 и NbOCl_3 сложен. В зависимости от концентрации образующейся в результате гидролиза соляной кислоты, температуры, концентрации ниобия в растворе возможно образование ниобийсодер-

жащих полимеров, коллоидных форм, нейтральных, катионных и анионных комплексов.

Теоретически рассчитанный ион Nb^{5+} сравнительно невелик; он обладает большим зарядом и сильным сродством к кислороду. Поэтому основной процесс взаимодействия $NbCl_5$ и $NbOCl_3$ с водой — гидролиз, в результате которого образуется дигидроксогексаакваниобий $[Nb(OH)_2(H_2O)_6]^{3+}$ [57]; в нем к. ч. ниобия 8. Равновесия в водном (солянокислом) растворе:



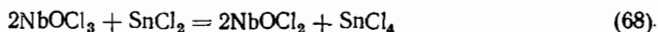
Возможно замещение гидроксильных групп комплексов на ионы Cl^- . Так спектрофотометрическими исследованиями доказано в солянокислых ниобийсодержащих растворах наличие ионов $[Nb(OH)Cl_3]^+$, $[Nb(OH)_2Cl_4]^-$, $[NbOCl_5]^{2-}$ и т. д. В присутствии в солянокислом растворе органического экстрагента, например ТБФ, молекулы последнего координируются непосредственно атомом ниобия. Молекул ТБФ во внутренней сфере комплекса может быть одна или две.

Тетрахлорид ниобия $NbCl_4$ получается восстановлением $NbCl_5$ ниобием при 200—400°. В качестве восстановителя берут Al, Fe и другие металлы. Предложены способы получения $NbCl_4$ исходя из NbO_2 и некоторых хлоридов:

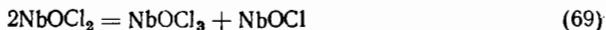


$NbCl_4$ — черно-бурый кристаллический порошок; кристаллы оптически анизотропны. Очень чувствителен к действию влаги. С хлоридами щелочных металлов образует термически устойчивые соединения Me_2NbCl_6 .

Оксидихлорид ниобия $NbOCl_2$ получается по реакции [35]:



Термически устойчив до 550°, после чего начинается диспропорционирование:



С хлоридами щелочных металлов образует тетрахлороксиниобаты Me_2NbOCl_4 (где Me — K, Rb, Cs) и $CsNbOCl_3$.

Трихлорид ниобия NbCl_3 получается восстановлением NbCl_5 с помощью H_2 , Al , Mg и др. Диспропорционирование NbCl_4 также ведет к получению NbCl_3 :



NbCl_3 имеет область однородности в пределах отношения $\text{Cl} : \text{Nb}$ 2,61—3,1. Препараты с соотношением $\text{Cl} : \text{Nb}$ 2,7 зеленоватые, с со-

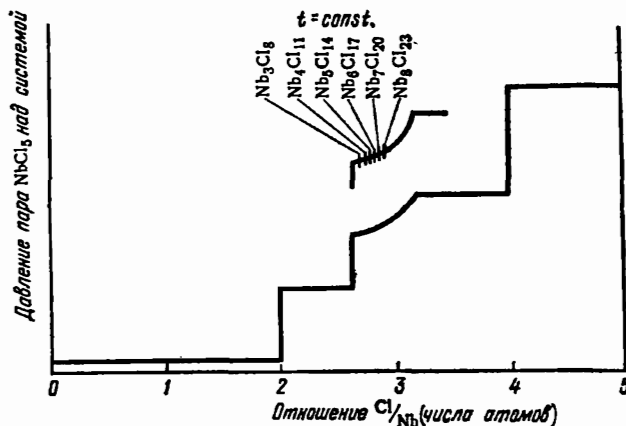
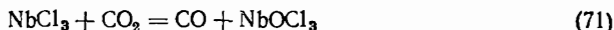


Рис. 12. Фазовые соотношения в системе ниобий—хлор (температура постоянная)

отношением 3 и более — коричневые. Неокисляющие кислоты не растворяют его. При нагревании в воздухе или CO_2 сгорает:



Дихлорид ниобия NbCl_2 получается восстановлением NbCl_3 ниобием при 800° или NbCl_5 водородом при 650° . NbCl_2 — черное кристаллическое вещество, химически более устойчивое, чем другие хлоропроизводные ниобия. На воздухе не окисляется и не разлагается. Горячие концентрированные H_2SO_4 , HF , HNO_3 переводят его в раствор. При нагревании на воздухе разлагается, образуя в остатке Nb_2O_5 , а в возгоне NbOCl_3 . При 500 — 800° диспропорционирует на ниобий и улетучивающийся $\text{NbCl}_{2,67}$.

Фазовые соотношения в системе ниобий—хлор представлены на рис. 12 в форме изотермы давления пара NbCl_3 над различными хлоридными фазами системы.

Б р о м и д ы. Пентабромид ниобия NbBr_5 получается при действии паров брома на металл при 300 — 500° или брома на смесь Nb_2O_5 с углем при 700 — 800° . Это красный порошок, растворимый в спирте, бромистом этиле. Легко гидролизуется влагой воздуха. Низшие бромиды ниобия NbBr_4 и NbBr_3 получают при восстановлении NbBr_5 ниобием.

И о д д ы. Соединения ниобия с иодом используются для получения металла высокой чистоты. Пентаиодид NbI_5 получается реакцией между парами иода и нагретым ниобием или между Nb_2O_5 и AlI_3 в запаянной ампуле при 230° . NbI_5 ниобия неустойчив, выделяет иод даже при слабом нагревании. Легко гидролизует на воздухе. Тетраиодид ниобия NbI_4 — продукт термического разложения NbI_5 в вакууме. Трииодид ниобия NbI_3 получен действием расплавленного AlI_3 на Nb_2O_5 . Дииодид ниобия NbI_2 получается восстановлением NbI_3 водородом при $300\text{--}400^\circ$. Не растворяется в обычных органических растворителях: ацетоне, бензоле и т. п. Медленно разлагается водой и аммиаком. В токе водорода при $400\text{--}1000^\circ$ переходит в гидрид NbH . Окситрииодид NbOI_3 и оксидиодид NbOI_2 получаются взаимодействием ниобия, Nb_2O_5 и иода. При нагревании выше 500° разлагаются.

В структуре низших галогенидов ниобия, равно как и других переходных элементов V—VIII групп, большую роль играют связи между атомами металла за счет перекрывания d - или d -гибридных орбиталей. Такие группы атомов металла называют металл-кластерами или кластерами. У низших галогенидов ниобия и других переходных элементов небольшая

магнитная восприимчивость и высокая электропроводность. В ряде галогенидов стехиометрические соотношения между числом атомов металла и числом атомов галогена необычные: $\text{NbI}_{1,83}$, $\text{NbCl}_{2,33}$, $\text{NbCl}_{2,83}$ и др. Исследование структуры этих соединений показало, что формулу соединения суммарного состава $\text{NbI}_{1,83}$ правильнее записывать $[\text{Nb}_6\text{I}_8]^{3+}$. В его структуре (рис. 13) лежит слегка искаженный октаэдр из шести атомов ниобия, среднее расстояние между которыми ($2,85 \text{ \AA}$) почти совпадает с межатомным расстоянием в металлическом ниобии ($2,858 \text{ \AA}$). Вокруг октаэдра из атомов ниобия расположены восемь ближайших к ним атомов иода, образующих вершины куба, описанного вокруг октаэдра. В свою очередь такой куб из атомов иода окружен октаэдром еще из шести атомов иода (на рисунке не показаны), расположенных напротив вершин октаэдра из атомов ниобия. Эти последние связаны одновременно с другими такими же группировками $[\text{Nb}_6\text{I}_8]^{3+}$ (в приближении ионной модели). Поэтому на одну группировку $[\text{Nb}_6\text{I}_8]^{3+}$ приходится три дополнительных иона иода. Подобные металл-кластеры найдены в структуре хлорида ниобия $\text{NbCl}_{2,33}$, точнее $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_2$. Структуры галогенидов ниобия $\text{NbHal}_{2,67}$ требуют написания формул галогенидов Nb_3Hal_8 .

Ионы $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$, $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{3+}$ и другие сохраняются в водном или спиртовом растворе соответствующих соединений; следовательно, такие группировки атомов весьма устойчивы.

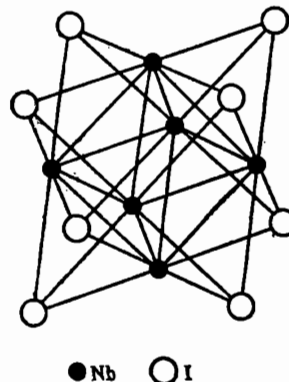


Рис. 13. Структура иона $[\text{Nb}_6\text{I}_8]^{3+}$

Соединения с другими неметаллами. Сульфиды. Дисульфид ниобия NbS_2 — продукт взаимодействия Nb_2O_5 с H_2S при высокой температуре. Обладает большой стойкостью против разведения расплавами металлов. Дисульфид NbS_2 и моносульфид NbS получены также прямым нагреванием Nb и S при 700° . Получен сульфид Nb_2S_3 . В структуре NbS_2 , Nb_2S_3 предполагаются связи металл—металл (кластеры). Синтезирован диселенид ниобия NbSe_2 .

Нитриды. Нитриды NbN и Nb_2N образуются прямым синтезом и взаимодействием Nb_2O_5 или NbHal_3 с N_2 в присутствии восстановителя, например H_2 . На воздухе оба нитрида легко окисляются, выделяя азот.

Карбиды, силициды и бориды. Это одни из наиболее тугоплавких и твердых веществ. Карбид NbC — серо-коричневый порошок с фиолетовым оттенком. Получается нагреванием смеси Nb_2O_5 с углем при 1200 — 2300° в вакууме, водороде или атмосфере инертного газа. Твердость ~ 10 (по шкале Мооса), т. пл. 3500° . Стоек против окисления на воздухе до 1100° . В кислотах, за исключением смеси плавиковой и азотной, нерастворим. Известен карбид состава Nb_2C .

Силициды Nb_4Si , Nb_5Si , NbSi_2 обладают при повышенной температуре высоким сопротивлением окислению.

Известны пять боридов ниобия: Nb_2B , NbB , Nb_3B_4 , Nb_3B и NbB_2 . При 1100 — 1200° все они легко окисляются на воздухе. Обладают большим электросопротивлением и высокой температурой плавления.

Система ниобий — водород. Ниобий при обычной температуре, подобно титану, цирконию и ряду других металлов, поглощает значительное количество водорода. Так, при 20° растворяется $104 \text{ см}^3 \text{ H}_2$ в 1 г ниобия. При повышении температуры растворимость сильно снижается. Ниобий при нагревании в атмосфере водорода приобретает исключительную хрупкость, что используется в технологии при переработке отходов металла.

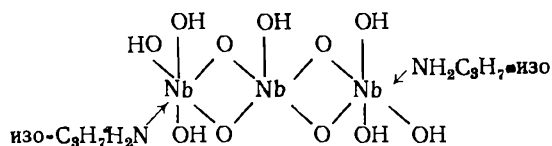
Помимо поглощения, при нагревании ниобия в среде водорода образуется гидрид NbH . Он принадлежит к числу так называемых металлообразных гидридов. При нагревании в высоком вакууме до 600° разлагается с удалением водорода. При нагревании на воздухе сгорает до Nb_2O_5 и H_2O .

Органические комплексные соединения. Наиболее важное органическое комплексное соединение ниобия — соединение с таннином. Это оранжевое вещество выпадает из нейтрального или очень слабокислого раствора в избытке таннина. Аналогичное соединение тантала (лимонно-желтое) выпадает из слабокислого раствора в интервале pH 3—4. Соединения не имеют определенного состава, но таннин количественно осаждает из растворов ниобиевую и танталовую кислоты. Осадки прокаливают до Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . Различие в условиях выделения танталового и ниобиевого соединения используется при разделении Ta и Nb в количественном анализе.

Пирогалловая кислота образует с ниобием комплексные соединения типа $\text{R}_3\text{H} [\text{Nb}_2\text{O} (\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ниобий совместно с танталом в составе этого соединения может быть отделен от титана, аналогичное соединение которого более растворимо в кислых растворах.

Фениларсоновая кислота осаждает в сильноокислой среде ниобий и тантал в виде соединений $H_2[Me_2O_4 (C_6H_5AsO_3)_2]$ (где Me — Nb^{5+} и Ta^{5+}). Осадок не растворяется в винной, щавелевой, лимонной, соляной и азотной кислотах, растворяется в щелочах, плавиковой кислоте, концентрированной серной и фосфорной кислотах. Из сернокислого раствора, содержащего перекись водорода, фениларсоновая кислота осаждает только тантал, а ниобий остается в растворе в виде перекисного соединения.

Свежеосажденная ниобиевая кислота растворяется в разбавленных водных растворах алифатических аминов, образуя комплексные ионы. В тех же условиях танталовая кислота растворяется хуже, чем ниобиевая. В образовавшихся соединениях 2—5 молекул ниобиевой кислоты координировано с одной-двумя молекулами амина, например:



Комплексы с аминами, как и другие гидроксокомплексы, благодаря их полиядерному характеру можно использовать для разделения ниобия и тантала. С винной кислотой ниобий образует комплекс, в котором при pH 1—6 координируется двухзарядный анион $C_4H_4O_2^{2-}$. Состав анионного тартрат-комплекса соответствует формуле $[NbO(C_4H_4O_6)_2]^-$ или $[NbO(OH)(C_4H_4O_6)_2]^{2-}$. Со щавелевой кислотой ниобий образует оксалатные комплексы $[NbO(C_2H_4)_2]^-$ при pH 2,6 и $[NbO(OH)_2C_2O_4]^-$ при pH 4,1.

Тантал

Тантал, как и ниобий, может быть получен в форме компактного металла из металлического порошка, а также восстановлением или термической диссоциацией некоторых соединений. Наиболее важные методы получения тантала: электролиз расплавленной смеси K_2TaF_7 , Ta_2O_5 , KCl и KF ; натрийтермическое восстановление K_2TaF_7 ; восстановление $TaCl_5$ натрием, магнием или водородом.

Физические и химические свойства. Компактный тантал обладает цветом стали, но с голубоватым оттенком благодаря наличию на его поверхности тонкого слоя окислов. Свежеотполированный металл напоминает платину. Некоторые его физико-химические свойства см. в табл. I (стр. 4). Чистый тантал, если он отождествлен, обладает высокой пластичностью, ковкостью и вязкостью. Его можно на холоду протягивать в проволоку диаметром 0,02 мм. Тантал, содержащий небольшое количество примесей, менее пластичен, чем чистый металл. При содержании 0,1% водорода он становится хрупким.

При обыкновенной температуре на тантал не действуют ни влага, ни воздух. При нагревании на воздухе выше 600° он сгорает, образуя Ta_2O_5 . Выше 360° поглощает азот и другие газы. Особенно интересно

поведение его по отношению к водороду. Максимальная растворимость водорода в нем, как в ванадии и ниобии, наблюдается при обыкновенной температуре. С повышением температуры растворимость падает. При поглощении водорода тантал сохраняет свой металлический блеск, но становится хрупким.

Металлический тантал более устойчив по отношению к различным реагентам при повышенной температуре, чем ниобий. Соляная, азотная и разбавленная серная кислоты, а также царская водка не оказывают на него никакого действия даже при нагревании. Концентрированная H_2SO_4 и HF медленно растворяют тантал выше 150° . Он хорошо противостоит действию слабых растворов едких щелочей, однако концентрированные растворы их и расплавленные едкие щелочи заметно корродируют его. В табл. 11 приведена коррозионная стойкость тантала в различных агрессивных средах. Порошкообразный тантал легко соединяется с фтором; будучи нагрет в атмосфере хлора горит, образуя пентахлорид. Образует химические соединения с рядом других элементов — металлов и неметаллов: Al, B, Ge, Fe, Co, Si, Ni, Sn, Pt, Re, Rh, P, Cr, Zr.

Таблица 11

Коррозионная стойкость тантала в различных средах

Среда	Концентрация, %	t , $^\circ C$	Коррозия, мм/год
Неорганические кислоты			
Соляная	18	26	0
	Конц.	110	0
1 вес. ч. HNO_3 + + 2 вес. ч. HCl	»	26	0
	»	26	0
Серная	»	200	0,039
	»	300	8,71
Олеум (15% SO_3)	»	23	0,007
	»	130	100
Щелочные растворы			
Аммиак (водный раствор) KOH	25	150	0
	40	100	Быстро растворяется
Органические реагенты			
CH_3COOH	Ледяная	26	0
$HOOC\cdot COOH$	Нас. р-р	96	0,00022

Данные о характере взаимодействия компонентов в двойных и многокомпонентных системах с участием тантала могут быть почерпнуты из [56].

Соединения с кислородом. Субокисные фазы. В интервале 300—500° в кислороде при атмосферном давлении образуются в результате хемосорбции и диффузии кислорода в решетку металла Ta_2O , Ta_4O , Ta_2O .

Окислы. Описаны окислы тантала Ta_2O_2 , Ta_2O_3 , Ta_2O_4 и Ta_2O_5 . Низшие окислы нехарактерны. Окись тантала Ta_2O_2 — черный порошок. Получена восстановлением оксифторотанталата калия $K_4Ta_4O_5F_{14}$ металлическим калием. Окисляется на воздухе до Ta_2O_5 . Полтораокись тантала Ta_2O_3 получена восстановлением Ta_2O_5 углеродом при 1250°. Двуокись тантала TaO_2 (Ta_2O_4), по данным некоторых исследований, образуется на аноде при разложении воды электролизом, если анодом служит тантал. По другим данным, образуется при восстановлении Ta_2O_5 углеродом при 1700°. Темно-серый порошок, нерастворимый в кислотах и царской водке. При нагревании на воздухе переходит в Ta_2O_5 .

Пятиокись тантала Ta_2O_5 может быть получена нагреванием на воздухе тантала, его низших окислов, карбида, нитрида и т. п. Обычный способ получения — нагревание и прокаливание гидратированной пятиокиси тантала (танталовой кислоты). Многие способы аналогичны способам получения Nb_2O_5 . Это белое аморфное вещество; плотность от 7,35 до 8,735 (в зависимости от способа получения). Имеет α - и β -аллотропные модификации. α - Ta_2O_5 при 1320° необратимо превращается в высокотемпературную β -форму. В воде нерастворима. Растворяется в кислотах HF, концентрированной H_2SO_4 (при нагревании), избытке расплавленных $NaHSO_4$, смеси соды и буры. Растворимость Ta_2O_5 в некоторых кислотах при 200° (г/л): HCl ($c=292$ г/л) — 3,478, H_2SO_4 ($c=784$ г/л) — 1,802, HF ($c=302$ г/л) — 1282.

Ta_2O_5 обладает кислотными свойствами. Производными ее являются соли, называемые танталатами. Танталаты щелочных металлов получают при сплавлении Ta_2O_5 с едкими щелочами или карбонатами щелочных металлов. Танталовая кислота $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ различной степени гидратации (в зависимости от условий) получается способами, аналогичными таковым для ниобиевой кислоты. Это белое аморфное вещество. В кристаллическом виде кислота получается быстрой обработкой $TaCl_5$ водой. Как и ниобиевая кислота, $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ растворяется в избытке сильных минеральных кислот. Танталовая (и ниобиевая) кислота склонна образовывать коллоидные растворы. Хорошие коагулянты — концентрированная H_2SO_4 , SO_2 , Na_2SO_3 . При разбавлении кислых растворов солей танталовой и ниобиевой кислот или осторожной нейтрализацией из раствора в первую очередь выделяется танталовая кислота.

Танталаты. При сплавлении Ta_2O_5 с окислами (гидроокисями, карбонатами) различных металлов образуются соли общей формулы $xMeO \cdot yTa_2O_5 \cdot zH_2O$. Отношение $x : y$ меняется в пределах 3 : 7—10 : 3. Большая часть танталатов в воде не растворяется.

Гексатанталат калия $4K_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 16H_2O$ (соль 4 : 3) получается сплавлением Ta_2O_5 с избытком КОН. После выщелачивания сплава водой и упаривания раствора в вакууме соль выделяется в виде моноклинических призм. Устойчива на воздухе и хорошо растворима в воде.

Метатанталат калия KTaO_3 образуется при нагревании соли (4 : 3) и промывке полученного продукта. Очень труднорастворима в воде (при $25^\circ 4,87 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Гексатанталат натрия $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ получается сплавлением Ta_2O_5 с избытком NaOH . По другому способу его получают, прибавляя раствор NaCl к раствору, полученному выщелачиванием сплава Ta_2O_5 с K_2CO_3 . Плохо растворяется в воде. При кипячении гидролизуется, в результате чего в осадок выпадает более кислая по составу соль $7\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$.

Метатанталат натрия NaTaO_3 , как и KTaO_3 , может быть получен из танталата натрия (5 : 3) сильным нагреванием и промывкой полученного продукта водой. В воде практически не растворяется, особенно в присутствии избытка NaOH .

Метатанталат железа (II) $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$ получается аналогично метаниобату железа (II).

Надтанталовая кислота HTaO_4 и пертанталаты в общем аналогичны соединениям ниобия того же класса по способам получения и свойствам.

Соединения с галогенами. Фториды. Пентафторид тантала TaF_5 — бесцветное кристаллическое вещество. Получается действием фтора на металл при 300° . Другой способ получения TaF_5 — обработка TaCl_5 фтористым водородом при охлаждении:



Вещество сильно гигроскопично. Растворяется в воде и растворе HF :



Фторотанталовые кислоты. Фторотанталовые кислоты образуют комплексы с трибутилфосфатом $\text{HTaF}_6 \cdot 3\text{ТБФ}$ при концентрации менее 12 моль/л. При более высокой концентрации HF комплекс отвечает составу $\text{H}_2\text{TaF}_7 \cdot 3\text{ТБФ}$ [34]. Кислоты и их комплексы с ТБФ менее склонны к гидролизу, чем аналогичные соединения Nb при уменьшении концентрации HF . Так, при совместном присутствии Ta и Nb в исходном растворе тантал может быть избирательно переведен в органическую фазу трибутилфосфатом из разбавленных (0,5—2 М) растворов HF . Другой способ разделения Ta и Nb — одновременный перевод в органическую фазу обоих компонентов из исходного раствора, содержащего 6 моль HF в 1 л (избыток сверх необходимого для образования H_2TaF_7 и HNbF_6) с последующей обработкой органической фазы водой или 0,5 М раствором HF . Ниобий переходит в водную фазу, а тантал остается в эфирном слое. Кислота H_2TaF_7 при внесении в нее некоторых фторидов дает начало комплексным солям различных составов: K_2TaF_7 , $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ и др.

В системе Ta_2O_5 — HF — H_2O найдено [37], что при концентрации HF до 30,28% выпадает гидрат $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}$, в растворе же присутствует кислота H_2TaOF_5 . На участке от 30,28 до 39,81% HF выпадает твердая фаза $\text{HTa}_2\text{F}_{11} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем повышении концентрации HF до 68,94% выпадает фаза $\text{HTaF}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (третья ветвь изотермы). Растворимость TaF_5 в высококонцентрированных

растворах HF осложняется явлением пересыщения (четвертая ветвь изотермы). Оксифторид тантала TaOF_3 в свободном состоянии не был получен, но двойные (комплексные) соли его описаны, например $3\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{TaOF}_3$.

Фторотанталат калия K_2TaF_7 — тонкие призмобразные иглы моноклинной сингонии. Изоморфен с K_2NbF_7 . При кипячении раствора K_2TaF_7 гидролизует, образуя нерастворимое соединение $\text{K}_4\text{Ta}_4\text{F}_{14}\text{O}_5$ (соль Мариньяка), растворяющееся снова при повышении концентрации HF. В отличие от гексафторониобата калия гексафторотанталат калия не гидролизует до 75° в растворах, содержащих небольшое количество HF. Отсюда при всех концентрациях HF (до 45%) в растворе устойчив нормальный гексафторотанталат. Поэтому кривая растворимости K_2TaF_7 в отличие от таковой K_2NbF_7 не проходит через минимум с повышением концентрации HF (см. рис. 9). Растворимость соли при 25° возрастает по мере повышения концентрации HF примерно с 0,8 (концентрация HF 1%) до 6,5% (концентрация HF 46,5%), после чего из раствора выпадает гексатанталат KTaF_6 . Растворимость комплексной танталовой соли сильно зависит от избыточной концентрации KF в растворе. Так, при избыточной концентрации KF 1% растворимость K_2TaF_7 уменьшается в 10 раз, при 2% KF — в 15—20 раз, при 5% KF — в 35 раз (рис. 14), что используется в процессе разделения Nb и Ta. Для ниобиевой соли увеличение избыточной концентрации KF до 5% понижает растворимость соли только в 2—3 раза. Зависимость растворимости K_2TaF_7 в 1%-ном растворе HF от температуры представлена на рис. 15.

На растворимость гексафторотанталата в плавиковокислых растворах влияет также присутствие ниобиевой соли. Ниобиевая соль создает определенную концентрацию ионов калия и фтора, которые оказывают высаливающее действие на танталовую соль. Графическая зависимость растворимости K_2TaF_7 от концентрации K_2NbOF_5 в растворе представ-

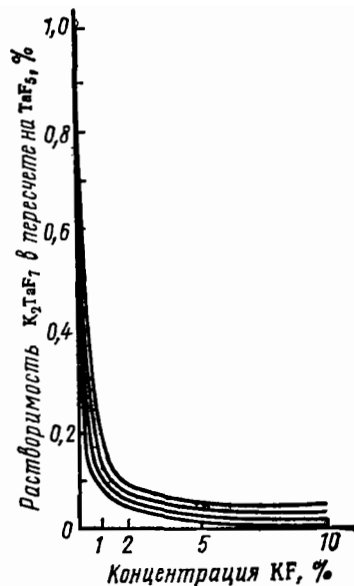


Рис. 14. Зависимость растворимости K_2TaF_7 от концентрации KF в растворе (концентрация соли условно выражена содержанием TaF_5 в растворе)

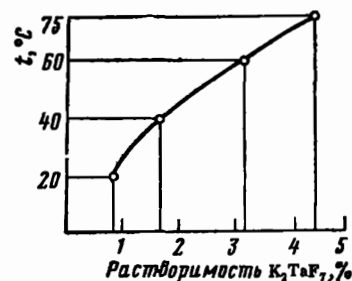


Рис. 15. Зависимость растворимости K_2TaF_7 в 1%-ном растворе HF от температуры

лена на рис. 16. На нем видно, что 1,5—1,7% K_2NbOF_5 при 20° и 3,5—3,7% при 60° снижает растворимость K_2TaF_7 до 0,05%.

Х л о р и д ы. Тантал образует хлориды $TaCl_3$, $TaCl_4$, $TaCl_5$, оксихлориды $TaOCl_3$, $TaOCl_2$ и др. Пентахлорид тантала $TaCl_5$ может быть получен: 1) взаимодействием элементов при 300°; 2) пропусканием

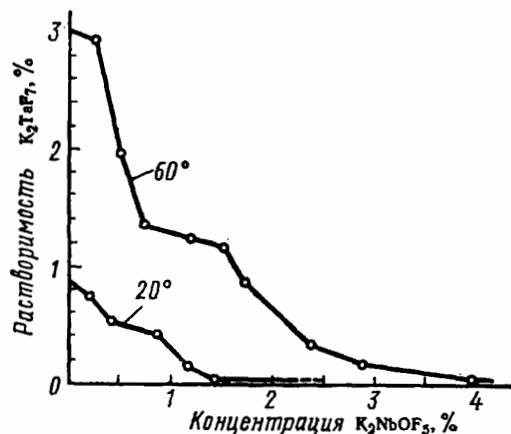


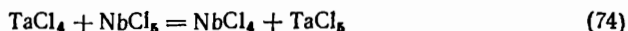
Рис. 16. Зависимость растворимости K_2TaF_7 от концентрации K_2NbOF_5 в растворе

Cl_2 над смесью Ta_2O_5 с углем при нагревании; 3) нагреванием карбида TaC в токе Cl_2 ; 4) пропусканием паров CCl_4 или фосгена над нагретой Ta_2O_5 и др. $TaCl_5$ — основная форма хлоропроизводных, получаемых при хлорном методе переработки танталсодержащих материалов.

Пентахлорид тантала — белый порошок, пл. 3,68, т. пл. 216°. Во влажном воздухе постепенно гидролизуется, но в сухом воздухе вполне устойчив. Его можно перегнать без разложения в атмосфере Cl_2 или CO_2 . Образует при растворении его в концентрированной соляной кис-

лоте комплексную гексахлоротанталовую кислоту $HTaCl_6$, а при сплавлении с хлоридами щелочных металлов и аммония — комплексные соли $MeTaCl_6$. При нагревании соли $MeTaCl_6$ распадаются на $MeCl$ и $TaCl_5$. Некоторые физико-химические данные $MeTaCl_6$ приведены в табл. 12. Во всех случаях комплексные соединения пентахлорида тантала с хлоридами щелочных металлов и аммония оказываются термически более прочными по сравнению с аналогичными солями ниобия. $TaCl_5$ с $POCl_3$ образует соединение $TaCl_5 \cdot POCl_3$, более устойчивое, чем аналогичное соединение ниобия.

Тетрахлорид тантала $TaCl_4$ получают, восстанавливая $TaCl_5$ алюминием (при 300°) или танталом. Это черное (под микроскопом коричневое) кристаллическое вещество, чувствительное к влаге воздуха. Растворяется в воде, разбавленных соляной и серной кислотах; растворы коричневые. Более сильный, чем $NbCl_4$, восстановитель; может восстанавливать $NbCl_5$:



При нагревании диспропорционирует:



Разлагается в вакууме при 280—340°. Нагревание смеси $TaCl_3$ и $TaCl_5$ при этой температуре и повышенном давлении пара $TaCl_5$ опять

Таблица 12

Физико-химические свойства соединений MeTaCl_6 и MeNbCl_6

Соединение	Т. пл., °C	Давление пара Nb (Ta) Cl_6 , над MeNb (Ta) Cl_6 , мм рт. ст.	Т-ра разложения [давление пара Nb (Ta) Cl_6 , 760 мм рт. ст.], °C
NaNbCl_6	430*	$\lg p = -\frac{5000}{T} + 11,80$	287
NaTaCl_6	470*	$\lg p = -\frac{4030}{T} + 9,15$	370
KNbCl_6	365	$\lg p = -\frac{4400}{T} + 8,15$	562
KTaCl_6	—	$\lg p = -\frac{5000}{T} + 8,65$	594
CsTaCl_6	548	$\lg p = -\frac{7350}{T} + 9,92$	770
NH_4NbCl_6	295*	$\lg p = -\frac{5090}{T} + 11,77$	300
NH_4TaCl_6	304	$\lg p = -\frac{3774}{T} + 8,38$	413

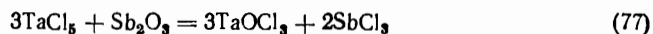
* Плавится incongruently.

ведет к образованию TaCl_4 . С хлоридами щелочных металлов образует хлоротанталаты $\text{Me}_2[\text{TaCl}_6]$ ($\text{Me}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), устойчивые в сухом воздухе.

Трихлорид тантала TaCl_3 — темно-зеленое кристаллическое вещество. Может быть получен восстановлением TaCl_5 порошкообразным алюминием:



Окситрихлорид тантала TaOCl_3 получается взаимодействием TaCl_5 с окислами некоторых элементов, например:



Реакция протекает при 180—250° в токе хлора. При нагревании TaOCl_3 разлагается: при 300° — до TaO_2Cl , при 546° — до TaCl_5 и Ta_2O_5 . Окситетрахлоротанталаты MeTaOCl_4 ($\text{Me}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) получены нагреванием соответствующих гексахлоротанталатов с окисью сурьмы (III).

Б р о м и д ы и и о д и д. Пентабромид тантала TaBr_5 получается действием паров брома на тантал при 300—500° либо действием брома на смесь Ta_2O_5 с сажей при 700—800°. Желто-оранжевые кристаллы TaBr_5 гидролизуются при растворении в воде. При испарении в вакуу-

ме не разлагается. Обращает внимание большая разность температур кипения пентабромидов ниобия и тантала, ($\Delta t = 14^\circ$) по сравнению с температурами кипения пентахлоридов тех же элементов ($\Delta t = 10^\circ$), что следует учитывать при разработке способов разделения соединений ниобия и тантала: NbCl_5 — 250° , TaCl_5 — 240° , NbBr_5 — 361° , TaBr_5 — 347° .

Пентаиодид тантала TaI_5 в виде черных кристаллов, сублимирующих без разложения, может быть получен взаимодействием порошкообразного металла с парами иода при 800 — 1500° . Соединение легко гидролизуется.

В структуре низших галогенидов тантала также найдены металл-кластеры типа $\text{TaHal}_{2,33}$ и $\text{TaHal}_{2,50}$, например $\text{TaCl}_{2,33}$, или $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_2$; $\text{TaBr}_{2,50}$, или $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}]\text{Br}_3$ и др. Как и в случае соединений ниобия, при растворении в воде и спирте в раствор переходят соответствующие сольватированные ионы, например $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$.

Соединения с другими неметаллами. Сульфиды. Дисульфид тантала TaS_2 получается взаимодействием порошка тантала и серы при 1000° . Устойчив в атмосфере водорода до 1300° . Вода и минеральные кислоты на него не действуют. При нагревании на воздухе и в кислороде окисляется, образуя Ta_2O_5 и SO_2 . Получен Ta_2S_3 . В структуре TaS_2 и Ta_2S_3 предполагаются связи металл—металл (кластеры).

Синтезирован диселенид тантала TaSe_2 .

Нитриды. Их получают, нагревая порошок тантала в токе азота или аммиака при 700 — 900° . Наиболее изучен TaN . Это серые или черные кристаллы, обладающие металлическим блеском. В химическом отношении TaN сходен с металлическим танталом. HCl и HNO_3 на него не действуют. Смесь HF и HNO_3 растворяет его. Он значительно устойчивее против действия кислорода, чем тантал. Есть сведения о существовании нитридов Ta_2N_3 , Ta_2N_4 и Ta_3N_5 .

Карбиды. Карбид Ta_2C образуется при 3400° в результате перитектической реакции между TaC и расплавом, содержащим $\sim 2,5\%$ C. Карбид TaC — кристаллический темно-коричневый порошок; т. пл. 3880° , твердость по шкале Мооса ~ 10 . Один из самых тугоплавких и твердых веществ. Не растворяется в кислотах, за исключением смеси HF и HNO_3 . Стоек против окисления на воздухе до 1000 — 1100° .

Гидриды. Тантал при обычной температуре поглощает значительное количество водорода: 1 объем металла Ta — 775 объемов H_2 . При нагревании в атмосфере H_2 образуются гидриды Ta_2H и TaH — очень хрупкие вещества. На воздухе при обычной температуре они устойчивы: при нагревании окисляются до пятиоксида. По отношению к химическим реагентам ведут себя подобно чистым металлам. При нагревании до 1000 — 1200° в вакууме разлагаются с удалением водорода.

ТЕХНОЛОГИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Важнейшие области применения. Ниобий и тантал применяются в качестве компонентов многих сплавов, в атомной энергетике, химическом машиностроении, электровакуумной технике [5].

Металлургия. Ниобий и тантал — важнейшие компоненты металлических жаропрочных сплавов для газовых турбин. Присадки до 5% Nb или сплава Nb и Ta повышают жаропрочность, жаростойкость, предел текучести сплавов с алюминием, молибденом, медью, титаном, цирконием. Добавка ниобия (в меньшей степени тантала) к нержавеющей стали (содержащей 8% Ni, 18% Cr) устраняет межкристаллитную коррозию стали. Ниобием легируют также инструментальные стали. Его вводят в сталь в виде феррониобия (сплав железа с ниобием, до 60% Nb).

Карбиды ниобия и тантала обладают высокой твердостью и очень высокой температурой плавления (NbC — 3500°, TaC — 3880°). Вместе с карбидами вольфрама и титана они входят в состав некоторых марок сверхтвердых сплавов. Изотоп ^{95}Nb находит применение при исследовании технологических процессов.

Атомная энергетика. Ниобий не взаимодействует заметно с ураном, плутонием, жидкометаллическими теплоносителями. Вместе с этим обладает небольшим эффективным сечением захвата нейтронов (1,2 барн/см²), из-за чего применяется в качестве конструкционного материала в атомной энергетике. Из него изготовляют оболочки для урановых тепловыделяющих элементов; при этом повышаются максимально допустимая температура разогрева тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) и полнота их использования. Добавление нескольких процентов ниобия к урану повышает устойчивость урановых ТВЭЛ против старения при нагревании.

Тантал в атомной энергетике используется как конструкционный материал для изготовления аппаратуры, предназначенной для химической переработки ядерного горючего.

Химическая промышленность. Высокая химическая стойкость ниобия и тантала к коррозии, хорошая теплопроводность и пластичность позволяют широко использовать их в конденсаторах, нагревателях, реакторах, абсорберах, мешалках, клапанах, трубопроводах, ситах, электродах, фильтрах и т. п. Оборудование из тантала очень долговечно, а его высокая стоимость окупается, так как отпадает надобность в частых профилактических ремонтах. Мощность применяемых в химической промышленности танталовых нагревателей достигает 600 тыс. ккал/(м² · ч) при давлении пара 10—13 атм. Танталовые теплообменники используются на заводах, производящих HCl, H₂SO₄, HNO₃, CH₃COOH, Br₂, NH₄Cl, NH₄NO₃, FeCl₃, при работе с царской водкой, при получении органических нитропроизводных алифатических углеводородов, аминокислот, красок, и во многих других случаях. Часто вместо тантала можно использовать ниобий и его сплавы с танталом, что дает значительный экономический эффект.

Электроника, электротехника. Ниобий и тантал обладают ценным сочетанием свойств, необходимых для изготовления электровакуумной аппаратуры: высокой температурой плавления, высокой эмиссионной способностью и способностью поглощать газы при повышенной температуре (геттерные свойства). Из ниобия и тантала изготовляют нагреваемые детали — аноды, сетки, катоды и другие детали в электронных лампах.

Большое значение имеет использование ниобия и особенно тантала в производстве электролитических конденсаторов, которые по сравнению с алюминиевыми имеют меньшие габариты, более высокое сопротивление изоляции и более широкий интервал рабочих температур (от -55 до 2200°), в производстве сверхпроводящих сплавов ($Zr-Nb$, Nb_3Sn), работающих при низкой температуре. Танталовые конденсаторы применяются в новых типах вычислительных машин.

Д р у г и е о б л а с т и п р и м е н е н и я. Тантал и ниобий благодаря их способности «срачиваться» с живой тканью организма человека применяются в восстановительной хирургии для скрепления сломанных костей, сшивания сухожилий, кровеносных сосудов, в зубо-врачебной практике. Сплавы ниобия и тантала с никелем, вольфрамом, рением находят применение в качестве конструкционных материалов, заменителей платины, иридия, золота и для других целей.

Минералы, руды и месторождения. Минералов, содержащих Nb и Ta , насчитывается больше 130, но из них только 80 являются собственно ниобиевыми и танталовыми, остальные содержат Nb и Ta в виде примесей. Большая часть их минералов представлена сложными и в меньшей степени простыми безводными окислами, которые в свете последних кристаллохимических исследований рассматриваются как окислы типа ABX_3 , ABX_4 , AB_2X_6 , $A_2B_2X_{8-7}$, $A_mB_nX_p$, где A — Na , Ca , $Fe(II)$, Mn , $P3\bar{O}$, U , Th , Pb , Bi , B — Nb , Ta , Ti , $Fe(III)$, Zr ; $X=O$, OH , F . Силикаты, содержащие Nb и Ta главным образом в виде примесей, имеют подчиненное значение. Большое скопление тантало-ниобиевых минералов, пригодное для промышленной эксплуатации, встречается редко. Минералы промышленного значения: танталит-колумбит, лопарит, пирохлор, коппит, ильмено-рутил. В небольших количествах для промышленного использования добывались микролит, торолит, симпсонит, стрюверит, эвксенит. Помимо собственных минералов, Nb и Ta находятся в виде примеси в минералах титана, циркония, олова, вольфрама и т. п., например в ильмените, перовските, цирконе, касситерите, вольфрамите и др. Форма нахождения ниобия и тантала в них не всегда ясна.

Наиболее важные минералы ниобия и тантала можно подразделить на две группы: 1) тантало-ниобаты — соли ниобиевой и танталовой кислот, основные из них — колумбит, танталит, симпсонит и торолит; 2) титано-тантало-ниобаты — сложные соли титановой, танталовой и ниобиевой кислот, из них — наиболее важны лопарит, пирохлор, коппит, эвксенит, перовскит, ильмено-рутил и др. Соотношение между ниобием и танталом, как и в тантало-ниобатах, изменяется в широких пределах, но обычно преобладает ниобий. В некоторых минералах преобладает титан. Колумбит и танталит, имеющие общую формулу $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$, — представители ряда минералов, крайними членами которого будут чисто ниобиевые и чисто танталовые разности. Точной границы между колумбитами и танталитами практикой не установлено. Переходные разности рассматриваются одними авторами как следствие полного и неограниченного изоморфного замещения колумбита танталитом, другими — как механическая смесь нескольких чистых компонентов. Примеси других элементов объясняются вростками касси-

терита, уранинита, циртолита, циркона, монацита, микролита и др. минералов. Примесь титана объясняется изоморфным вхождением этого элемента в кристаллическую решетку колумбито-танталитов вследствие их изоструктурности с брукитом.

Содержание основных элементов (в пересчете на окислы) в колумбито-танталитах колеблется в пределах (%) [32]: Nb_2O_5 5,04—77,0; SiO_2 0,48—7,20; Ta_2O_5 2,0—84,0; Fe_2O_3 следы — 1,57; SnO_2 до 0,54; FeO 0,69—18,59; TiO_2 следы — 6,78; MnO 2,14—15,0; ZrO_2 0,13—0,54; Практическое значение колумбито-танталитов очень велико, так как подавляющая часть Nb и Ta за границей извлекается из них. Известны первичные (коренные) месторождения танталитов и колумбитов, например в гранитных пегматитах, а также вторичные (россыпные) месторождения. Крупнейшими месторождениями колумбитов обладает Нигерия, в которой руды ниобия и тантала ассоциированы с рудами олова. Оловянные руды Гринбуша (Австралия) также содержат ниобиевые минералы. Россыпные месторождения олова в Заире содержат танталиты. Из урановорудных жил с значительным содержанием Nb и Ta можно назвать жилы Олари (Австралия). Меньшее значение имеют месторождения колумбитов в США (штат Ю. Дакота) и Уганде (Африка).

Лопарит представляет собой титано-ниобат кальция, натрия и редкоземельных элементов. Его состав можно выразить формулой $(Ca, Ce, Na)(Ti, Nb)O_3$. Содержание основных элементов представлено следующим анализом (%): $(Nb, Ta)_2O_5$ 11,06—11,48, ThO_2 0,53, TiO_2 39,22—39,24, CaO 4,22—5,76, ΣLp_2O_3 32,30—34,61, SrO до 3,0, Fe_2O_3 0,06—0,72, K_2O 0,26—0,75, Al_2O_3 0,72, Na_2O 7,88—9,06, SiO_2 0,27—0,72. В среднем весовое отношение $Nb_2O_5 : Ta_2O_5$ в лопарите 20 : 1. Громадное месторождение лопарита в СССР обнаружил академик Ферсман в 1934 г. на Кольском полуострове в районе Ловозерских тундр. В Хибинских тундрах лопарит встречается в виде породообразующего минерала в нефелиновых сиенитах вместе с плагиноклазом, нефелином, эвдиалитом, сфеном и эгирином.

Пирохлор и микролит имеют состав $(Na, Ca)_2[(Nb, Ta, Ti)_2O_6]$ ·(ОН, F, О). Он непостоянен, что объясняется изоморфизмом пирохлора и микролита. Однако Ta_2O_5 в пирохлоре не более 10%, а Nb_2O_5 в микролите — не более нескольких процентов. Поэтому полного изоморфизма не существует. Остальные примеси: в катионной части — K, Mg, Fe (II), Mn, Sb, Pb, PЗЭ, Th, U, в анионной — Ti, Sn, W, S, Zr. Существует много разновидностей минералов этой группы: мариньякит, коппит, бетафит, гатчеттолит и др. Пирохлор — один из важнейших источников ниобия. В СССР он найден в районе Миасса, на Кавказе, вблизи г. Жданова (Украина) [39], за границей — в Канаде (штат Квебек), Бразилии (встречается вместе с фергюссонитом и самарскитом). Микролит в небольшом количестве добывается в Нью-Мексико (США). Содержание основных элементов в пирохлор-микролитах приведено в табл. 13. В различных минералах пирохлора отношение $Nb_2O_5 : Ta_2O_5$ колеблется в пределах от 17 : 1 до 117 : 1.

Эвксенит имеет состав $(Y, Ce, U, Ca, Th)(Ti, Nb, Ta)_2O_6$. Он непостоянный. Отношение $(Nb+Ta) : Ti$ 3,2. Содержание основных элементов колеблется в пределах (%): Nb_2O_5 3,83—47, UO_2 0,67—

Содержание основных элементов в пироклор-микролитах
(в пересчете на окислы, %)

Компонент	Пироклор	Микролит	Компонент	Пироклор	Микролит
Nb ₂ O ₅	37,54—65,60	Следы — 7,74	Σ Ce ₂ O ₃	0,66—13,33	0,17—4,20
Ta ₂ O ₅	0—5,86	68,43—77,0	Σ Y ₂ O ₃	0,24—11,34	0—0,23
SiO ₂	0,09—3,72		Bi ₂ O ₃	—	0—3,25
TiO ₂	0,83—12,25	0—1,58	UO ₂	0,20—12,90	0—4,21
SnO ₂	0,25—0,55	0,8—4,0	UO ₃	0,43—10,68	0—1,59
ZrO ₂	0,53—4,99		CaO	2,82—20,01*	10,48—15,03
ThO ₂	0,26—9,28		Na ₂ O	2,52—6,93	1,66—5,13
Fe ₂ O ₃	0,36—4,30		H ₂ O	0,47—11,55	0,71—5,70
			F	0,49—4,31	0—2,85

* 0,93% BaO, до 1,07% SrO.

14,70, Ta₂O₅ 0—47,31, UO₃ 0,04—9,08, TiO₂ 14,17—25,68, ThO₂ следы — 4,96 (Y, Er) ₂O₃ 13,20—31,45, CaO 0,48—4,86, (Ce, La) ₂O₃ 0,44—9,54. Встречается в гранитных пегматитах вместе с ильменитом, монацитом, ксенотимом, цирконом, бериллом и другими минералами. Добывается в месторождениях Бэр-Вэлли (США).

Ильмено-рутил (Ti, Nb, Ta, Fe)O₂. Состав минерала (включая его танталовую разновидность — стрюверит) отличается большим непостоянством (%): TiO₂ 36,24—66,28, ZrO₂ до 0,03, FeO до 15, Nb₂O₅ до 42,66, SnO₂ до 2,60, MnO следы, Ta₂O₅ до 39,6, Al₂O₃ 0,54, MgO 0,54, SiO₂ 0,32—0,93, Fe₂O₃ 5,00, CaO 0,44, H₂O 0,66. Химическая природа минерала не установлена. Некоторые считают ильмено-рутил изоморфной смесью рутила (TiO₂) с моосситом (Fe, Mn) (Nb, Ta)₂O₆ (Н. А. Смольянинов), другие — комплексным титано-тантало-ниобатом. В СССР известно небольшое месторождение ильмено-рутила — Селян-кинское (Урал).

Перовскит Ca (Ti, Nb)O₃ часто содержит Nb₂O₅ до 2,3%. Особый интерес представляет его разновидность — дизаналит (содержание Nb₂O₅ достигает 22,73%).

Кроме перечисленных собственно ниобий-танталовых минералов, практическое значение для промышленности имеют следующие минералы, содержащие Nb и Ta в виде примеси: ильменит, сфен, касситерит, вольфрамит. В ильмените сотые доли процента Nb₂O₅, иногда до десятых долей процента. Он может иметь практическое значение при попутном извлечении ниобия. В сфене обычно мало Nb и Ta, но в некоторых разновидностях до 1,81% (Nb, Ta)₂O₅. Касситерит темных окрасок всегда содержит от десятых долей до 6% (Nb, Ta)₂O₅. В вольфрамите из разных месторождений от 0,005 до 2,22% (Nb, Ta)₂O₅.

Обогащение руд. Руды ниобия и тантала обычно бедны и содержат 0,03—0,2% суммы Me₂O₅. Учитывая комплексный характер руд, из них выделяют несколько селективных концентратов. Сложный и непостоянный состав минералов усложняет технологию обогащения.

Основной метод обогащения тантало-ниобиевых руд гравитационный. Этим методом получают черновой низкосортный концентрат.

(Плотность тантало-ниобатов более 4,0; плотность кварца, полевого шпата, карбонатов — менее 3,0.) Черновой концентрат доводят до кондиционного флотогравитацией, флотацией, электромагнитной и электростатической сепарацией, иногда в сочетании с различными химическими способами [40]. Радиоактивность, присущая некоторым ниобий-танталовым минералам, позволяет применять радиометрическую сепарацию. Метод основан на механической сортировке кускового материала по интенсивности γ -излучения радиоактивных минералов в рудной массе.

Стандартных и общепринятых кондиций на концентраты ниобия и тантала нет. Можно указать лишь на технические условия ограниченного назначения или сослаться на производственную практику. Концентраты, применяемые для непосредственного получения ферросплавов (феррониобия, ферро-тантало-ниобия), должны содержать минимальное количество P, S, C, Si, Ti. Наиболее вредны P, S, C. Повышенное содержание примесей фосфора и углерода придает стали, для легирования которой используются ферросплавы, хрупкость; повышенное содержание серы вызывает красноломкость. Кроме того, сера ухудшает коррозионную стойкость нержавеющих сталей. Состав некоторых концентратов приведен в табл. 14 [32].

Таблица 14

**Примерный состав ниобиевых
и танталовых концентратов, %**

Состав	Колумбит (Нигерия)	Танталит (Австралия)
Nb ₂ O ₅	57,49	15,11
Ta ₂ O ₅	5,64	68,65
Fe ₂ O ₃	19,14	1,63
MnO	2,44	14,15
TiO ₂	6,81	0,40
SnO ₂	6,17	0,48
Итого	97,69	100,42

По действующим в СССР техническим требованиям, рудный пирохлоровый концентрат, использующийся для получения феррониобия, отвечает следующим требованиям: содержание (Nb, Ta)₂O₅ не менее 37%, примесей на 1% (Nb, Ta)₂O₅ (% не более) — P 0,003, S 0,005, C 0,005, SiO₂ 0,32, TiO₂ 0,35, влаги не более 1%.

Главные страны (без СССР), выработавшие в 1970 г. пирохлоровый концентрат: Бразилия — 9072 т, Канада — 2948 т. Главные страны (без СССР), выработавшие в 1970 г. колумбитовый концентрат, оловянные шлаки: Нигерия — 1588 т, Заир — 52 т, Малайзия — 32 т, Мозамбик — 32 т, прочие страны — 90 т. Всего в 1970 г. произведено 13 814 т ниобиевых концентратов, содержащих 5035 т металла, в 1973 г. — 12 000 т ~ 4400 т металла. В 1970—1973 гг. капиталистические и развивающиеся страны произвели танталовых концентратов с общим содержанием в них металла 295—1080 т. Канада получила 40% общей массы танталовых концентратов, Бразилия — 33%, остальное количество приходится на Таиланд, Заир, Мозамбик, Малайзию. Увеличение производства танталовых концентратов в последние годы объясняется потреблением тантала электронной промышленностью.

Основной потребитель ниобиевых и танталовых концентратов — США. В 1970—1973 гг. они потребляли ниобиевые и танталовые концентраты, содержавшие в пересчете на металл 1299—1800 т Nb и 590—635 т Ta соответственно. Цены на пирохлоровый концентрат (Бразилия) — 2,65—3,13 долл. за 1 кг Nb₂O₅ в нем; 60%-ный танталитовый концентрат стоил 15,5—18,7 долл. за 1 кг Ta₂O₅ в нем; феррониобий — 5,8—11,7 долл. за 1 кг Nb в нем; Nb в гранулах — 27 долл. за 1 кг; Ta в порошке 57—79 долл. за 1 кг; Ta в листе 79—132 долл. за 1 кг [41].

Переработка концентратов. Переработка концентратов на соединения ниобия и тантала складывается из двух стадий: 1) разложение рудных концентратов; 2) разделение соединений и очистка их от примесей. Способы переработки сырья зависят от типа исходных концентратов. Исходные материалы для получения Nb и Ta: окислы, комплексные фториды (K₂NbF₇, K₂TaF₇), хлориды. Продукт, непосредственно получаемый из рудных концентратов, — феррониобий, применяющийся для присадок ниобия в стали или в отдельных случаях перерабатываемый на ниобий.

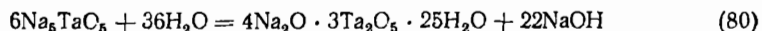
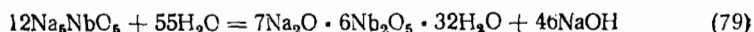
Разложение танталито-колумбитовых концентратов [2, 42]. Наиболее важны следующие способы вскрытия этой группы концентратов: 1) сплавление с NaOH, KOH и Na₂CO₃; 2) сплавление с кислотными солями — KHSO₄, NaHCO₃; 3) разложение плавиковой кислотой (рис. 17).

Сплавление с едким натром. Способ заключается в переводе соединений ниобия и тантала в не растворимые в воде ниобат натрия и танталат натрия. Одновременно образуются вольфрамат, станнат, силикат и алюминат натрия. Их удаляют водным выщелачиванием. Также образуются Fe(OH)₂ и Mn(OH)₂. Вместе с не растворимыми в воде ниобатом, танталатом и титанатом натрия они остаются в остатке от выщелачивания. При обработке остатка соляной кислотой железо и марганец переходят в раствор; в нерастворившейся части остаются гидроокиси ниобия, тантала и титана.

По данным В. И. Спицына и А. В. Лапицкого, при сплавлении Nb₂O₅ с NaOH образуется ниобат состава Na₅NbO₅ (соль 5 : 1). Реакции сплавления колумбито-танталитовых концентратов с NaOH можно представить схемой, условно принимая, что Ta образует аналогичную соль:



При обработке водой сплава соли гидролизуются:



При выщелачивании большая часть примесей, W, Sn, Si, Al перейдет в раствор соответственно в форме Na₂WO₄, Na₂SnO₃, Na₂SiO₃, NaAlO₂. Феррит натрия Na₂O · Fe₂O₃, образовавшийся при сплавлении и окислении FeO до Fe₂O₃, в процессе обработки водой разлагается — получается гидратированная окись железа. Небольшая часть мар-

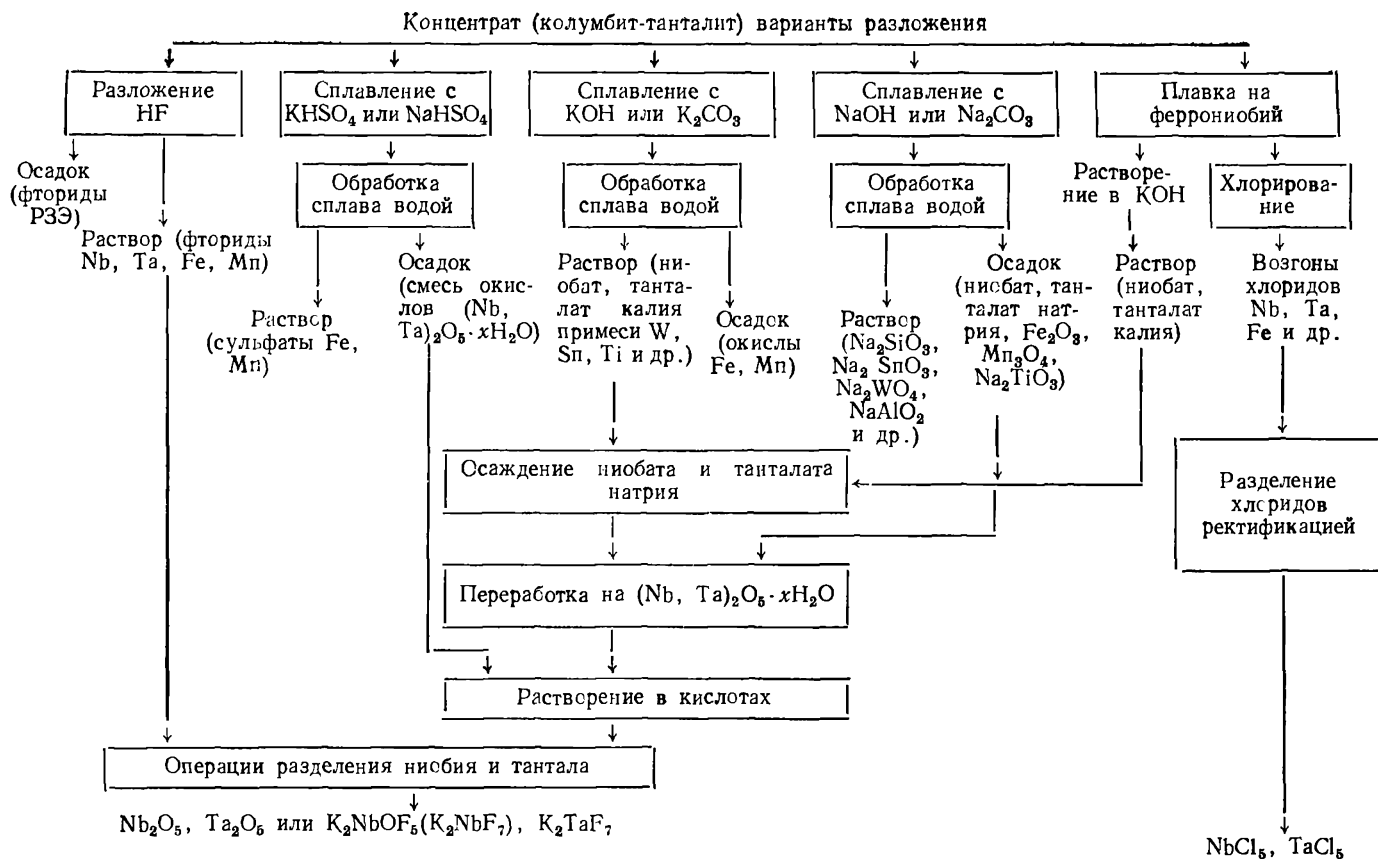
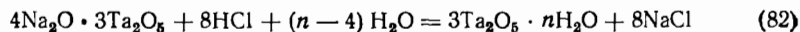
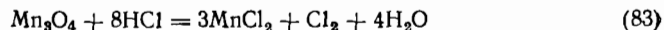


Рис. 17. Принципиальная схема различных методов разложения танталито-колумбитовых концентратов

ганца при сплавлении может окислиться и образовать манганат Na_2MnO_4 , растворимый в воде. Примесь титана при сплавлении образует титанат натрия Na_2TiO_3 или, возможно, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, не растворимый в воде и остающийся в остатке после выщелачивания. Чтобы уменьшить растворимость ниобата и танталата натрия, выщелачивают в условиях избытка иона Na^+ (щелочи) в растворе. Так, Спицын и Лапицкий показали, что растворимость соли $7\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ в 1 %-ном растворе NaOH при 90° в 20 раз меньше, чем в воде. В связи с этим полученный в результате выщелачивания остаток промывают подогретым раствором NaOH и направляют на кислотную обработку. При солянокислом разложении ниобатов и танталатов натрия образуются гидратированные окислы ниобия и тантала:



Окислы железа и марганца переходят в раствор в форме хлоридов FeCl_2 , FeCl_3 , MnCl_2 . Вследствие восстановления марганца высших валентностей до Mn^{2+} выделяется хлор:



Титанат натрия при обработке соляной кислотой переходит в титановую кислоту, частично растворимую в условиях процесса. Однако большая часть титана остается в остатке вместе с ниобием и танталом.

Технологическая схема переработки колумбито-танталитовых концентратов состоит из следующих операций. Концентрат сплавляют в железных тиглях при весовом соотношении концентрата и щелочи 1 : 3. Вместо NaOH иногда берут Na_2CO_3 или смесь NaOH (90%) и Na_2CO_3 (10%). Соду добавляют для понижения вязкости. Сплавление завершают при 850° . Смесь NaOH и соды плавится при $\sim 500^\circ$. После расплавления температуру повышают до $800\text{—}850^\circ$. Концентрат, измельченный до крупности $\sim 0,1$ мм, всыпают мелкими порциями, перемешивая расплав. Выдержав расплав 20—25 мин при максимальной температуре, его либо выливают в воду и гранулируют, либо сливают тонким слоем на железные противни.

Измельченный сплав поступает на водное выщелачивание. Выщелачивают в железных реакторах с мешалками при $80\text{—}90^\circ$; отношение $\text{T} : \text{Ж} = 1 : (3\text{—}4)$. Сильнощелочной раствор, содержащий примеси Si , Sn , W , Al , S , P , отделяют декантацией. Остаток промывают 4—5 раз горячим 5 %-ным раствором NaOH для предотвращения перехода в раствор ниобия и тантала.

Солянокислотное разложение ниобата и танталата натрия проводят в гуммированной аппаратуре, обогревая раствор острым паром. Отношение $\text{T} : \text{Ж} = 1 : 4$, концентрация кислоты 19—20 %. Осадок многократно промывают от солей железа и марганца горячей водой, подкисленной соляной кислотой. Фильтруют на плоском вакуум-фильтре через перхлорвиниловую ткань.

Примерный состав получаемой смеси окислов (в пересчете на безводный продукт): 96—99% $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$, 0,1—0,5% SnO_2 , до 0,5% SiO_2 ,

0,5—1% (и более, в зависимости от содержания в исходном сырье) TiO_2 , до 1% ($\text{FeO} + \text{MnO}$).

Сплавление с едким кали или поташом. При сплавлении концентрата с KOH или K_2CO_3 или с их смесью колумбит (танталит) разлагается, образуя растворимый в воде ниобат (танталат) калия. При выщелачивании после сплавления в раствор переходят растворимые K_2SiO_3 , K_2WO_4 , K_2SnO_3 и др. Из щелочного раствора осаждают, добавляя NaCl , малорастворимые ниобат и танталат натрия. Примеси Si , W , Sn и часть Ti остаются в растворе. После обработки осадка кислотами получают смесь гидроокисей ниобия и тантала с незначительным содержанием примесей. С KOH сплавляют при $700\text{—}800^\circ$, а с поташом — при $900\text{—}1000^\circ$ в железных тиглях. Весовое соотношение концентрата и едкого кали 1 : 3, в случае поташа — 1 : 2,25. Рекомендуется спекать в слабовосстановительной атмосфере (CO) или без доступа воздуха. В этих условиях олово восстанавливается до металла, TiO_2 — до Ti_2O_3 . При выщелачивании сплава металлическое олово, окислы железа, марганца и большая часть титана остаются в нерастворимых остатках от выщелачивания. При спекании в условиях доступа воздуха титан образует не растворимый в воде и растворе щелочи титанат калия K_2TiO_3 . Однако полного отделения титана от ниобия и тантала не достигается, так как в присутствии этих элементов часть титана переходит в раствор. Из раствора ниобий и тантал выделяют в виде малорастворимых ниобата и танталата натрия.

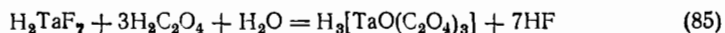
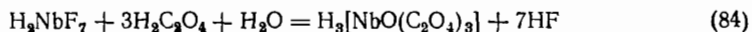
Концентраты ниобия и тантала можно вскрыть и водными растворами KOH . Процесс проводят в автоклавах при $150\text{—}300^\circ$ и давлении ~ 80 атм. 1—2 ч.

Сплавление с гидросульфатом калия или гидросульфатом натрия. Сплавлением (в соотношении 1 : 3) и последующей обработкой сплава водой получают гидратированные окислы ниобия и тантала, загрязненные оловянной, вольфрамовой, кремниевой кислотами. При обработке осадка полисульфидом аммония примеси переходят в раствор в форме тиосолей. После солянокислого выщелачивания, удаляющего сульфиды железа и других металлов, остающуюся соль направляют на разделения ниобия и тантала. Выбор типа щелочного реагента для вскрытия колумбито-танталитовых концентратов определяется составом концентрата и требованиями, предъявляемыми к чистоте конечного продукта. При сплавлении с калиевыми щелочами на последующих стадиях более полно отделяются примеси Si , Sn , Ti , W . Едкий натр как более дешевый реагент используют во всех случаях, когда полученные соединения удовлетворяют техническим условиям по содержанию примесей. При сплавлении с KHSO_4 или NaHSO_4 достигается более высокая степень разложения концентрата. Однако при водной обработке сплава часть ниобия и тантала остается в водном растворе, что ведет к потерям ценных компонентов. Этот недостаток и трудности аппаратурного оформления процесса ограничивают его промышленное использование.

Разложение плавиковой кислотой или фтористыми солями. Процесс заключается в обработке концентратов плавиковой кислотой при нагревании острым паром, фильтровании полученного раствора, осажде-

нии фторотанталата калия добавлением KF или K_2CO_3 с последующей его 1—2-кратной перекристаллизацией. В растворе остается большая часть Nb в форме $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$. При разложении колумбита или танталита плавиковой кислотой в раствор вместе с ниобием и танталом переходят железо, марганец и другие примеси в форме FeF_2 , MnF_2 и др. Разлагают в гуммированных чашах или реакторах. При этом необходимо с помощью местной вытяжной вентиляции отсасывать пары плавиковой кислоты и улавливать их в скруббере. Фильтруют растворы на деревянных фильтр-прессах с хлопчатобумажной фильтрующей тканью. По числу технологических операций способ разложения плавиковой кислотой проще способа сплавления со щелочами.

Ряд способов основан на разложении концентрата смесью плавиковой и щавелевой кислот (или другой органической кислоты), которые способны связывать образующиеся фториды Nb и Ta в комплексные соединения:



Аналогичным образом действует на концентрат смесь CaF_2 , H_2SO_4 и $H_2C_2O_4$.

Переработка титано - тантало - ниобиевых концентратов. Минералы лопарит, пирохлор, коппит и другие обладают невысокой химической прочностью и сравнительно легко разлагаются. Основная трудность — сложно отделить титан от ниобия и тантала. Ti , Ta , Nb , присутствуя совместно и оказывая друг на друга взаимное влияние, несколько теряют характерные индивидуальные свойства.

Разложение серной кислотой. Обработывая концентраты серной кислотой, получают растворимые сульфаты. При добавлении воды к раствору гидролитически выделяются ниобий и тантал. Остальные элементы остаются в растворе. Существует несколько технологических вариантов способа. Однако широкое применение его ограничено из-за большого расхода реагентов и неудовлетворительного разделения ниобия, титана и редкоземельных элементов. Можно выделить ниобий жидкостной экстракцией, например метилизобутилкетонем.

Обработка серной кислотой описана применительно к коппитовому и пирохлоровому концентратам [6, 55]. Исходный материал, содержащий 0,2—0,5% Nb_2O_5 , вначале обрабатывали азотной кислотой для удаления кальция. Остаток, содержащий ~6% Nb_2O_5 , обогащали магнитной сепарацией и гравитационно разделяли на столах; получался 16—17%-ный (по Nb_2O_5) концентрат. Его обрабатывали 75%-ной H_2SO_4 4 ч при 180°. Nb , Ti , $PЗЭ$, Fe и другие примеси переходили в раствор. Разлагали в покрытых кислотоупорной эмалью реакторах. Начальное отношение $T : Ж = 1 : 4$.

После разложения пульпу разбавляли до концентрации H_2SO_4 55%, фильтровали. Фильтрат разбавляли и нейтрализовали аммиаком до содержания свободной серной кислоты 2%. При нагревании раствора в результате гидролиза выделялась гидратированная Nb_2O_5 . Частично сосаждались примеси. Осадок отфильтровывали и промывали.

После прокаливания получали продукт: 96% Nb_2O_5 , 2% Fe_2O_3 , 0,5% TiO_2 . Общее извлечение ниобия из концентрата $\sim 95\%$.

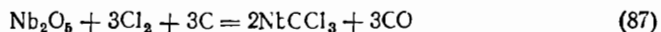
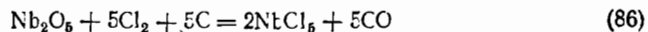
Для уменьшения расхода серной кислоты предложено комбинированное разложение серной и щавелевой кислотами. Концентрат первоначально разлагают 98%-ной H_2SO_4 . Продукт разложения выщелачивают разбавленной $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Ниобий в виде комплексного соединения $\text{H}_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ переходит в раствор. Из раствора, нейтрализуя его аммиаком, выделяют гидратированную Nb_2O_5 . Из маточного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ регенерируют щавелевую кислоту.

К разновидностям серноокислотного метода следует отнести вскрытие концентратов смесью $\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, смесью $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_4$, сплавление с NaHSO_4 и др.

Переработка хлорированием. Хлорирование титано-тантало-ниобиевого сырья — один из наиболее перспективных методов его переработки. Образующиеся хлоропроизводные элементов, содержащихся в концентратах, обладают различной температурой кипения. Это дает возможность фракционно их разделить при возгонке и конденсации. Технология переработки и лопаритового, пирохлорового и ильменорутитового концентрата разработана в основном еще в 1936—1940 гг. Г. Г. Уразовым, И. С. Морозовым [21], сотрудниками ряда отечественных исследовательских организаций (Гиредмет и др.).

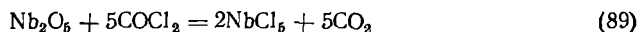
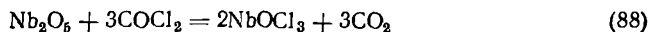
Если процесс проводят в шахтной электропечи, то концентрат и углесодержащий восстановитель (древесный уголь, нефтяной кокс и др.) брикетируют. В качестве связующего применяют сульфит-целлюлозный щелок (отход бумажного производства), пек, кормовую патоку и др. Углерод берут с избытком 7—10%, так как меньшее содержание углерода снижает извлечение Nb, Ta и Ti. Повышенное содержание в шихте углерода не увеличивает извлечение ценных составляющих, но снижает загрузку по концентрату. Брикеты сушат, а затем нагревают без доступа воздуха при 800—900°. При этом полностью удаляются влага и летучие компоненты шихты. На брикеты действуют газообразным хлором при 600—900°. Хлор должен содержать минимальное количество влаги, чтобы не было гидролиза продуктов хлорирования.

Смесь концентрата и восстановителя можно хлорировать и без предварительного брикетирования. Для этой цели реакционную смесь предварительно сушат и вместе с хлором вводят в расплав малолетучих хлоридов (NaCl , KCl , MgCl_2 , LiCl_3) [43]. Окислы в составе концентратов реагируют с хлором и углеродом:



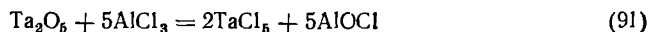
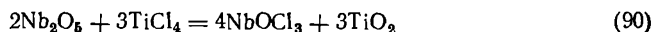
Аналогично протекают реакции хлорирования других окислов в составе концентратов. В зависимости от температуры те же реакции сопровождаются образованием CO_2 . Соотношение между CO и CO_2 в присутствии углерода определяется температурой процесса и скоростью газового потока, проходящего через слой шихты. Повышение температуры и уменьшение скорости потока увеличивает содержание

СО в отходящих газах. Указанные реакции могут идти с образованием фосгена, который в свою очередь хлорирует окислы:



Аналогичные уравнения реакций могут быть написаны и для других окислов.

Процессы, протекающие при хлорировании, сводятся не только к взаимодействию окислов с хлором (или фосгеном), но и к обменному разложению хлоридов и окислов металлов, например:



Продолжительность хлорирования конкретного вида сырья устанавливают экспериментально в зависимости от скорости подачи хлора, от избытка хлора, температуры, величины брикетов и от других факторов. По данным [44], лопаритовый концентрат, содержащий 36,2—36,5% TiO_2 , 8,45—8,55% Nb_2O_5 , 0,55—0,57% Ta_2O_5 , 28,6—31,2% Ln_2O_3 , 1,6—3,0% Fe_2O_3 , 0,8—4,7% Al_2O_3 , 2,5—5,9% SiO_2 , 9,9% ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), 5,9—7,9% CaO , 0,15% P, хлорировали при 900—1000°, что позволяло получать хлориды РЗЭ в виде плава. В качестве хлоратора была использована шахтная электропечь, обогревавшаяся за счет прохождения электрического тока через графитовую насадку, занимавшую нижнюю часть печного объема. Возгонявшиеся продукты хлорирования конденсировали в ряде последовательно установленных конденсаторов (рис. 18).

В качестве углеродсодержащего восстановителя брали нефтяной кокс. Связующим при брикетировании шихты служил раствор сульфит-целлюлозного щелока. Измельчали лопаритовый концентрат и нефтяной кокс, а также готовили сухую шихту в шаровой мельнице. Шихту со связующим смешивали в лопастном смесителе. Тестообразную массу из смесителя брикетировали на шнековом брикет-прессе. Брикеты диаметром 20 мм и длиной 20—30 мм после сушки и коксования направляли на хлорирование. Содержание углерода в брикетах 12—13%. Хлорировали 100%-ным хлором. По мере хлорирования брикетов и периодического слива расплава хлоридов РЗЭ в хлоратор загружали новые порции брикетов. Кампания печи заканчивалась, когда вследствие накопления большого количества огарка (нехлорируемого остатка) резко снижалась производительность печи и увеличивалось содержание хлора в отходящих газах.

Основное количество хлоридов Nb, Ta, Fe, Al (твердые хлориды) улавливалось в обогреваемых конденсаторах. В первом конденсаторе (140—160°) улавливалось 40—70% общего количества твердых хлоридов, во втором (120—160°) — 20—40% и в рукавном фильтре (110—140°) — 3—15%. В трубчатые конденсаторы (температура газов 10—20°) увлекалось не более 1—2% твердых хлоридов. TiCl_4 и SiCl_4 конденсировались в основном в трубчатом конденсаторе. Содержание нерастворимого остатка в техническом TiCl_4 0,33%. Твердое содержимое

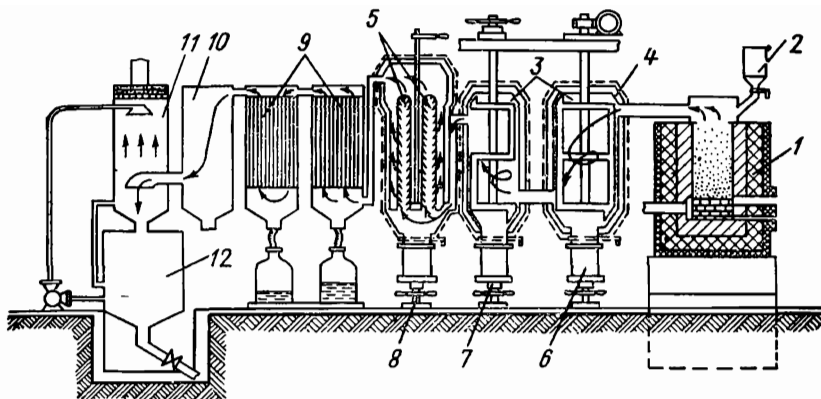


Рис. 18. Схема установки для переработки лопаритового концентрата хлорированием:

1 — шахтная электропечь; 2 — бункер; 3 — конденсаторы; 4 — теплоизолирующая рубашка; 5 — рукавный фильтр; 6 — контейнер; 7 — электрообогреватель; 8 — прижимное устройство; 9 — трубчатые конденсаторы; 10 — ловушка; 11 — скруббер; 12 — емкость со щелочью

от жидкого отделяли фильтрованием или декантацией с последующей отгонкой TiCl_4 . Отходящие газы нейтрализовали раствором щелочи в скруббере. Степень хлорирования окислов ниобия (тантала), титана и РЗЭ 99,2—99,9%. В табл. 15 приведен

Таблица 15

Химический состав основных продуктов хлорирования лопаритового концентрата (% в пересчете на окислы)

Содержание	Технические хлориды ниобия (из конденсаторов)	Технический TiCl_4 (из трубчатого конденсатора)	Плав хлоридов РЗЭ (из хлоратора)
Nb_2O_5	27—55	0,01—0,2	Следы
Ta_2O_5	0,5—6	0,007—0,03	Не определено
TiO_2	0,3—1,3	Не определено	Следы
РЗЭ	1,0	То же	37—45
Fe_2O_3	0,4—5	0,001	0,1—0,5
Al_2O_3	1,6	0,01	Не определено
SiO_2	0,01—3	0,2—0,8	То же
P	0,14	0,01	»
V	Не определено	0,005	»
CaO	То же	Не определено	7,7—9,2
MgO	»	То же	0,9—1
Na_2O	»	»	7,5—9,2
K_2O	»	»	0,14—0,24
Ni	0,005	»	Не определено
C	0,1	0,1	1—3
Не растворившийся остаток	Не определено	Не определено	3

химический состав основных продуктов хлорирования лопаритового концентрата.

Технические хлориды ниобия с целью дальнейшей переработки гидролизовали при $t = \sim 100^\circ$. Выделявшийся HCl улавливали разбавленной соляной кислотой. Для лучшей отмывки осадка земельные кислоты от железа и для лучшей коагуляции рекомендуется промывать осадок 2%-ным раствором HCl с добавкой NH_4Cl . Гидролиз осуществляли при отношении $\text{T} : \text{Ж} = 1 : 3$. Технический TiCl_4 содержит растворимые в нем примеси других хлоридов — ниобия, тантала, железа, алюминия, кремния, а также продукты частичного гидролиза TiCl_4 . Растворимость этих примесей в TiCl_4 приведена в табл. 16 [10]. Тетрахлорид титана, очищенный двойной ректификацией от примесей, представлял продукт, пригодный для получения металлического титана и TiO_2 .

Таблица 16

Растворимость хлоридов некоторых элементов в тетрахлориде титана

Температура, $^\circ\text{C}$	Растворимость, вес. %			
	NbCl_5	TaCl_5	FeCl_3	AlCl_3
25	1,5	1,6	0,0008	0,07
50	3	2,9	0,0010	0,13
75	6	5,8	0,0013	0,35
100	14	14,0	0,0032	1,2
125	—	—	0,0153	4,8

Из плава хлоридов РЗЭ выделяли сами элементы. С этой целью хлориды РЗЭ выщелачивали водой ($\text{T} : \text{Ж} = 1 : 10$). Раствор хлоридов обрабатывали газообразным хлором, в результате FeCl_2 превращалось в FeCl_3 . После отделения железа водным раствором аммиака осаждали гидроокиси РЗЭ. Их направляли на дальнейшую переработку и разделение.

Хлорирование пирохлоровых концентратов. Технология переработки пирохлоровых концентратов методом хлорирования в принципе не отличается от технологии переработки лопаритовых концентратов [21, 39]. Но получение чистых земельных кислот бывает часто связано с необходимостью очистки их от примеси циркония. Цирконий в форме минерала циркона часто сопутствует пирохлору. По данным [21], пирохлоровый концентрат, содержащий 44,50% $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$, 7,30% TiO_2 , 5,30% ZrO_2 , 13,40% SiO_2 , 1,70% Fe_2O_3 , 8,30% CaO , 0,04% P_2O_5 , 0,90% Al_2O_3 , 2,24% окислов РЗЭ и древесный уголь, смешивали с раствором кормовой патоки; из смеси готовили брикеты. Углерода в брикетах было 14 вес.%. Расход хлора 1,05 вес. ч. на 1 вес. ч. концентрата. При 550° степень хлорирования Nb_2O_5 99,5%. Остаток от хлорирования (~ 13 вес. %) содержит большую часть Zr ; может быть использован для извлечения циркония.

Очистка технического хлорида ниобия. Технический хлорид ниобия, получающийся при хлорировании концентратов пирохлора, состоит в основном из окситрихлорида ниобия NbOCl_3 (частично образуется и NbCl_5) и загрязнен примесями хлоридов Fe, Al, Zr, Ti, Si. От основной массы хлоридов хлориды ниобия очищают при их фракционной конденсации вследствие различающихся температур кипения и давления паров. Очистка NbOCl_3 и NbCl_5 от примеси FeCl_3 и ZrCl_4 затруднительна вследствие близости температур кипения. Очистка от FeCl_3 достигается за счет восстановления его до FeCl_2 (т. кип. 1023°) при перегонке смеси хлоридов через фильтр из угольной крупки [39]. Другой эффективный способ очистки от хлоридов Zr, Fe, Al — перегонка в присутствии хлоридов щелочных металлов. NaCl связывает ZrCl_4 , FeCl_3 , AlCl_3 в Na_2ZrCl_6 , NaFeCl_4 , NaAlCl_4 , обладающие незначительным давлением паров при температуре процесса ($300\text{—}500^\circ$) [22].

В табл. 17 приведено давление паров NbCl_5 над смесями пентахлорида ниобия с ZrCl_4 , FeCl_3 , AlCl_3 , NaCl. Давление пара NbCl_5 значительно превышает давление пара ZrCl_4 , FeCl_3 или AlCl_3 , если

Таблица 17

Давление пара NbCl_5 над его смесями с ZrCl_4 , FeCl_3 , AlCl_3 в присутствии NaCl [22]

Состав смеси, %			$t, ^\circ\text{C}$	Давление пара, мм рт. ст.	
NbCl_5	ZrCl_4	NaCl		NbCl_5	ZrCl_4
30	20	50	151	1,5	0,0
30	20	50	194	15,6	0,0
30	20	50	219	47,6	0,0
30	20	50	283	351	0,0

NbCl_5	FeCl_3	NaCl		NbCl_5	Fe_2Cl_6
45,4	6,5	48,1	161	3,1	0,0
45,4	6,5	48,1	198	25,8	0,0
45,4	6,5	48,1	249	31,7	0,0
45,4	6,5	48,1	289	527,3	0,0

NbCl_5	AlCl_3	NaCl		NbCl_5	Al_2Cl_6
56,0	24,0	20,0	140	8,5	0,0
56,0	24,0	20,0	160	22,6	0,0
56,0	24,0	20,0	170	43,8	0,0
56,0	24,0	20,0	180	63,0	0,0

последние связаны с NaCl в соединения, что и является основой процесса очистки NbCl_5 . Разделение или очистку с помощью хлоридов щелочных металлов (солевая очистка) осуществляют в различных аппаратах (рис. 19).

Колонный аппарат с фильтрационной очисткой паро-газовой смеси (обогреваемый или без обогрева). Смесь поступает в нижнюю часть колонны, проходит через слой кусков хлоридов (натрия, калия и др.)

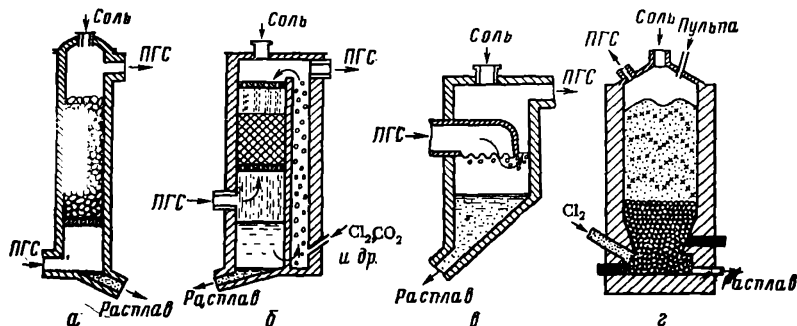


Рис. 19. Основные типы аппаратов для солевой очистки хлоридов (ПГС — паро-газовая смесь):

а — аппарат для фильтрационной очистки через кусковой хлорид щелочного металла; *б* — аппарат для очистки паро-газовой смеси орошением расплавом; *в* — аппарат для очистки барботированием через расплав; *г* — ШЭП для очистки погрузкой хлоридов на зеркало расплава

и выводится из верхней части. Образующийся в слое насадки расплав стекает в нижнюю часть колонны, откуда периодически выводится. Противоположное движение расплава и паро-газовой смеси способствует удалению механически увлеченных частиц хлорируемого объекта. Однако при большом содержании пыли в паро-газовой смеси возможно засорение насадки и нарушение работы аппарата.

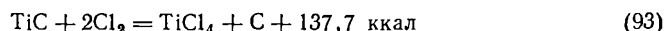
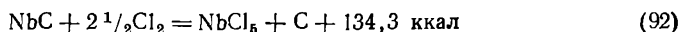
Колонный аппарат с циркуляцией расплава, содержащего хлориды щелочных металлов. Движение расплава и паро-газовой смеси — противоположное. Циркуляцию расплава можно осуществить с помощью аэро-лифтного устройства. Аппарат можно использовать для очистки паро-газовой смеси со значительным содержанием твердых частиц.

Аппарат барботажного типа. Паро-газовая смесь барботирует через расплав. В этой конструкции достигается хороший контакт между газообразной, твердой и жидкой фазами. Однако для прохождения газов через слой расплава необходимо увеличить давление в системе.

Шахтно-электрическая печь (или другой хлоратор), в которую вместе с хлорируемым объектом загружены хлориды щелочных металлов.

Хлорирование карбидизованной шихты. В качестве исходных материалов для получения хлоридов ниобия, тантала и титана можно использовать карбиды, которые готовят непосредственно из титано-тантало-ниобиевых концентратов [6, 45]. Карбиды этих элементов

хлорируются при температуре в среднем на 300° ниже, чем смесь окислов и углеродсодержащего восстановителя. Карбидизуют концентраты в высокотемпературных печах при 1800—2000°. Угля или кокса берут столько, чтобы перевести все окислы в карбиды. Карбидный спек, или сплав, измельчают и обрабатывают водой и кислотой. При этом карбиды щелочноземельных металлов и РЗЭ в отличие от карбидов Nb, Ta, и Ti разлагаются. Хлорируют карбиды в печах с кипящим слоем, так как ввиду тугоплавкости исключается возможность их спекания. Хлор с карбидами реагирует по уравнениям:

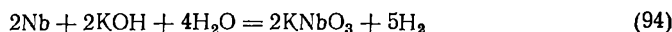


Хлориды разделяют фракционной конденсацией.

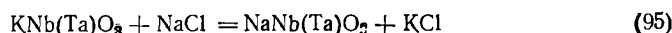
К недостаткам метода относится сложность аппаратного оформления непрерывного процесса карбидизации. Кроме того, выщелачивание карбидов связано с выделением больших количеств ацетилена и других непредельных углеводородов, а это требует больших капитальных затрат на охрану труда.

Извлечение из оловянных концентратов. При плавке оловянных концентратов наряду с металлическим оловом получаются шлаки, в которых концентрируются ниобий и тантал. Оловянные шлаки могут быть переработаны с целью извлечения ниобия и тантала хлорированием или гидрометаллургическим методом [6, 46].

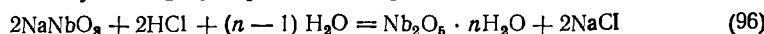
Переработка феррониобия. Феррониобий, в больших количествах получаемый из колумбита, используется в качестве сырьевого материала для производства чистого ниобия [23]. Он обычно содержит 60% Nb, 9% Ta, 24% Fe, примеси вольфрама (0,3%), титана (1,0%), марганца (1,7%), алюминия (1,5%) и других элементов. Переработка основана на растворении феррониобия в кислотах (смесь H₂SO₄ и HF) или на сплавлении с K₂CO₃. Наиболее разработан метод растворения сплава в концентрированных растворах КОН. Дробленый феррониобий с величиной частиц 0,2 мм смешивают с КОН и водой; растворяют при 100°:



Продувая раствор, удаляют водород. Это способствует окислению Fe(OH)₂ в Fe(OH)₃, тем самым облегчается последующая фильтрация раствора. Ниобат и танталат калия переходят в раствор; железо, титан остаются в нерастворимом остатке. К реакционной массе добавляют воду. Раствор фильтруют. Осадок репульпируют 5%-ным раствором КОН. Растворы объединяют и хлоридом натрия осаждают мало-растворимые натриевые соли:



Ниобат натрия NaNbO₃ хорошо осаждается и фильтруется. Отделив маточник, NaNbO₃ промывают 5%-ным раствором NaCl. Соль в гидратированную Nb₂O₅ переводят, обрабатывая соляной кислотой:



Структура, в которой получается гидратированная Nb_2O_5 , существенно влияет на дальнейшую фильтрацию. Для получения легко-фильтрующегося продукта 30 л 10 н. HCl добавляют к пульпе ниобата натрия (содержащему 22 кг Nb в 150 л воды). После 5 мин перемешивания раствор нейтрализуют аммиаком до pH 5—6. Гидроокись ниобия быстро оседает. Маточник отделяют декантацией. Гидроокись ниобия промывают водой при pH 5—6 и фильтруют. Продукты почти не содержат ионов Na^+ , Cl^- и могут быть направлены на разделение Nb и Ta .

Другой метод переработки феррониобия — хлорирование газообразным хлором. Ниобий, тантал и другие элементы, составляющие феррониобий, образуют хлориды NbCl_5 , TaCl_5 , AlCl_3 , FeCl_3 , TiCl_4 , MnCl_2 и др., которые затем разделяют и очищают.

Отделение титана от ниобия и тантала. Одна из наиболее трудных задач переработки титано-тантало-ниобиевого сырья — получение соединений, свободных от примеси титана. Для отделения Ti от Nb , Ta предложен ряд методов.

Хлорированием и последующей фракционной конденсацией хлоропроизводных при надлежащем аппаратурном оформлении достигается высокая степень очистки от титана. При необходимости техническую Nb_2O_5 , полученную в качестве конечного продукта, можно вторично хлорировать [21].

Ректификация — эффективный способ разделения хлоропроизводных ниобия и титана.

Хлориды титана и ниобия разделяют ионным обменом [34, стр. 98]. Смесь хлоридов ниобия и титана растворяют в концентрированной HCl ; концентрация ниобия не должна быть более 30 г/л. Раствор пропускают через колонну, наполненную анионообменной смолой. Здесь адсорбируются оба металла. Колонну промывают 6—8 н. HCl . Раствор, вытекающий из колонны, содержит почти весь адсорбированный смолой Ti и около 10% адсорбированного Nb . Для полного удаления Ti колонну промывают 2—3 н. HCl . Извлечение остатков Ti сопровождается вымыванием ~30% Nb . Около 60% остающегося на смоле Nb извлекают разбавленной HCl , содержащей 3—5 г/л NaF . Пятиокись ниобия, осажденная из последней фракции, содержит менее 0,1% Ti при соотношении $\text{Nb} : \text{Ti}$ в исходном растворе 1 : 1. Промежуточную фракцию, содержащую ~30% Nb с примесью Ti , возвращают в процесс. Выход ниобия ~90%.

Разделяют Nb и Ti также, пользуясь различной растворимостью K_2TiF_6 и K_2NbF_7 в растворе H_2SO_4 и HF [34, стр. 116]. Наиболее благоприятная среда для разделения — 10%-ный раствор H_2SO_4 , содержащий до 1% HF и 10% KCl . Хлорид калия значительно сильнее понижает растворимость гексафторотитаната калия, чем гептафторониобата калия. При высаливании K_2TiF_6 из плавиково-сернокислых растворов хлоридом калия растворимость $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 5,26%, а $\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,065%. Соотношение растворимостей $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} = 81$.

Разделение Nb и Ti в виде гидроокисей (метод Н. Г. Клименко и В. С. Сырокомского) [62] основан на различии pH осаждения гидро-

окисей Nb (V) (pH 0,27—0,35) и Ti (III) (pH 4). К сернокислому раствору, содержащему Nb и Ti, добавляют цинковую пыль, которая восстанавливает Ti (IV) в Ti (III). При нейтрализации раствора и кипении выделяются гидратированные Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . Применение метода на производстве ограничено необходимостью проводить дифференциальный гидролиз из сильноразбавленных растворов и из-за склонности Ti (III) к окислению.

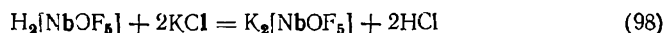
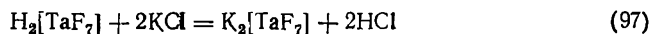
В настоящее время наиболее важны методы экстракционного разделения Nb и Ti [34, стр. 132].

Разделение ниобия и тантала. Близость физико-химических свойств Nb и Ta и их соединений создает большие трудности в разработке метода промышленного их разделения. До недавнего времени единственным промышленным способом была дробная кристаллизация комплексных фторидов ниобия и тантала. Этот способ, предложенный еще в 1866 г. Мариньяком, в настоящее время практически вытеснен жидкостной экстракцией и другими способами, связанными с хлорным методом переработки тантало-ниобиевого сырья (ректификация пентахлоридов).

Разделение в форме комплексных фторидов. Способ основан на различной растворимости двойных солей $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и K_2TaF_7 ; растворимость первой соли в 1%-ной плавиковой кислоте в 10—12 раз больше растворимости второй соли. Отношение растворимостей $\text{K}_2\text{TaF}_7/\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при различной температуре имеет значение: 40° — 1 : 11,6; 60° — 1 : 10,1; 75° — 1 : 11.

Физико-химические основы метода разработаны советскими исследователями Г. А. Меерсоном, Г. Л. Зверевым, Ф. М. Зубковой, И. В. Тананаевым, Г. С. Савченко и изложены выше (стр. 57). Практически разделение Nb и Ta сводится к растворению гидроокисей в 35—40%-ной плавиковой кислоте, взятой с 10—15%-ным избытком от необходимого количества для образования $\text{H}_2[\text{Nb}(\text{Ta})\text{F}_7]$. При концентрации HF в растворе после растворения гидроокиси ниже 7% гидролизуеться кислота H_2NbF_7 , образуя оксифторониобиевую кислоту $\text{H}_2[\text{NbOF}_5]$.

Растворяют в гуммированных реакторах, нагревая до 70 — 80° . После отстаивания раствор отделяют декантацией и фильтруют через перхлорвиниловую ткань. Фильтрат разбавляют до такого объема, чтобы при последующем добавлении KCl концентрация K_2NbOF_5 была ~6%, что ниже предела растворимости этой соли. В нагретый раствор хлорид калия добавляют в количестве, необходимом для образования K_2NbOF_5 и K_2TaF_7 :



Выделяющиеся из раствора игольчатые кристаллы K_2TaF_7 после охлаждения раствора отфильтровывают. С целью очистки кристаллы K_2TaF_7 перекристаллизуют из 1—2%-ной HF. Получающийся гептафторотантат обычно содержит 0,1—0,3% Nb, ~0,3% Si, 0,2% Fe, 0,01% Ti.

Раствор, содержащий K_2NbOF_5 , упаривают. Соль $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ очищают перекристаллизацией. Маточный раствор направляют в обо-

рот. Для получения нормального гептафторониобата из пентафторокси-ниобата последний растворяют в 15—20%-ной HF, нагревая. После упаривания и охлаждения раствора кристаллизуется соль K_2NbF_7 .

Разделение экстракцией. Разделение Nb и Ta экстракцией приобретает все большее распространение [23, 47, 48]. Предлагались: 1) экстракция купферронатов Nb и Ta хлороформом; 2) экстракция Nb из концентрированного солянокислого раствора раствором метилдиоктиламина в ксилоле; 3) экстракция из различных неорганических кислот ацетилацетоном, диэтиловым эфиром, трибутилфосфатом, дибутилфосфорной кислотой, гексоном, октиламином, циклогексаном и др. Наиболее эффективными экстрагентами признаны гексон (метилизобутилкетон) и трибутилфосфат. Они сочетают малую растворимость, в водной фазе с хорошей экстрагирующей способностью и низкой стоимостью.

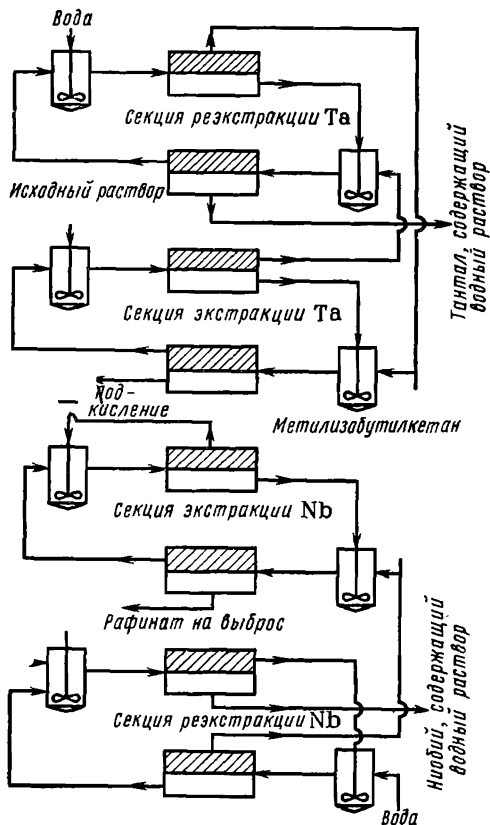


Рис. 20. Схема экстракционного разделения ниобия и тантала

Экстракция гексоном.

Экстракцию гексоном проводят из водных растворов, содержащих HCl и HF. Тантал и ниобий избирательно экстрагируются, так как коэффициенты распределения их между водным раствором и гексоном сильно различаются. При определенной концентрации кислот (до 8 н. по HF) из водной фазы преимущественно экстрагируется Ta. Коэффициент разделения в оптимальных условиях достигает 730.

Степень экстракции Ta и Nb из HF и HCl зависит от концентрации кислот и экстрагируемых элементов в растворе. В одном из вариантов процесса исходный раствор содержал 140 г/л Nb и 20 г/л Ta. Кислотность раствора соответствовала HF 8,3 н., HCl 0,2 н.; соотношение органической и водной фаз при экстракции Ta 1 : 1. Раствор направляли на экстракционный каскад, где осуществляли смешительные и отстойные операции. Тантал концентрировался в органической фазе, откуда его выделяли в форме фторотанталата натрия, добав-

для раствор Na_2CO_3 . Ниобий выделяли из водной фазы в форме K_2NbF_7 , добавляя K_2CO_3 и HF .

Схема экстракционного разделения ниобия и тантала с применением смесительно-отстойной аппаратуры представлена на рис. 20. Большая часть оборудования находится в контакте с весьма агрессивными растворами (HF и HCl), поэтому изготавливается из полиэтилена или гуммируется. Насосы изготавливают из сплава «хасталлой С».

Возможны различные методы экстракционного разделения Nb и Ta. Например, по одному из методов экстрагируют из плавиковокислого раствора Nb и Ta (в отсутствие ионов Cl^-). Тантал экстрагируется в органическую фазу, ниобий остается в водной фазе. По другому методу экстрагируют из пульпы, полученной в результате разложения колумбито-танталитовой руды плавиковой кислотой. При высокой концентрации HF (более 14 н), тантал экстрагируется совместно с ниобием. Из органической фазы Nb вымывают водой. По третьему методу экстрагируют из раствора высших хлоридов ниобия и тантала в гексоне раствором HF . Ниобий переходит в водную фазу.

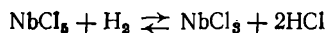
Экстракция трибутилфосфатом. ТБФ экстрагирует Nb и Ta из сульфат-фторидных (наиболее эффективно) и нитрат-фторидных растворов. При кислотности раствора 6 н. коэффициент распределения Nb 80. В 12 н. сернокислом растворе коэффициент распределения Nb возрастает до 400. Процесс разделения исследован [23] для раствора, полученного растворением феррониобия в смеси H_2SO_4 и HF . В непрерывном экстракционном процессе при четырех ступенях экстракции и двух ступенях реэкстракции водой извлекали 99% Nb. Из органической фазы выделяли танталовый продукт с 0,4% Nb.

Непрерывная экстракция из нитрат-фторидных растворов была предложена применительно к вскрытию колумбитового концентрата смесью HNO_3 и HF . Исходный раствор содержал 45 г/л Nb, 25 г/л Ta и соответствовал кислотности 8 н. HF и 3 н. HNO_3 . Экстрагировали в шесть ступеней экстрагентом, насыщенным кислотами, при соотношении объемов органической и водной фаз, равном 3. Около 99% Nb переходило в органическую фазу, из которой его реэкстрагировали тремя объемами 0,5 н. HF . Тантал выделяли из органической фазы раствором Na_2CO_3 .

Экстракцией трибутилфосфатом хорошо очищается Nb и Ta от Fe, Ti, Mn и других примесей. Процесс проводят в смесителях-отстойниках из полиэтилена.

Разделение галогенидов, основанное на различии в летучести. Галогенидные соединения Nb и Ta не обладают достаточно большой относительной летучестью, и существенное разделение элементов не достигается при однократном испарении. Предложены следующие основные способы разделения галогенидов.

Селективное восстановление хлоридов [28, стр. 334]. Пары NbCl_5 , TaCl_5 и водород нагревали при 400—500°. NbCl_5 восстанавливался в NbCl_3 :



(99)

Константа равновесия при 500°:

$$K_p = p_{\text{HCl}}^2 / (p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{NbCl}_5}) = 1,98.$$

При пятикратном от (теории) количестве H_2 максимальный выход NbCl_5 при 500° 74%.

В качестве восстановителя NbCl_5 можно использовать Al , Fe , Nb и другие металлы. В случае ниобия NbCl_5 восстанавливается в NbCl_3 при 400°; TaCl_5 в этих условиях с ниобием не взаимодействует и может быть отогнан из смеси вместе с непрореагировавшим NbCl_5 . Эффект разделения Nb и Ta иллюстрирует табл. 18. Низший хлорид ниобия затем восстанавливали водородом при 545—675° до металла.

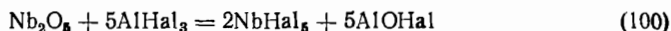
Таблица 18

Разделение Nb и Ta селективным восстановлением NbCl_5 ниобием [49]

Масса TaCl_5 , мг	Масса NbCl_5 , мг*	Масса Nb , мг	Содержание TaCl_5 в исходной смеси $\text{TaCl}_5 + \text{NbCl}_5$, %	Содержание Ta в полученном Nb , %
66	1492,5	290,5	4,4	0,11
237,8	1580,4	321	13,08	0,65
341,6	1676	333	16,09	0,18

* Исходный NbCl_5 содержал 0,06% Ta .

Методы, основанные на реакциях обмена. Галогенидные соединения алюминия (хлориды, бромиды или иодиды) избирательно взаимодействуют с Nb_2O_5 , образуя летучий галогенид ниобия:



После фракционной сублимации тантал концентрируется в остатке.

Интересно различие во взаимодействии Nb_2O_5 и TaCl_5 с тетрахлоралюминатами щелочных металлов:

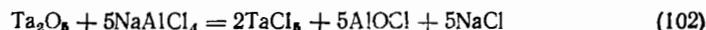
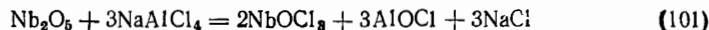


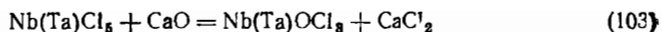
Таблица 19

Равновесие в системах Nb_2O_5 — NaAlCl_4 и Ta_2O_5 — NaAlCl_4

Nb_2O_5 — NaAlCl_4		Ta_2O_5 — NaAlCl_4	
$t, ^\circ\text{C}$	p_{NbOCl_3} , мм рт. ст.	$t, ^\circ\text{C}$	p_{TaCl_5} , мм рт. ст.
305	9,3	610	5,0
335	18,0	640	10,0
355	33,5	670	12,0
375	53,0	700	28,0
408	65,0		

Первая реакция в сопоставимых условиях начинается при температуре на 300° ниже, чем вторая. В табл. 19 приведено давление пара NbOCl_3 и TaCl_5 , соответствующее равновесию при различной температуре.

NbCl_5 и TaCl_5 можно разделить, используя их различное отношение к смеси CaF_2 и CaO . В результате взаимодействия с CaO при 350—500° получают окситрихлориды:



TaOCl_3 неустойчив и разлагается, образуя нелетучий окисел:



TaCl_5 в слое насадки вновь взаимодействует с CaO по реакции (103). NbOCl_3 более устойчив, с CaF_2 и CaO реагирует в незначительной степени. Из исходной смеси NbCl_5 — TaCl_5 (1 : 1) извлекают до 75% летучего ниобийсодержащего продукта с примесью Ta менее 0,02% [50].

Разделение с применением колонных процессов. Разделение в форме хлоридов. Применение колонных процессов (дистилляция, ректификация) для разделения Nb и Ta наиболее эффективно в случае их галогенидных соединений, особенно хлоридов и фторидов. Бромиды и иодиды пока еще дороги для применения в технологии.

Изучение равновесия жидкость — пар показывает, что смесь NbCl_5 — TaCl_5 образует почти идеальный раствор, следующий закону Рауля. Подсчитано, что для разделения NbCl_5 и TaCl_5 на продукты 99,9%-ной чистоты необходима колонна с 48 теоретическими тарелками. Наибольшие затруднения в технологии возникают тогда, когда в хлоридных смесях есть WCl_6 , WOCl_4 , FeCl_3 . Хлоропроизводные вольфрама имеют температуры плавления, мало отличающиеся от таковой у TaCl_5 . Хлорид железа (III) в процессе разделения хлоридов распадается:



Малолетучий хлорид железа (II) накапливается в аппарате и нарушает теплопередачу и массообмен. Выделяющийся хлор — причина коррозии аппаратуры. Присутствие NbOCl_3 в разделяемой смеси также нежелательно из-за высокой температуры сублимации. Поэтому NbOCl_3 должен быть дополнительно хлорирован по какому-либо известному способу: пропусканием в смеси с хлором через угольную насадку, взаимодействием с CCl_4 , AlCl_3 и другими способами.

Ректификация — один из наиболее эффективных методов разделения и очистки NbCl_5 и TaCl_5 . Результаты укрупненных опытов по ректификационной очистке и разделению $(\text{Nb}, \text{Ta})\text{Cl}_5$ приведены в [51]. Основные примеси (титан, кремний, алюминий и др.) легко отделяются от ниобия и тантала, так как различие в летучести их хлоридов достаточно велико. При нормальном давлении относительная летучесть в системе NbCl_5 — $\text{TaCl}_5 \sim 1,38$.

Технологическая схема включает: 1) предварительную ректификацию, при которой отделяют практически все сопутствующие примеси от суммы пентахлоридов ниобия и тантала; 2) основную ректификацию (получение чистого NbCl_5 и концентрата TaCl_5); 3) ректификацию танталовой фракции (получение чистого TaCl_5). Разделение NbCl_5 и TaCl_5 в одной колонне возможно, но невыгодно при содержании TaCl_5 в смеси 3—6% от суммы хлоридов. Ректифицировали хлориды на тарельчато-ситчатой колонне, выполненной из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т (рис. 21). В колонне 40 реальных тарелок; объем куба 0,2 м³, диаметр 100 мм.

Очистку NbCl_5 можно иллюстрировать следующим примером. 225 кг технических пентахлоридов, содержавших 34% ($\text{Nb}+\text{Ta}$), 0,35% Ti, 0,4% Al, 0,005% Si, 4,5% Fe, остальное — хлор, загружали в куб колонны. Получено 189 кг суммы $\text{NbCl}_5+\text{TaCl}_5$ с 4% Ta, 0,002% Fe,

< 0,01% Ti, < 0,01% Si, < 0,01% Al (металлы в сумме металлов). Кубовый остаток содержал 54,5% Fe и весил 25 кг. Смесь очищенных пентахлоридов (90,7 кг) с 3,8% Ta в сумме $\text{Nb}+\text{Ta}$ разделяли на фракции: 1) танталовую (91% Ta от его исходного количества при концентрации Ta в ней 79%); 2) промежуточную, составлявшую 6%, с концентрацией тантала 0,76%; 3) ниобиевую, составлявшую 66% от загрузки и содержащую 0,01% Ta, 0,002% Fe; титан, кремний, алюминий не обнаружены.

Разделение избирательным восстановлением соединений ниобия.

Соединения ниобия в химическом отношении менее прочны, чем аналогичные соединения тантала, что положено в основу ряда методов разделения этих элементов. Так, Nb_2O_5 в смеси с Ta_2O_5 можно селективно восстановить при 900° водородом до NbO_2 . Последующим хлорированием окислов хлором при 400—600° получают пентахлорид ниобия. Тантал в остатке. Извлечение ниобия после пятикратной переработки восстановлением и хлорированием 50—55%. В качестве восстановителя предложен алюминий. Другой метод заключается в воздействии NH_4Cl на смесь пентахлоридов ниобия и тантала. NbCl_5 в итоге восстанавливается водородом, получающимся за счет диссоциации аммиака. Последний образуется в результате диссоциации NH_4Cl .

Методы разделения Nb и Ta, основанные на избирательном восстановлении соединений ниобия, пока промышленного применения не нашли.

Получение металлических ниобия и тантала. Из многочисленных способов получения ниобия и тантала в настоящее время промышленностью приняты следующие: 1) натриетермическое восстановление K_2NbF_7 (K_2TaF_7); 2) электролиз расплавленной смеси K_2TaF_7 , Ta_2O_5 , KCl, KF; 3) восстановление ниобия из смеси Nb_2O_5 с карбидом NbC

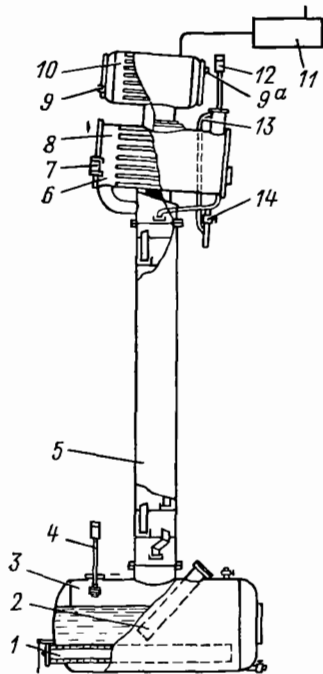


Рис. 21. Схема ректификационной колонны для разделения хлоридов ниобия и тантала:

1 — основной электронагреватель куба; 2 — пусковой электронагреватель; 3 — куб колонны; 4 — датчик манометра; 5 — ректификационная колонна; 6 — кожухотрубчатый конденсатор; 7 — смотровое стекло; 8 — трубы конденсатора; 9 и 9a — штуцера входа и выхода охлаждающей воды; 10 — холодильник паров теплоносителя; 11 — система регулирования давления; 12 — датчик манометра; 13 — линия сброса давления в колонне; 14 — кран отбора дистиллята

в вакууме. Особенности получения ниобия и тантала: а) в связи с высокой температурой плавления оба металла часто получают восстановлением соответствующих соединений в форме порошков; б) высокая их активность по отношению к газам (азоту, водороду, кислороду, углеводородам) заставляет спекать или плавить порошкообразные металлы в вакууме или в атмосфере инертного газа, что усложняет конструкцию аппаратуры.

Натрий термическое восстановление фторопроизводных [52]. Натрий обладает тем преимуществом перед другими металлами-восстановителями (Mg, Ca), что образующийся NaF растворим в воде. Реакция весьма экзотермична и протекает без внешнего подогрева. Восстановление проводят в железном тигле без герметизации и без применения защитного газа, так как образующийся солевой расплав создает защиту тантала от взаимодействия с газами. Для полноты восстановления применяют 50%-ный избыток натрия против теории. Перед загрузкой шихты все компоненты и сам тигель тщательно сушат во избежание возможного выделения водорода за счет реакции паров воды с натрием. Водород с воздухом образует взрывчатую смесь. Для начала процесса стенки тигля подогревают, далее шихта разогревается самопроизвольно. После остывания шихту измельчают и осторожно обрабатывают большим количеством холодной воды. Частицы тантала отделяются от NaF и избыточного натрия. Затем порошок тантала последовательно промывают горячей водой, разбавленной соляной кислотой, дистиллированной водой, фильтруют и сушат при 110—120°.

Танталовый порошок вследствие его большой удельной поверхности (величина частиц 2—3 мк) содержит 2—4% кислорода в виде пленок окислов, до 0,15% водорода, до 0,15% щелочных металлов. Извлечение в порошок 90—94%.

Порошок ниобия можно получить аналогичным способом при восстановлении гексафторониобата калия натрием. Восстанавливают при 1100°. В готовом продукте 98,9—99,2% Nb, 0,02—0,06% Ti, 0,04—0,07% Fe, 0,03—0,06% Si, 0,1—0,3% Pb, 0,09—0,15% C, ~0,5% O.

Электролитические способы получения порошков. Электролиз расплавленных фтористых сред применяется преимущественно для получения тантала, хотя и приложим для получения ниобия, сплавов Ta и Nb [53]. Один из рекомендуемых составов электролита для получения тантала: 8,5% K_2TaF_7 , 8,5% Ta_2O_5 , 56% KCl, 27% KF. Условия электролиза: температура 750°, плотность тока на катоде 90 А/дм², катод — никелевый пруток, анод — графитовый тигель. Полученный порошок после размельчения и отделения от главной массы солей с целью очистки от примесей обрабатывают водой, смесью HNO_3 и HCl, смесью HNO_3 и H_2SO_4 , дистиллированной водой. Сушат. В порошке содержится 0,1—0,2% O, 0,01% F, 0,03—0,1% C, 0,1—0,03% (Fe+Ni), 0,002% Mn, до 99,9% Ta. Входящая в состав электролита Ta_2O_5 улучшает смачиваемость анода электролитом и препятствует возникновению анодного эффекта. Фториды и хлориды щелочных металлов вводят для понижения температуры плавления и вязкости электролита.

Завершением хлорного метода переработки ниобий- и танталсодержащего сырья является электролиз NbCl_5 и TaCl_5 . В состав расплавленных электролитов предложено вводить K_2NbF_7 , K_2TaF_7 , KCl , NaCl , KF , LiF , CaCl_2 и другие соли. Металлы после отмывки и сушки получают в форме дендритов. Особенность способов электролиза пентахлоридов — возможность получения весьма чистых по содержанию газообразных примесей металлов [54].

Карботермический способ. Карботермический способ получения ниобия или его сплава с танталом заключается в восстановлении Nb_2O_5 карбидом ниобия при $1600\text{—}1700^\circ$ в вакууме:



При атмосферном давлении требуемая температура $1800\text{—}1900^\circ$. Процесс проводят в графитовой трубчатой печи в защитной атмосфере (H_2 , Ar). Nb_2O_5 можно восстанавливать непосредственным взаимодействием с углеродом (сажей). Однако шихта имеет меньшую насыпную массу, и для обеспечения той же производительности требуется объем печи в 2,5—3 раза больший, чем в случае смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{NbC}$. Преимущество карботермического восстановления в том, что используется дешевый восстановитель (сажа) и достигается высокое извлечение ниобия (тантала) в металл.

Описаны способы получения ниобия восстановлением Nb_2O_5 магнием, кальцием, алюминием, мишметаллом, кремнием, цианамидом кальция. При этом более чистый металл получается в результате последующего электролитического рафинирования в среде расплавленных солей, например K_2NbF_7 , KCl и NaCl .

Восстановление хлоридов. Использовать для получения металлов хлоропроизводные ниобия и тантала весьма перспективно по причине возрастающего распространения хлорных методов переработки комплексного редкоэлементного сырья. Для восстановления NbCl_5 и TaCl_5 предложены Na , Mg , амальгама Na, H_2 .

Восстанавливают NbCl_5 натрием при 450° в стальной бомбе в присутствии CaCl_2 . Последний добавляют для понижения скорости реакции и поглощения выделяемого тепла. При восстановлении TaCl_5 магнием процесс ведут при температуре $\sim 750^\circ$. Для полноты восстановления берут 10%-ный избыток магния против теоретически необходимого. Получающийся MgCl_2 вместе с добавленным в шихту NaCl (или KCl) образуют жидкий солевой расплав, покрывающий кристаллы танталового порошка и защищающий их при остывании от соприкосновения с воздухом. После выгрузки из тигля солевой расплав дробят, куски обрабатывают водой для растворения MgCl_2 и NaCl . Порошок тантала промывают слабой соляной кислотой, водой и спиртом и сушат при 70° . Выход металла 98% от теоретического. Порошок состоит из мелких кристаллов размером 10 мк, что является недостатком метода. В продукте содержится до 0,5% Mg , $\sim 0,3\%$ Fe , $\sim 0,1\%$ Ti .

Восстановление NbCl_5 водородом может быть осуществлено как непрерывный процесс. Летучий NbCl_5 подают в реакционную камеру, заполненную «кипящим слоем» из зернистого ниобия, создаваемым пропусканием водорода (90-кратный избыток против теоретически не-

обходимого). Образующийся ниобий осаждается на его зернах, которые частично выводят из реактора. Получаемый металл содержит менее 0,05% примесей.

Весьма перспективно электрохимическое восстановление хлоридов ниобия и тантала. В этом случае электрическая энергия расходуется непосредственно на восстановление. При металлотермическом же восстановлении пентахлоридов электроэнергия расходуется на получение металла-восстановителя и на восстановление Nb и Ta. Однако промышленного применения эти методы пока не получили.

Получение компактных ниобия и тантала. Применяют следующие методы: 1) порошковую металлургию; 2) дуговую или индукционную плавку в вакууме или нейтральной среде; 3) электронно-лучевую плавку.

Принципы получения компактных Nb и Ta методом порошковой металлургии совпадают с принципами, принятыми для получения других тугоплавких металлов: W, Mo, Re и др. Технологический процесс делится на две основные стадии: 1) прессование порошка в штабики и 2) спекание. Порошки прессуют при давлении от 2,5 до 7 т/см² в зависимости от размера частиц. Спекают обычно в вакууме. Кроме спекания происходит еще и рафинирование металла в связи с возгонкой некоторых примесей. Температура процесса 1450—1500°, продолжительность 1,5—2 ч. После предварительного спекания штабики подвергают высокотемпературной сварке в специальных аппаратах. Температура штабика в конце сварки 2300° для ниобия и ~ 2600° для тантала.

При вакуумной электродуговой плавке металл расплавляется за счет внесения его в электрическую дугу. Схема одной из конструкций вакуумных дуговых электропечей с расходным электродом приведена на рис. 22.

В электронно-лучевом методе расплавление Nb и Ta достигается за счет тепла, которое выделяется при соударении потока электронов с нагреваемым телом. Электронно-лучевая плавка имеет ряд преимуществ перед другими методами: 1) можно значительно перегревать металл и

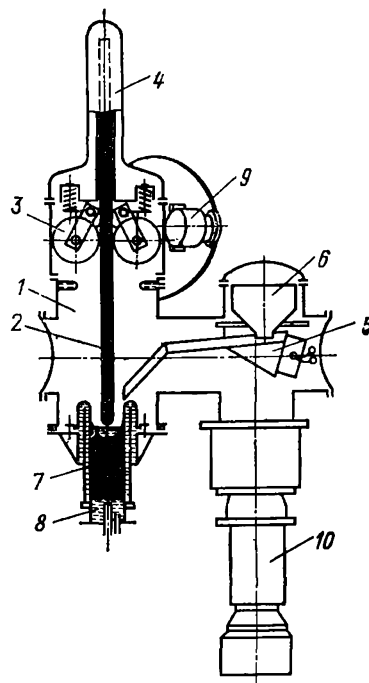


Рис. 22. Схема вакуумной дуговой электропечи:

1 — вакуумная камера; 2 — электрод; 3 — механизм подачи электрода; 4 — вакуумный чехол; 5 — вибрационный лоток; 6 — бункер дозатора; 7 — кристаллизатор; 8 — водоохлаждаемый поддон; 9 — двигатель механизма подачи электрода; 10 — диффузионный насос

выдерживать его в жидком состоянии в высоком вакууме, что позволяет получать слитки тугоплавких и химически активных металлов высокой чистоты; 2) металл можно использовать в любом виде (порошок, губка, стружка, различные виды отходов); 3) обслуживание простое;

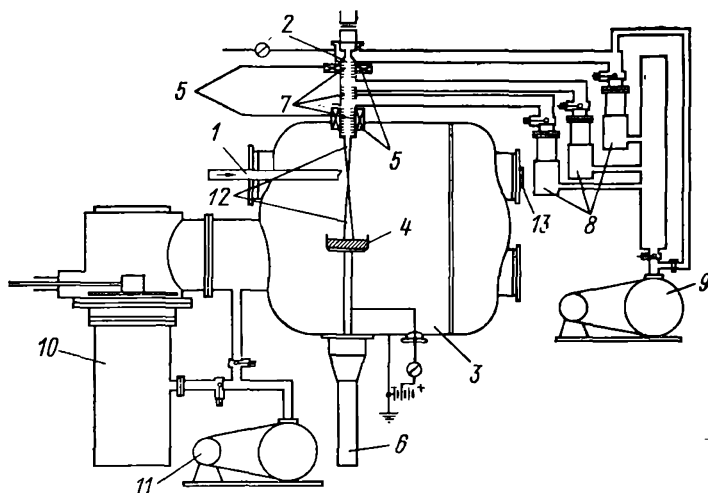


Рис. 23. Схема печи для электронно-лучевой плавки:

1 — электрод, подлежащий переплаву; 2 — источник излучения электронов; 3 — рабочая водоохлаждаемая камера печи; 4 — водоохлаждаемый кристаллизатор; 5 — магнитные линзы; 6 — механизм вытягивания слитка; 7 — экран; 8 — диффузионные насосы для ступенчатой откачки электронной пушки; 9 — форвакуумный насос для откачки электронной пушки; 10 — диффузионный насос для откачки рабочей камеры печи; 11 — форвакуумный насос для откачки рабочей камеры печи; 12 — электронный пучок; 13 — смотровое окно

4) можно получать высоколегированные сплавы. Схематический вид печи для электронно-лучевой плавки представлен на рис. 23. Содержание примесей в танталовом порошке и слитке, полученном двухстадийной электронно-лучевой переплавкой (%):

	O	N	H	Cl	Fe	Si	W	Nb
Исходный порошок	0,13	0,05	—	0,07	0,02	0,013	0,03	0,05
Слиток после переплавки	0,0005	0,003	0,0001	0,006	0,02	0,008	0,025	0,05

Из других методов получения ниобия и тантала высокой степени чистоты укажем на рафинирование зонной плавкой с нагревом зоны плавления токами высокой частоты. Эту зону можно нагреть электронной бомбардировкой или другим методом. Можно применять и иодидное рафинирование по аналогии с рафинированием циркония, гафния, титана.

Техника безопасности в технологии ниобия и тантала. Ниобий, тантал и их соединения не обладают токсичностью; случаи профессиональ-

ных заболеваний и отравлений в литературе не описаны. Для гептафторониобата и гексафторотанталата калия санитарный норматив 0,001 мг в литре воздуха, что соответствует допустимым концентрациям других солей HF. Предельно допустимое содержание ниобиевой и танталовой пыли 10 мг/м³, что соответствует нормам, установленным для любой пыли, не обладающей токсичным действием [56].

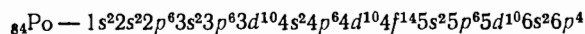
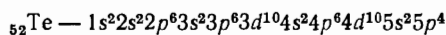
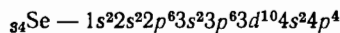
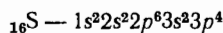
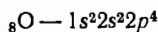
ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. Ч. 3. «Мир», 1969.
2. C. A. Hampel. Rare Metals Handbook. Second Ed. Reinhold Publishing Corp., Chapman and Hall, Ltd, London, 1961.
3. Ф. Файрбротер. Химия ниобия и тантала. «Химия», 1972.
4. А. Ю. Поляков. Основы металлургии ванадия. Металлургиздат, 1959.
5. Р. Кнффер, Х. Браун. Ванадий, ниобий, тантал. «Металлургия», 1968.
6. Г. В. Самсонов, В. И. Константинов. Тантал и ниобий. Металлургиздат, 1959.
7. P. P a s c a l. Nouveau Traite de Chimie Minérale. T. XII. V, Nb, Ta, Pa. Masson et Cie, Editeurs, Paris, 1958.
8. Д. А. Прокошкнн, Е. В. Васильева. Сплавы ниобия. «Наука», 1964.
9. А. Е. Ферсман. Избранные труды, т. 5. АН СССР, 1959.
10. Б. Г. Коршунов, В. В. Сафонов, Д. В. Дробот. Диаграммы плавления хлоридных систем. Л., «Химия», 1972.
11. И. С. Морозов, А. И. Морозов. Неорганические материалы. 3, 1039 (1967).
12. Б. И. Коган, Т. И. Калючкина. Цветные металлы, № 10, 91 (1965).
13. Ю. В. Ефимов, В. В. Барон, Е. М. Савицкий. Ванадий и его сплавы. «Наука», 1969.
14. И. Н. Голиков, М. И. Гольдштейн, И. И. Мурзин. Ванадий в стали. «Металлургия», 1968.
15. Г. И. Людоговский. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Ванадий. Госгеолтехиздат, 1960.
16. Сб. Минеральные ресурсы капиталистических и развивающихся стран. Министерство геологии СССР, 1972.
17. М. Н. Соболев. Получение ванадия из керченских железных руд. ОНТИ, 1935.
18. М. Н. Соболев. Извлечение ванадия и титана из уральских титаномагнетитов. ОНТИ, 1936.
19. С. А. Амирова, В. В. Печковский и др. ЖПХ, 36, № 5, 936 (1963).
20. Большая медицинская энциклопедия, т. 4, с. 923, 1958.
21. И. С. Морозов. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. «Наука», 1966.
22. Б. Г. Коршунов, С. Л. Стефанюк. Введение в хлорную металлургию редких элементов. «Металлургия», 1970.
23. У. Д. Джемрек. Процессы и аппараты химико-металлургической технологии редких металлов. Атомиздат, 1965.
24. B. B u g w e l l. J. Metals, 13, № 8, 562 (1961).
25. J. V e g e s. Acta techn. Acad. scient. hung., 41, № 3—4 (1962).
26. И. В. Винаров, Р. Г. Янкевич. Укр. хим. ж., 30, № 5, 524 (1964).

27. Л. А. Нисельсон и др. Известия АН СССР. Металлы, № 4, 69 (1968).
28. К. Тайзек, П. Г. Ингленд. В сб. Извлечение и очистка редких металлов. Атомиздат, с. 218, 1960.
29. K.P.V. Lei, T. A. Sullivan. J. Less-Common Metals, 14, № 1, 145 (1968).
30. А. А. Фотиев и др. Сб. Исследования кислородных ванадиевых соединений. УФАИ СССР. Труды института химии. Вып. 22. Свердловск, 1970.
31. Сб. Химия пентавалентного ванадия в водных растворах. УФАИ СССР. Труды института химии. Вып. 24, Свердловск, 1971.
32. Е. Ф. Зив, А. И. Вайсенберг. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Справочник для геологов. Вып. 49. Ниобий и тантал. Госгеолиздат, 1959.
33. Я. Г. Горощенко. Химия ниобия и тантала. Киев, «Наукова думка», 1965.
34. Г. П. Гиганов, В. Д. Пономарев, О. А. Хан. В сб. Разделение близких по свойствам редких металлов. Металлургиздат, 1962, с. 79.
35. И. С. Морозов, Н. П. Липатова. ЖНХ, 11, 1018 (1966).
36. Р. Н. Щелоков, Е. Н. Траггейм и др. ЖНХ, 17, 9 (1972).
37. Ю. А. Буслаев, Н. С. Николаев. ЖНХ, 4, 465 (1959).
38. Н. П. Ляпишеви и др. Ниобий в черной металлургии. «Металлургия», 1971.
39. О. М. Гвоздева, Л. В. Курбатова. Сб. научных трудов Гиредмета. Т. I, 590 (1959).
40. С. И. Полькин, Ю. Ф. Гладких, Ю. А. Быков. Обогащение руд тантала и ниобия. Госгортехиздат, 1963.
41. Eng. and Mining. J., 172, № 3, 90, 107, 112 (1971); Экспресс-информация. Цветная металлургия, № 33 (1971).
42. F. T. Sisco, E. Eremian. Columbium and Tantalum. N. Y., London. John Wiley and Sons, Inc., 1963.
43. В. А. Крохин, С. П. Соляков и др. Научные труды Гиредмета, т. 24, 153 (1969).
44. А. С. Беренгард, И. А. Вилькомирский, В. А. Кожемякин и др. Цвет. металлы, № 4, 56 (1962).
45. Г. А. Меерсон, А. Н. Зеликман и др. Известия вузов. Цвет. металлургия, № 5, 108 (1960).
46. А. И. Вайсенберг, Л. А. Колчина, Г. В. Гордон. Сб. научных трудов Гиредмета, т. 1, 676 (1959).
47. Б. Н. Ласкорин, Г. Е. Каплани и др. Сб. Разделение близких по свойствам редких металлов. Металлургиздат, 1962, с. 71.
48. Ю. И. Кольцов, С. С. Коровин, К. И. Петров. ЖНХ, 14, 1065 (1965).
49. P. Frége. Ann. chim., 7, 85 (1962).
50. J. E. Conway, F. D. Stevenson. J. Less-Common Metals, 14, № 3, 303 (1968).
51. Л. А. Нисельсон, А. И. Пустильник. Бюлл. ЦНИИ «Цветная металлургия», № 12, 38 (1963).
52. О. П. Колчин, Н. П. Чувелева. Сб. научных трудов Гиредмета, т. 1, 703 (1959).
53. В. И. Константинов, В. М. Амосов. Цвет. металлы, № 8, 72 (1962).
54. W. Rockenbauer. Chem. Ingr. Techn., 41, № 4, 159 (1969).
55. F. J. Kelley, W. A. Gow. Canad. Mining and Metallurg. Bull., 58, № 640, 843 (1965).
56. Ю. Л. Егоров. Сб. Токсикология редких металлов, 1963, с. 95.
57. В. С. Шмидт. Экстракция аминами. Атомиздат, 1970.
58. Б. Н. Ласкорин и др. ЖПХ, 1133 (1965).
59. Л. А. Нисельсон и др. Известия АН СССР. Металлы, № 4, 73 (1969).
60. С. В. Елинсон. Спектрофотометрия ниобия и тантала. Атомиздат, 1973.

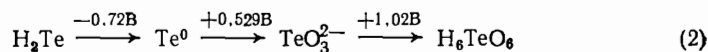
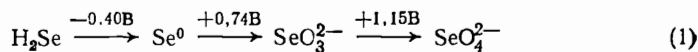
61. Прейскурант № 02—01. Оптовые цены на цветные металлы, сплавы, порошки. Гос. комитет цен при Госплане СССР, 1966; Дополнения 1967, 1968, 1969 гг.
62. Н. Г. Клименко, В. С. Сырокомский. Зав. лаб., **13**, 1029 (1947).
63. В. А. Лейцинн, Т. П. Сирина, Р. Ф. Першина. ЖНХ, **18**, 9, 2564-5 (1973).
64. Экспресс-информация. Цветная металлургия, ВИНТИ АН СССР, № 35 (1974).

Селен и теллур вместе с кислородом, серой, полонием составляют главную подгруппу VII группы. Их электронные формулы:

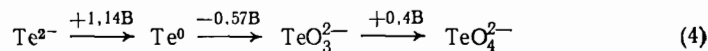
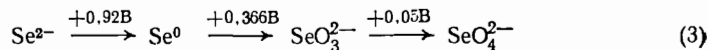


Как и у S, валентность у Se и Te 2—, 4+ и 6+; наиболее устойчивы соединения Se (IV) и Te (IV). В отличие от соединений S(IV) они проявляют скорее окислительные, чем восстановительные свойства. Переход Se (IV) и Te (IV) в Se(VI) и Te(VI) возможен только под действием сильных окислителей. Известны также соединения Te(II) и в меньшей степени Se(II); особенно характерны комплексные соединения Te(II). Окислительно-восстановительные потенциалы селена и теллура изображаются схемами [1]:

в кислых растворах —



в щелочных растворах —



Два неспаренных электрона обуславливают возникновение ковалентных связей, в частности, с одноименными атомами, что ведет к образованию кольцевых или цепочечных молекул и существованию большого числа аллотропических модификаций. Селен и теллур — рассеянные элементы.

Исторические сведения. В 1782 г. Мюллер предположил, что в золотой руде из Зибенбюргена (Трансильвания) содержится новый металл, а шестнадцать лет спустя Клапрот выделил его, считая металлом, и назвал теллуrom (от латинского «теллус» — земля). В 1817 г. Берце-

лиус при исследовании шламов из свинцовых камер сернокислотного завода выделил новый, похожий на теллур элемент и назвал его селеном (от греческого названия луны). Первоначально Берцелиус считал селен, как и теллур, металлом, но детальное исследование привело его к выводу об их неметаллической природе. Он же в 1832 г. указал на сходство селена и теллура с серой. Промышленное их производство началось с 1910 г.

ХИМИЯ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

Изотопный состав. Природный селен — смесь шести изотопов: ^{74}Se (0,87%), ^{76}Se (9,02%), ^{77}Se (7,58%), ^{78}Se (23,52%), ^{80}Se (49,82%) и ^{82}Se (9,19%). У теллура восемь изотопов: ^{120}Te (0,089%), ^{122}Te (2,46%), ^{123}Te (0,89%), ^{124}Te (4,74%), ^{125}Te (7,03%), ^{126}Te (18,72%), ^{128}Te (31,75%) и ^{130}Te (34,27%). В природных селене и особенно теллуре преобладают тяжелые изотопы, чем объясняется аномальное понижение атомного веса при переходе от теллура к иоду. Некоторые физические свойства селена и теллура (параметры решетки, теплота плавления и т. п. относятся к гексагональным модификациям):

	Se	Te
Атомный радиус, Å	1,17	1,37
Ионный радиус, Å:		
Se^{2-}	1,93	2,11
Te^{4+}	0,69	0,89
Se^{6+}	0,35	0,56
Ковалентный тетраэдрический радиус, Å	1,14	1,32
Потенциал ионизации, В	9,75	9,01
Плотность, г/см ³	4,80	6,33
Параметры кристаллической решетки, Å:		
a	4,354	4,4570
c	4,949	5,9290
Ширина запрещенной зоны, эВ	1,6	0,34
Твердость по шкале Мооса	2	2,3
Температура плавления, °С	221	452
Теплота плавления, ккал/моль	1,48	4,08
Температура кипения, °С	685	993
Теплота испарения, ккал/моль	22,8	27,4

Аллотропия. У селена известно не менее пяти модификаций, существующих при атмосферном давлении, у теллура — одна. Ассоциации атомов в различных модификациях селена имеют формы полиатомных колец или бесконечных спиральных цепей; у теллура найдена только вторая форма. У селена устойчива только гексагональная модификация все остальные в любых условиях метастабильны.

Аморфный (красный) селен получается восстановлением селенистой кислоты H_2SeO_3 на холоду (например, действием SO_2), быстрым охлаждением паров селена, разбавлением водой растворов селена в концентрированной H_2SO_4 . Получающийся тонкий порошок

плотностью 4,26 г/см³ имеет окраску от ярко-красной до черно-красной. Аморфный селен имеет цепочечную структуру, но цепочки располагаются беспорядочно и среднее их расстояние одна от другой больше, чем в кристаллическом селене.

Стекловидный (черный) селен получается быстрым охлаждением расплавленного селена (например, при выливании его в воду) в виде твердого хрупкого вещества со стеклянным блеском. Цвет его меняется от красно-коричневого до голубовато-черного. Плотность 4,28 г/см³. При нагревании постепенно размягчается. Стекловидный селен является полимером циклической структуры; наряду с кольцевыми молекулами Se₈ содержит кольца из очень большого числа атомов селена (порядка 1000).

Красный моноклинный селен существует в виде двух модификаций (α и β). Они кристаллизуются при выпаривании растворов селена в CS₂ или бензоле при комнатной температуре. Оранжево-красный α-селен (пл. 4,46 г/см³, т. пл. 170°) получается при медленном выпаривании раствора, темно-красный β-селен (пл. 4,50 г/см³, т. пл. 180°) — при быстром выпаривании растворов, а также при медленном нагревании α-селена до 110—120°. Их структуры построены из молекул Se₈, образующих гофрированные кольца в форме короны.

Серый гексагональный селен, иногда неправильно называемый металлическим, получается из других форм селена при их длительном нагревании, медленном охлаждении расплавленного селена, конденсации его паров при температуре, близкой к температуре плавления. Его структура построена из бесконечных спиральных цепей, расположенных параллельно друг другу. Только эта форма селена нерастворима в сероуглероде. И она единственная, являющаяся полупроводником (остальные — изоляторы). Электропроводность селена очень чувствительна к свету (на свету возрастает примерно в 1000 раз) и давлению. Он обладает анизотропией электрических свойств: проводимость и подвижность носителей тока вдоль направления цепочки в 5 раз больше, чем в перпендикулярном направлении.

Жидкий селен имеет черный цвет (с красно-коричневым оттенком в тонких слоях). В расплаве наблюдается равновесие между восьмичленными кольцевыми молекулами и полимерными, состоящими более чем из 1000 атомов. Расплав имеет полупроводниковую проводимость, которая с повышением температуры, по мере разрушения цепочек и колец, сменяется металлической.

В парах селен образует сложные молекулы, в основном Se₅ и Se₆ [18]. Давление пара селена [12]:

<i>t</i> , °C		450	494	548	571	598	637	650	665	685
<i>p</i> , мм рт. ст.		15	37	102	153	229	399	480	585	760

Теллур — серебристо-белое вещество с металлическим блеском, в тонких слоях на просвет красно-коричневое. Кристаллизуется в гексагональной сингонии. Структура аналогична гексагональной модификации селена. Так называемый аморфный теллур, получаемый при восстановлении теллуровой кислоты на холоду в виде тонкого черного по-

рошка, состоит из мельчайших кристалликов гексагонального теллура. Теллур хрупок при комнатной температуре, но при нагревании пластичен. Подобно селену, он полупроводник, но его проводимость практически не зависит от освещенности. В сероуглероде нерастворим.

При высоком давлении теллур сначала переходит в модификацию II со структурой типа мышьяка, а затем в модификацию III с металлическими свойствами [7]. В жидком теллуре, по данным [9], отсутствуют отдельные молекулы, атомы связаны трехмерной сеткой ковалентных связей. Пары золотисто-желтые, состоят в основном из молекул Te_2 , но присутствуют и более сложные молекулы вплоть до Te_8 . Давление пара теллура [13]:

t , °C	646	708	747	770	807	829	869	915	948	970	993
p , мм рт. ст.	13	33	55	76	121	152	238	375	504	609	760

Химические свойства. Элементарные селен и несколько в меньшей степени теллур очень активны химически, особенно аморфные и мелко-дисперсные. При нагревании на воздухе или в кислороде горят, образуя двуокиси. У селена пламя голубое, у теллура — голубое с зеленым ореолом. С фтором, хлором и бромом реагируют при комнатной температуре. Теллур взаимодействует с иодом при нагревании; селен сплавляется с иодом, но иодиды при этом не образуются. Выше 200° селен реагирует с водородом, образуя селеноводород; с теллуrom эта реакция идет при более высокой температуре и с меньшим выходом. При высокой температуре оба образуют соединения с большинством металлов.

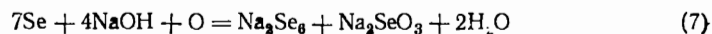
С водой при комнатной температуре практически не реагируют. При нагревании селена с водой в небольшой степени идет обратимый гидролиз:



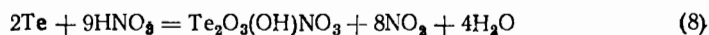
Кристаллический теллур реагирует с водой выше 100° (свежесаж-денный «аморфный» — при 50°). Концентрированные растворы щелочей при нагревании растворяют селен и теллур:



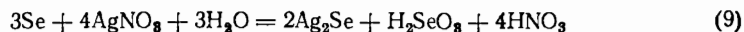
В присутствии кислорода селен со щелочью дает красно-коричневые растворы из-за образования полиселенидов [10]:



Соляная и разбавленная серная кислоты на селен и теллур не действуют. Концентрированная H_2SO_4 растворяет их на холоду — образуются соответственно зеленые и красные растворы; при разбавлении водой селен и теллур выделяются обратно. Азотная кислота окисляет селен до селенистой кислоты H_2SeO_3 . Теллур окисляется разбавленной азотной кислотой до теллуристой кислоты H_2TeO_3 , а концентрированной — до основного нитрата:



Сильные окислители (дихромат и перманганат калия, хлорноватая кислота и т. п.) окисляют их до Se (VI) и Te(VI). Селен и теллур реагируют с растворами солей серебра и золота:



Для теллура и особенно для селена характерна способность, подобно сере, к обратимым реакциям присоединения. К числу таких реакций относится растворение в растворах сульфидов и полисульфидов щелочных металлов с образованием полихалькогенидных соединений. При действии на селен раствора сульфита при нагревании образуется селеносульфат — соединение типа тиосульфата:



который частично разлагается при охлаждении. Растворы цианидов щелочных металлов при нагревании растворяют селен — образуются селеноцианаты. Теллуросульфат может быть получен действием на теллур концентрированных растворов сульфита натрия при высоком давлении (в автоклаве при $\sim 300^\circ$). В нормальных условиях его растворы быстро разрушаются [11]. Цианиды металлов на теллур не действуют.

Соединения с кислородом. Селен и теллур образуют двуокиси EO_2 и трехокиси EO_3 . Все они являются ангидридами. Двуокиси, особенно TeO_2 , в некоторой мере и амфотерны. Кроме того, получены некоторые промежуточные окислы, имеющие, по-видимому, солеобразный характер. В парах обнаруживаются молекулы моноокисей SeO и TeO .

Двуокись селена SeO_2 — бесцветные иглообразные кристаллы (пл. $3,954 \text{ г/см}^3$). Получается при сгорании селена на воздухе или в кислороде. Можно получить, обезвоживая H_2SeO_3 . Кристаллизуется в тетрагональной решетке, построенной бесконечными цепочками из чередующихся атомов селена и кислорода, причем каждый атом селена связан еще с одним атомом кислорода. Температура плавления SeO_2 389° , температура возгонки 337° . Давление пара двуокиси селена [14]:

$t, ^\circ\text{C}$	...	227	262	278	292	304	316	321	330
$p, \text{ мм рт. ст.}$	...	10	51	101	180	272	452	667	735

Пары SeO_2 желтовато-зеленые с характерным запахом гнилой редьки. В парах мономерна. Легко растворяется в воде, образуя селенистую кислоту. Хорошо растворима в спирте, уксусной кислоте, мало в бензоле, не растворима в ацетоне. Растворяется в безводной серной кислоте, давая зеленые растворы. С безводным HCl образует продукт присоединения $\text{SeO}_2 \cdot 4\text{HCl}$.

Проявляет окислительные свойства, но в отсутствие влаги не восстанавливается двуокисью серы ни в твердом состоянии, ни в парах.

Двуокись теллура TeO_2 получается нагреванием теллура в кислороде, термическим разложением теллуристой или теллуровой кислоты либо основного нитрата теллура. Это белое негигроскопичное вещество, желтеющее при нагревании. Образует тетрагональные кристаллы (пл. $6,07 \text{ г/см}^3$), по структуре близкие к рутилу TiO_2 . Известна

ромбическая модификация, получающаяся разложением теллурита натрия кислотой при охлаждении [15]. Плавится при 733°, образуя прозрачную темно-красную жидкость. До температуры плавления малолетуча. Кипит при 1260° без разложения. Летучесть повышается в присутствии паров воды. Давление пара двуокиси теллура [16]:

t , °C	750	800	850	900
p , мм рт. ст.	0,26	1,2	3,8	10,4

В воде почти не растворяется. Минимум растворимости отвечает рН ~4. Легко растворяется в щелочах, образуя теллуриды, но не реагирует с аммиаком и растворами карбонатов щелочных металлов. С концентрированными сильными кислотами образует основные соли, например $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$ и $\text{Te}_2\text{O}_3\text{SO}_4$. В соляной кислоте растворяется, образуя тетрахлорид. Слабо растворяется в растворах лимонной, щавелевой и винной кислот.

При нагревании восстанавливается водородом, углеродом, а также металлами — такими, как цинк или алюминий, до элементарного теллура. Сильные окислители окисляют ее до теллуровой кислоты. При нагревании с окислами или карбонатами металлов образует теллуриды. С PbO_2 и т. п. высшими окислами образует теллураты. Последние образуются при нагревании TeO_2 с такими окислителями, как нитрат или хлорат калия.

Трехокись селена (селеновый ангидрид) SeO_3 может быть получена нагреванием смеси H_2SeO_4 с P_2O_5 или K_2SeO_4 с избытком SO_3 . Ее выделяют из реакционной смеси дистилляцией при пониженном давлении. Это бесцветное вещество (пл. 3,6 г/см³) кристаллизуется в виде либо кубиков, либо асбестоподобных тонких игл. Кристаллы относятся к тетрагональной сингонии. Структура состоит из кольцевых молекул $(\text{SeO}_3)_4$.

Плавится без разложения при 121°. В образующейся вязкой жидкости присутствуют кольцевые и цепочечные полимеры. Обладает большой летучестью. Пары — смесь мономерных и тетрамерных молекул. Давление пара трехокиси селена [17]:

t , °C	120	140	160	180
p , мм рт. ст.	4,7	9,8	24,0	34,4

При нагревании до 240° разлагается по экзотермической реакции с образованием промежуточного окисла Se_2O_5 , который при 260° разлагается до SeO_2 . Расплавляется на воздухе, в воде растворяется (образуется селеновая кислота) с шипением и большим выделением тепла. Сильный окислитель: серу окисляет до SO_2 , соляную кислоту и хлориды металлов — до элементарного хлора. Бурно реагирует с многими органическими веществами.

Трехокись теллура (теллуrowый ангидрид). Аморфная α - TeO_3 — желто-оранжевый порошок (пл. 5,06 г/см³). Получается дегидратацией H_2TeO_4 при 300—350°. Не растворяется в воде, но при длительном воздействии горячей воды постепенно гидратируется, образуя ортотеллуrowую кислоту H_6TeO_6 . Разбавленные

растворы минеральных кислот и щелочей на нее не действуют. В концентрированных растворах щелочей растворяется при нагревании, образуя теллулаты.

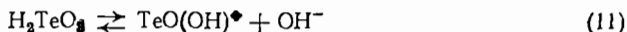
При длительной выдержке выше 310° превращается в ромбоэдрическую желто-коричневую или серую β - TeO_3 [19] (пл. $6,25 \text{ г/см}^3$), которая гораздо менее активна. Ни вода, ни концентрированные растворы кислот и щелочей почти не действуют на нее даже при нагревании, но в концентрированных растворах сульфидов щелочных металлов она растворяется. Сплавление со щелочами переводит ее в теллулаты. Кипящая концентрированная соляная кислота восстанавливает TeO_3 . Выше 400° диссоциирует, образуя промежуточный светло-желтый окисел Te_2O_5 , а затем TeO_2 .

Селенистая кислота H_2SeO_3 кристаллизуется из растворов SeO_2 в виде бесцветных ромбических кристаллов (пл. $3,004 \text{ г/см}^3$). Хорошо растворяется в воде [1].

$t, ^{\circ}\text{C}$	—10	0	10	20	30	40	60	90
Растворимость, %	42,2	47,4	55,0	62,5	70,2	77,5	79,3	79,4

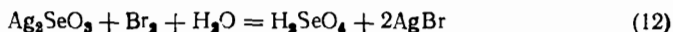
Кристаллы ее расплываются во влажном воздухе и выветриваются в сухом. При нагревании до 72° разлагается по перитектической реакции на SeO_2 и ее насыщенный раствор. Селенистая кислота слабая (слабей, чем сернистая); $K_1=3,5 \cdot 10^{-3}$, $K_2=5 \cdot 10^{-8}$ [1]. В кислых растворах легко окисляется перекисью водорода или перманганатом калия до H_2SeO_4 . Окисление хлором или бромом протекает обратимо. Более характерны для H_2SeO_3 окислительные свойства: восстанавливается сероводородом, двуокисью серы, иодистым водородом до элементарного селена.

Теллуристая кислота H_2TeO_3 выпадает в виде белого аморфного осадка при подкислении растворов теллуридов щелочных металлов, а также при гидролизе тетрагалогенидов теллура. Почти не растворяется в воде (10^{-6} моль/л при 18°). Это очень нестойкое соединение: даже при комнатной температуре идет частичное обезвоживание. Однако под водой сохраняется длительное время без изменения. При нагревании легко обезвоживается до TeO_2 . Слабее сернистой и селенистой кислот: $K_1=3 \cdot 10^{-3}$, $K_2=2 \cdot 10^{-8}$ [7]. Константа диссоциации ее как основания $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ [1]:



Как окислитель теллуристая кислота слабее селенистой: она не восстанавливается под действием HI и FeSO_4 , в то время как эти вещества восстанавливают H_2SeO_3 до Se . Не восстанавливается двуокисью серы в крепких солянокислых и сернокислых растворах, что используется для отделения Se от Te .

Селеновая кислота H_2SeO_4 получается окислением H_2SeO_3 или Se сильными окислителями. Наиболее удобный способ ее получения — действие на суспензию селенита серебра бромной водой:



Из растворов выделяется как в безводном состоянии, так и в виде кристаллогидратов (рис. 24). Безводная кислота легко переохлаждается, особенно в присутствии H_2SeO_3 , что позволяет иметь ее жидкой при комнатной температуре. Моногидрат кислоты кипит при 205° без разложения. При нагревании выше 260° безводная кислота разлагается

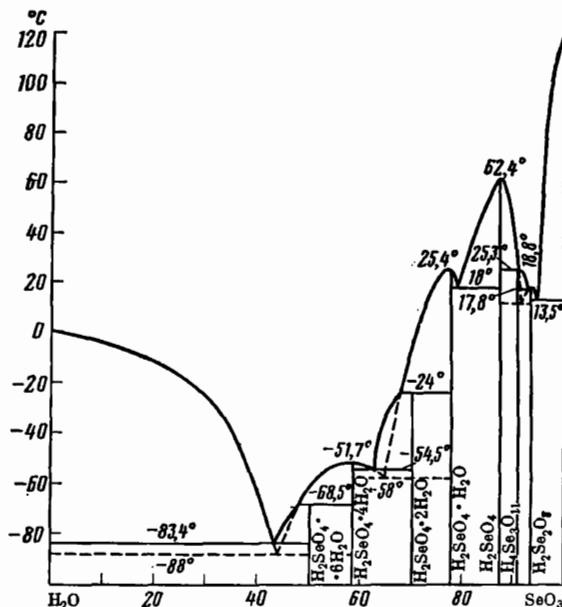
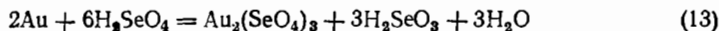


Рис. 24. Система $\text{SeO}_3\text{—H}_2\text{O}$

ся на SeO_2 , O_2 и H_2O . Кристаллизуется в ромбической сингонии (группа SeO_4 имеет тетраэдрическое строение). Очень гигроскопична. Подобно серной кислоте, легко обугливает органические вещества. Она такая же сильная кислота, как и серная. Более сильный окислитель, чем H_2SO_4 . Концентрированная H_2SeO_4 растворяет палладий, серебро, золото:



Смесь H_2SeO_4 и HCl действует подобно царской водке, в частности растворяет платину. Разбавленная кислота восстанавливается весьма медленно. Может быть восстановлена двуокисью серы, соляной, бромистоводородной и иодистоводородной кислотами. Концентрированная H_2SeO_4 на холоду растворяет Se и Te , а при нагревании — также и S , образуя зеленые, красные и голубые растворы соответственно; в них получают селенаты полимерных катионов этих элементов. Известны также полиселеновые кислоты, в частности пироселеновая $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ (рис. 24).

¶ **Теллуrowая кислота.** Известны три разновидности теллуrowой кислоты. Ортотеллуrowая кислота H_6TeO_6 получается окислением Te и TeO_2 сильными окислителями. Это белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в горячей воде и хуже в холодной [1]:

$t, ^\circ C$	0	5	10	18	30	40	60	80	100
Растворимость, % . . .	13,9	17,8	26,2	29,0	33,4	36,4	43,7	51,5	60,8

Ниже 10° из водных растворов кристаллизуется в виде тетрагидрата. В кислотах, кроме азотной, растворима очень плохо. В спирте и других обычных органических растворителях почти не растворяется. На воздухе не изменяется.

Известны три ее кристаллические модификации. Кубическая α -модификация (пл. $3,17 \text{ г/см}^3$) получается кристаллизацией из концентрированной HNO_3 . При нагревании превращается в стабильную при комнатной температуре моноклинную β -модификацию (пл. $3,02 \text{ г/см}^3$), которая получается также кристаллизацией из воды и разбавленных кислот. Тетрагональная модификация (пл. $3,16 \text{ г/см}^3$) получается из кубической выдержкой ее в сухой атмосфере при $\sim 100^\circ$ [20]. Структура ортотеллуrowой кислоты состоит из правильных октаэдров с атомом теллура в центре и гидроксильными группами в вершинах. Это очень слабая кислота. При $25^\circ C$ ее первая константа диссоциации равна $6,8 \cdot 10^{-7}$, вторая $4,1 \cdot 10^{-11}$.

Соляная кислота восстанавливает ортотеллуrowую кислоту до теллуристой, тогда как сернистый газ, гидразин и т. п. сильные восстановители — до элементарного теллура.

При обезвоживании ортотеллуrowой кислоты при $100\text{--}200^\circ$ получается полиметателлуrowая $(H_2TeO_4)_n$ в виде белого аморфного вещества, плохо растворимого в воде. Ее можно получить также длительным нагреванием концентрированной ортотеллуrowой кислоты. Химически эта форма теллуrowой кислоты малоактивна. Выше 300° разлагается на TeO_2 и H_2O .

При нагревании ортотеллуrowой кислоты (или полиметателлуrowой с водой) в запаянной трубке при $\sim 150^\circ$ образуется так называемая аллотеллуrowая кислота в виде бесцветной сиропообразной массы, которая смешивается с водой во всех отношениях; раствор (в отличие от раствора ортотеллуrowой кислоты) имеет отчетливую кислую реакцию. Она хорошо растворима в кислотах (кроме уксусной и хлорной), а также в щелочах. Аллотеллуrowая кислота по степени полимеризации занимает среднее положение между ортотеллуrowой и полиметателлуrowой. По данным различных методов, она имеет от утроенной до удесyтеренной молекулярную массу. При комнатной температуре медленно превращается в ортокислоту, при нагревании на воздухе — в полиметателлуrowую.

Селениты и теллуриды. Средние селениты и теллуриды получают при взаимодействии SeO_2 и TeO_2 или селенистой кислоты со щелочами, окислами, карбонатами. Нерастворимые селениты и теллуриды можно получить, действуя раствором селенита (теллурита) натрия или калия на раствор соли соответствующего металла. Селениты и теллуриды

щелочных металлов хорошо растворяются в воде; соли всех других металлов практически нерастворимы.

При нагревании на воздухе селениты (теллуриды) щелочных и щелочноземельных металлов окисляются до селенатов (теллуратов). При нагревании в инертной атмосфере селениты диссоциируют на окислы. Селениты тяжелых металлов при нагревании не окисляются.

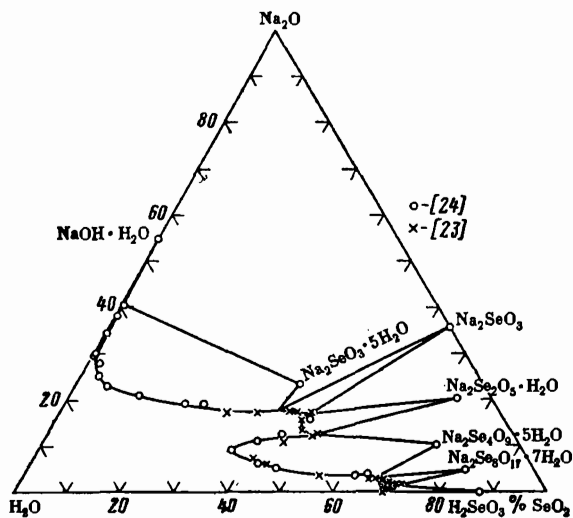


Рис. 25. Система $\text{Na}_2\text{O}—\text{SeO}_2—\text{H}_2\text{O}$ [23, 24]

Теллуриды устойчивы до $\sim 1000^\circ$; многие из них плавятся без разложения. Несмотря на малую растворимость, многие селениты и теллуриды тяжелых металлов образуют кристаллогидраты, например $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuTeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Селениты менее растворимы по сравнению с сульфитами. Селенистая и теллуристая кислоты дают кислые соли типов $\text{Me}^I \text{HSeO}_3$ и $\text{Me}^I \text{H}_2(\text{SeO}_3)_2$. Тригидроселениты обладают сегнетоэлектрическими свойствами. При нагревании кислые гидроселениты обезвоживаются, образуя метадиселениты, содержащие ион $\text{Se}_2\text{O}_5^{2-}$. Метадиселениты щелочных металлов и аммония могут быть выделены из водных растворов при повышенной температуре. В водных растворах они постепенно гидролизуются. Аналогичные соединения получены и у теллура, например $\text{K}_2\text{Te}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Получены соли щелочных металлов и с другими изополикислотами: $\text{K}_2\text{Se}_4\text{O}_9$, $\text{K}_2\text{Te}_6\text{O}_{13}$ и др. (рис. 25 и 26). Основные селениты и теллуриды щелочных металлов не обнаружены.

Для щелочноземельных и тяжелых металлов также могут быть получены разнообразные полиселениты и особенно полителлуриды. Так, из магниевых солей кроме MgTeO_3 получены MgTe_2O_5 , $\text{Mg}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ и $\text{MgTe}_6\text{O}_{13}$ [21]. Полиселениты при нагревании разлагаются, обра-

зуя селениты, а затем оксиселениты. Полителлуриды термически стойки, многие из них, например CaTe_2O_5 и $\text{Ni}_2\text{Te}_3\text{O}_8$, плавятся в инертной атмосфере без разложения. Получены различные основные соли (оксиселениты, оксителлуриды). Так, найдены два incongruently плавящихся оксиселенита свинца: $2\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$ и $4\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$ [22].

Селенит натрия Na_2SeO_3 получается нейтрализацией концентрированной селенистой кислоты едким натром (рис. 25). Упаривая раствор в вакууме при комнатной температуре, можно выделить

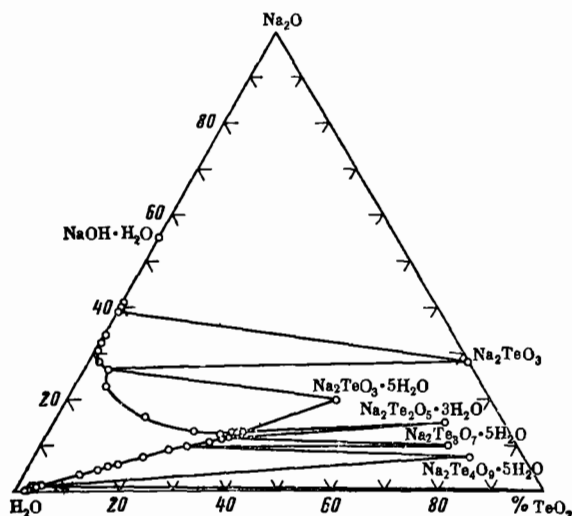


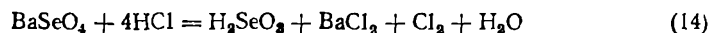
Рис. 26. Система $\text{Na}_2\text{O}—\text{TeO}_2—\text{H}_2\text{O}$ [25]

пентагидрат $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, теряющий воду выше 40° . Селенит натрия хорошо растворим в воде (49,95% при 25°). При нагревании на воздухе окисляется в селенат. В нейтральной атмосфере выше 600° начинает разлагаться, выделяя SeO_2 . Если нагревать быстро, то при 711° плавится практически без разложения.

Теллурит натрия Na_2TeO_3 получают сплавлением TeO_2 с Na_2CO_3 в инертной атмосфере или растворением TeO_2 в растворе NaOH (рис. 26). При испарении раствора в эксикаторе или высаливании спиртом образуются бесцветные кристаллы $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Теллурит натрия хорошо растворим в воде (44,97% при 25°); в отличие от теллурита калия не гигроскопичен. На воздухе постепенно дегидратируется с поглощением CO_2 . При нагревании на воздухе окисляется до теллурата.

Селенаты и теллулаты. Селенаты могут быть получены нейтрализацией селеновой кислоты оксидами, основаниями или карбонатами, окислением селенитов, а также (в случае малорастворимых селенатов) обменными реакциями Na_2SeO_4 с нитратами металлов. Селенаты по

своим свойствам похожи на соответствующие сульфаты. Они в большинстве хорошо кристаллизуются и легко растворимы в воде. Мало-растворимы селенаты щелочноземельных металлов, свинца, а также (в отличие от сульфатов) селенаты серебра и таллия. Селенат бария в отличие от сульфата растворяется при кипячении с соляной кислотой:



Селенаты образуют кристаллогидраты аналогичного сульфатам состава, например $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а также двойные соли — селенатные квасцы, шениты (например, $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и т. д. Кристаллические структуры селенатов, как правило, аналогичны соответствующим сульфатам. Растворимость селенатов в воде, за исключением солей меди, кадмия, таллия и серебра, выше растворимости сульфатов.

Селенаты менее устойчивы, чем сульфаты. Их термическое разложение в отличие от сульфатов происходит с образованием селенитов в твердой фазе. Так могут быть получены, например, чистые селениты щелочноземельных металлов. Получены гидроселенаты щелочных металлов MeHSeO_4 , аналогичные по свойствам гидросульфатам, и более сложные гидроселенаты [26].

Теллулаты сильно отличаются от соответствующих сульфатов и селенатов и не изоморфны с ними. В их структуре присутствуют октаэдрические группы TeO_6 , иногда связанные общими вершинами или ребрами в бесконечные цепи. Теллулаты получают окислением теллуридов, например хлором или кислородом, нейтрализацией теллуровой кислоты щелочью, а нерастворимые — обменными реакциями из водного раствора. Теллулаты щелочных и в меньшей степени щелочноземельных металлов растворимы в воде, тяжелых металлов — практически нерастворимы. Большинство теллуратов — производные ортотеллуровой кислоты. Среди них есть средние соли, например Ag_6TeO_6 , и кислые, например KH_5TeO_6 , $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$, $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{TeO}_6$. Полностью замещенные ортотеллулаты получают, как правило, сухим путем — сплавлением TeO_3 , TeO_2 , Te , теллурита (в окислительной атмосфере) со щелочью, спеканием с окислами, карбонатами, нитратами и т. п.

Соли щелочных металлов при растворении в воде гидролизуются, образуя гидротеллулаты.

Ортотеллулаты тяжелых металлов по отношению к воде устойчивы. Тетрагидроортотеллулаты щелочных металлов, которые раньше принимались за гидраты метателлуратов $\text{Me}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получают нейтрализацией теллуровой кислоты щелочами, карбонатами. У натриевой соли известны две модификации. При нейтрализации кислоты на холоду образуется растворимая модификация, которая может быть выделена из раствора спиртом. Нейтрализация при кипячении приводит к выпадению более стабильной нерастворимой формы. Соль $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ хорошо растворима в воде. При обезвоживании тетрагидроортотеллуратов образуются полимерные метателлулаты, не растворимые в воде, растворах щелочей и разбавленных минеральных кислотах. Получены и другие формы теллуратов. Так, из водных растворов выделены гидротеллулаты калия, в частности KH_3TeO_5 , $\text{K}_5\text{H}_3(\text{Te}_2\text{O}_{10}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Пу-

тем спекания получены соединения более «основные», чем ортотеллураты, например Co_5TeO_8 со структурой шпинели, $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ со структурой перовскита.

Селено- и теллуруполитионаты. В селенотионатах содержатся один или чаще два атома селена, замещающих серу. У теллура получены только пентатионаты ($\text{TeS}_4\text{O}_6^{2-}$). При взаимодействии водных растворов H_2SeO_3 и H_2SO_3 (избыток) образуется селенотритионовая кислота:

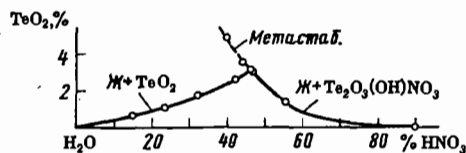
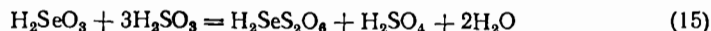


Рис. 27. Система $\text{TeO}_2\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ [28]

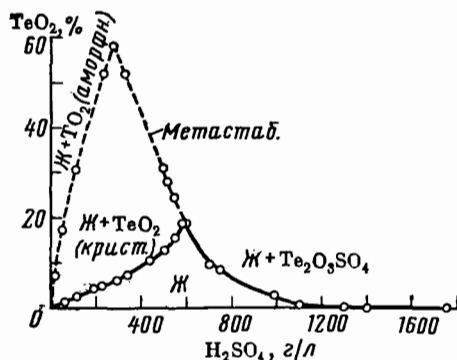


Рис. 28. Система $\text{TeO}_2\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ [29]

При вливании сернистой кислоты в избыток селенистой образуется диселенотетратионовая кислота $\text{H}_2\text{Se}_2\text{S}_2\text{O}_6$. Наряду с ними получается и диселенотритионовая кислота $\text{H}_2\text{Se}_2\text{SO}_6$. Соли этих кислот получают также при окислении смеси селеносульфата и сульфита нодом или перекисью водорода.

Тритионаты устойчивы в холодных разбавленных минеральных кислотах, в водных растворах медленно разлагаются. Твердые соли медленно разлагаются под действием света, выделяя селен. При взаимодействии селенотритионата с H_2SeO_3 в солянокислом растворе образуется смесь селенополитионатов $\text{Se}_n\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, содержащих от 2 до 6 атомов селена. Под действием на селенистую, а также теллуристую кислоты тиосульфата в соляной или

концентрированной уксусной кислоте при охлаждении H_2SeO_3 и H_2TeO_3 превращаются в селено-или теллурупентатионаты, которые могут быть осаждены спиртом. Селенопентатионаты устойчивы в кислых и нейтральных растворах, но разлагаются щелочами [2].

Соли селена и теллура. Можно выделить две группы солей селена и теллура, где они входят в состав катионов. С одной стороны, это основные соли, или окисоли, — производные SeO_2 и TeO_2 , которые (особенно TeO_2), в некоторой мере амфотерны. Они получают действием концентрированных минеральных кислот на двуокиси. Важнейшая из них — основной нитрат $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$ — образует бесцветные блестящие призматические кристаллы. Водой разлагается на

TeO_2 и HNO_3 — очень медленно на холоду и быстро при нагревании. Устойчив в концентрированной HNO_3 (рис. 27) и может быть из нее перекристаллизован. Выше 190° разлагается, образуя TeO_2 .

При действии концентрированной серной кислоты на двуокись TeO_2 образуется оксисульфат $\text{Te}_2\text{O}_3\text{SO}_4$. Он может быть получен также нагреванием смеси ортотеллуровой и серной кислот в запаянной трубке:



Это белые кристаллы (пл. $4,7 \text{ г/см}^3$), гидролизующиеся водой. При нагревании разлагается, начиная с 345° . Для системы $\text{TeO}_2\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (рис. 28) характерно образование метастабильных растворов в области до эвтонической точки, относящихся к оксисульфату и образующейся при его гидролизе более растворимой модификации TeO_2 [29]. У селена из солей подобного типа получены только основной перхлорат $\text{Se}(\text{OH})_3\text{ClO}_4$ и оксисульфат SeOSO_4 [2]. Упомянутые ранее промежуточные окислы селена и теллура также являются оксисолями $\text{SeO}(\text{SeO}_4)$ и $\text{TeO}(\text{TeO}_4)$.

Другая группа — соли с полимерными катионами. Примером их могут служить соединения, образующиеся при растворении селена и теллура в концентрированной серной кислоте на холоду, в олеуме, фторсульфоновой кислоте и т. п. Селен при этом образует зеленые или желтые растворы, в которых присутствуют катионы Se_8^{2+} и Se_4^{2+} соответственно. В растворах теллура (красных и желтых) образуются соответственно катионы Te_4^{2+} и Te_4^{4+} . Из таких растворов выделены, например, соединения $\text{Se}_4(\text{HS}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Se}_4(\text{S}_4\text{O}_{13})$, $\text{Te}_4(\text{SO}_3\text{F})_2$. Получены также соединения, содержащие катион Te_6^{2+} , например $\text{Te}_6(\text{AsF}_6)_2$. Все эти соединения быстро темнеют на воздухе. Под действием воды разлагаются, выделяя элементарный селен (теллур). Катионы Se_4^{2+} представляют собой почти правильные квадраты, катион Se_8^{2+} — гофрированное кольцо. Катион Te_6^{2+} , по-видимому, также имеет кольцевое строение [30].

Галогениды. Основной тип галогенидов селена и теллура — ЭHal_4 ; только со фтором образуются ЭHal_6 . Кроме того, известен ряд низших галогенидов селена и теллура (табл. 20). Галогениды селена напоминают по свойствам соответствующие соединения серы, однако у селена более устойчивы ЭHal_4 , а не $\text{Э}_3\text{Hal}_2$, как у серы. Галогениды теллура имеют более солеобразный характер. Почти все они могут быть получены взаимодействием селена (теллура) с галогеном.

Для твердых тетрагалогенидов селена и теллура характерно солеобразное строение $[\text{ЭHal}_3]\text{Hal}$. Их расплавы проводят ток, что указывает на частично ионный характер. Такие комплексные катионы обнаруживаются как у двойных соединений с серным ангидридом $[\text{ЭHal}_3][\text{SO}_2\text{Hal}]$, с галогенидами других элементов, например $[\text{SeF}_3][\text{NbF}_6]$, $[\text{TeCl}_3][\text{GaCl}_4]$, так и в растворах. С другой стороны, для тетрагалогенидов характерно образование комплексных анионов, которые существуют и в растворах и в соединениях с галогенидами K, Cs, Tl(I).

Некоторые свойства галогенидов селена и теллура

Состав	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Плотность, г/см ³	Цвет
SeF ₆	—34,6	—46,6 (субл.)		Бесцветный
SeF ₄	—9,5	101	2,75	»
TeF ₆	—37,8	—38,6 (субл.)		»
Te ₂ F ₁₀	—33,7	59	2,937	»
TeF ₄	129,6	194 (разл.)		»
SeCl ₄	305	196 (субл.)	2,7	»
Se ₂ Cl ₂	—85	127 (разл.)	2,77	Темно-красный
TeCl ₄	224	381,8	3,01	Желтый
TeCl ₂	208	328	7,05	Коричневый
Te ₂ Cl ₃	238 (инк.)		4,90	Серебристо-серый
TeCl	238 (инк.)			Черный
SeBr ₄	0 (инк.)		4,03	Желтый
Se ₂ Br ₂	123	230	3,604	Красный
TeBr ₄	388	421	4,31	Оранжевый
TeBr ₂	280	340		Коричневый
Te ₂ Br	227 (инк.)		5,61	Черный
TeI ₄	276		5,06	Серый
TeI ₂			5,49	Черный
TeI	179 (инк.)		5,57	»

SeCl₂, SeBr₂, TeCl₂, TeBr₂ — летучие соединения, устойчивые в парах. В конденсированном состоянии получены только дигалогениды теллура, но и они метастабильны. Моногалогениды селена (хлорид и бромид), подобно моногалогенидам серы, димерны и имеют строение, аналогичное H₂O₂. Строение низших нелетучих галогенидов теллура до сих пор не выяснено. Селен и теллур образуют разнообразные оксигалогениды (табл. 21).

Таблица 21

Некоторые свойства оксигалогенидов селена и теллура

Состав	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Плотность, г/см ³	Цвет
SeO ₂ F ₂	—99,5	—8,4		Бесцветный
Se ₂ O ₂ F ₁₀	—62,8	76,3		»
SeOF ₆	—54	—29		»
SeOF ₂	15	126	2,80	»
SeO ₂ F ₆		12,9		»
Te ₂ O ₂ F ₁₄	—27	135	2,25	»
Te ₆ O ₅ F ₂₈		>300	3,1	»
Te ₄ OF ₁₀	—36,6	59,8	2,84	»
SeOCl ₂	10,9	179,6	2,445	Желтоватый
Te ₆ O ₁₁ Cl ₂	580		5,50	Бесцветный
SeOBr ₂	41,6	217	3,38	Желтый
Te ₆ O ₁₁ Br ₂	Разл.		5,84	
SeOBrCl			3,00	Темно-красный

Соединения с фтором [31]. *Гексафториды* могут быть получены взаимодействием сухого фтора с селеном при комнатной температуре и с теллуром при 150°. Это бесцветные ядовитые газы. Их молекулы, как и SF₆, представляют собой правильные октаэдры с атомом халькогена в центре. Гексафториды не взаимодействуют с сухим стеклом. SeF₆ очень слабо растворяется в воде и не разлагается ею, а TeF₆, напротив, растворяется, гидролизуясь до H₆TeO₆. Гидролиз легче протекает в щелочной среде. Для TeF₆ (но не SeF₆) получены комплексные соединения с фторидами металлов, например AgTeF₇, BaTeF₈ [7].

Тетрафторид селена образуется в процессе пропускания разбавленного фтора при 0° над селеном. Получается также действием сильно-го фторирующего агента, например ClF₃, на Se, SeO₂ или по реакции



Это бесцветная жидкость, бурно гидролизующаяся и разъедающая стекло. Используется при получении фторидов других элементов. Хорошо растворяет многие фториды, в результате чего часто образуются комплексные ионы.

Фториды щелочных металлов — TlF, AgF — образуют соединения MeSeF₅. Выделена кислота HSeF₅. С пентафторидами сурьмы, мышьяка, ниобия, трихлоридом бора и т. д. образуются комплексы типа [SeF₃]⁺[SbF₆]⁻ и [SeF₃]⁺[BF₄]⁻, связь в которых, однако, частично ковалентная.

Тетрафторид теллура количественно образуется по реакции



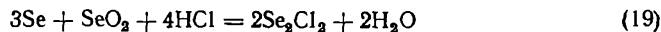
Это чрезвычайно гигроскопичное и легко гидролизующееся кристаллическое вещество. По свойствам он аналогичен SeF₄, но является менее сильным фторирующим агентом.

Известен ряд комплексных пентафторотеллуридов щелочных и других металлов, которые могут быть получены, в частности, добавлением соответствующих фторидов к раствору двуокиси теллура в плавиковой кислоте. Низшие фториды селена и теллура не изучены. Существование дителлурудекафторида Te₂F₁₀, описанного в ряде руководств [12], в последнее время ставится под сомнение [31].

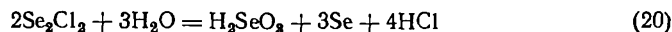
Соединения с хлором. *Тетрахлорид селена* SeCl₄ получается хлорированием селена (реакция начинается при комнатной температуре) в виде бесцветного или светло-желтого очень гигроскопичного вещества. Легко возгоняется. Может быть расплавлен только под давлением; жидкий SeCl₄ темно-красный. Гидролизуются. Практически не растворим в спирте, эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде, слабо растворим в сероуглероде и бензоле. С ацетоном реагирует. В концентрированных солянокислых растворах образует гексахлороселенистую кислоту H₂SeCl₆. Получены ее соли щелочных металлов и аммония Me₂SeCl₆, растворимые в воде и не растворимые в спирте. Легко разлагаются на воздухе, при нагревании диссоциируют. Некоторые органические растворители, такие, как ТБФ, дибутиловый эфир,

экстрагируют селен из концентрированных солянокислых растворов (6—12 н.) [5].

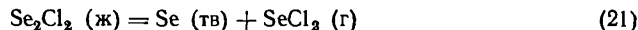
Диселендихлорид Se_2Cl_2 — маслянистая темно-красная жидкость с резким запахом. Может быть получен по реакции, проходящей в среде сероуглерода:



Гидролизуется:



Растворяется в бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде. Спиртом и эфиром разлагается. Растворяет серу, селен, иод, хлорид калия. При нагревании постепенно разлагается. При сравнительно низкой температуре диспропорционирует:



Дихлорид селена SeCl_2 образуется, по-видимому, при термической диссоциации паров SeCl_4 . Однако в конденсированном виде его выделить не удастся.

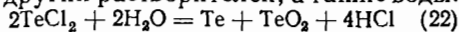
Дихлорокись селена (хлористый селенил) SeOCl_2 получается нагреванием смеси SeCl_4 с SeO_2 или частичным гидролизом SeCl_4 . Это слегка желтоватая жидкость, напоминающая по свойствам хлористый тионил. Дымит во влажном воздухе, легко гидролизуется. Сильный хлорирующий агент. Растворяет серу, селен, бром, иод, смешивается во всех отношениях с CCl_4 , CS_2 , бензолом, хлороформом. С кетонами и эфирами образует селенорганические соединения. Растворяет хлориды многих металлов, что дает возможность использовать его как среду для получения комплексных хлоридов [2].

Тетрахлорид теллура TeCl_4 получается хлорированием теллура при нагревании. Очень гигроскопичен, водой гидролизуется. Расплав его желтый, а пары оранжево-красные. В концентрированной соляной кислоте растворяется, образуя хлоротеллуристую кислоту. Соли этой кислоты со щелочными металлами могут быть получены как из растворов, так и сплавлением безводных хлоридов.

При кислотности соляной кислоты меньше 7 н. в растворах идет гидролиз гексахлоротеллуридных ионов — образуются ионы $[\text{TeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$, $[\text{TeOCl}_4]^{2-}$, $[\text{TeOCl}_3]^-$ и т. д. [32]. Некоторые органические растворители экстрагируют теллур из солянокислых растворов, что используется в аналитической химии, а также в технологии для отделения теллура от других элементов [5]. В частности, трибутилфосфат количественно экстрагирует $\text{Te}(\text{IV})$ из 2—10 н. солянокислого раствора в виде сольвата $[\text{Te} \cdot 3\text{TБФ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_4$.

При взаимодействии TeCl_4 с безводными хлоридами других элементов можно выделить три типа комплексов: 1) гексахлоротеллуриды K, Rb, Cs, Tl (I) (теллур в составе аниона $[\text{TeCl}_6]^{2-}$); 2) пентахлоротеллуриды, например CsTeCl_5 (теллур в составе аниона $[\text{TeCl}_5]^-$); 3) соединения с хлоридами Al, Fe, (III), Zr и др., например $[\text{TeCl}_3] [\text{GaCl}_4]$ (теллур в составе катиона $[\text{TeCl}_3]^+$).

Низшие хлориды теллура. В системе $\text{Te} - \text{TeCl}_4$ (рис. 29) образуется только один инконгруэнтно плавящийся низший хлорид TeCl (по данным [34], Te_2Cl_3). Но в парах над расплавами этой системы обнаруживается дихлорид TeCl_2 , более летучий по сравнению с TeCl_4 [33]. Дихлорид был синтезирован пропусканием паров CCl_2F_2 над расплавленным теллуром. Он устойчив в чистом состоянии, но диспропорционирует при действии эфира, диоксана и других растворителей, а также воды:



Соединения с бромом. **Тетрабромид селена** SeBr_4 получается действием избытка брома на селен в виде оранжевого мелкокристаллического порошка, заметно разлагающегося уже при комнатной температуре. При нагреве до $\sim 70^\circ$ распадается на Se , Br_2 , монобромид. Легко гидролизуется. С концентрированной HBr образует гексабромселенистую кислоту H_2SeBr_6 . Ее соли (гексабромселениты) щелочных металлов и аммония менее растворимы в сравнении с соответствующими хлоридами. Такие растворители, как ТБФ, экстрагируют селен из бромистоводородных растворов [5].

Диселендибромид Se_2Br_2 — кроваво-красная жидкость с едким запахом. Получается добавлением брома к суспензии селена в сероуглероде. По свойствам напоминает монохлорид. При его диспропорционировании получают пары дибромид SeBr_2 . При конденсации на холодной поверхности дибромид образует желтые игольчатые кристаллы, разлагающиеся на монобромид и бром.

Тетрабромид теллура TeBr_4 может быть получен действием паров брома на теллур. Осаждается концентрированной серной кислотой из растворов TeO_2 в HBr [2]. При нагревании начинает диссоциировать выше 280° . Может быть расплавлен под давлением паров брома. В газовой фазе практически полностью диссоциирован на дибромид и бром.

С HBr образует гексабромотеллуристую кислоту H_2TeBr_6 . Получены гексабромотеллуриты всех щелочных металлов. Из бромистоводородных растворов теллур экстрагируется рядом растворителей.

Соединения с иодом. Система селен — иод имеет эвтектический характер. Однако имеются указания на образование моноиодида селена при взаимодействии монохлорида с KI в CCl_4 -растворе. В системе теллур — иод (рис. 30) образуются TeI_4 и моноиодид теллура. Описан и метастабильный диинид TeI_2 , однако его существование вызывает сомнения.

Тетраиодид теллура TeI_4 может быть получен как сплавлением компонентов, так и действием HI на TeO_2 , TeO_3 , теллуровую кислоту:

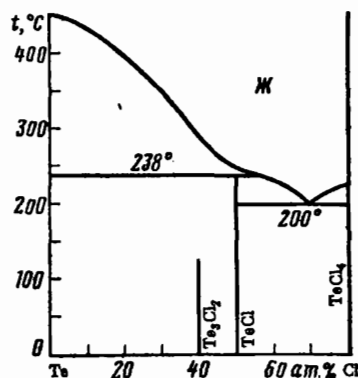
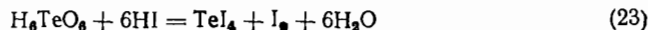


Рис. 29. Система $\text{Te} - \text{TeCl}_4$ [33]

Кроме обычной ромбической его модификации (см. табл. 20), описана тетрагональная, отличающаяся большей плотностью (5,7 г/см³) [2]. Тетраиодид устойчив во влажном воздухе, негигроскопичен. Медленно гидролизуются на холоду и быстро при нагревании. В запаянной трубке плавится без разложения, при нагревании на воздухе разлагается, начиная с 118°, частично образуя TeO₂ [38]. В газовой фазе диссоциирует;

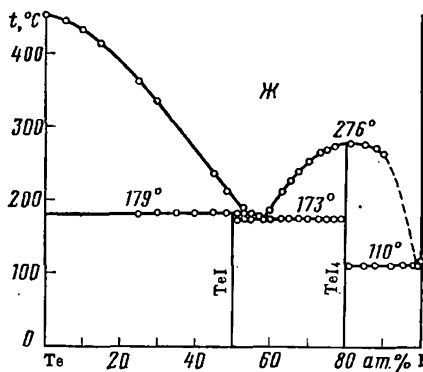
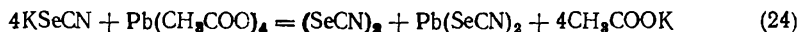


Рис. 30. Система Te — I [37]

низшие иодиды при этом не обнаруживаются [39]. Плохо растворяется в этиловом спирте и ацетоне. Из его растворов в иодистоводородной кислоте выделена комплексная кислота HTeI₅ · 6H₂O. Однако с галогенидами щелочных металлов (начиная с калия) TeI₄ образует гексаиодотеллуриды Me₂TeI₆. Они плавятся конгруэнтно; при нагревании на воздухе разлагаются на MeI, Te, TeO₂ и I₂ [38]. Это малорастворимые соединения, особенно соль цезия. Гидролизуются.

Цианиды и роданиды. Селен растворяется в растворе KCN —

образуется селеноцианат калия KSeCN, который образует белые игольчатые гигроскопичные кристаллы, хорошо растворимые в воде, спирте и ацетоне. При действии на эту соль тетраацетата свинца в ацетонном растворе получают селеноциан и селеноцианат свинца (II):



Селеноциан — желтое кристаллическое вещество, устойчивое в сухой атмосфере, хорошо растворимое в ацетоне, бензоле и сероуглероде. При нагревании сероуглеродных растворов диспропорционирует на летучий дицианид селена Se(CN)₂ и селеноцианат селена Se(SeCN)₂ [2]. Простые и комплексные селеноцианаты получены у большинства металлов [40, 41].

Роданид селена (II) Se(SCN)₂ может быть выделен из солянокислых растворов SeO₂ и NH₄SCN. Это желтое вещество, разлагающееся на свету и под действием влаги.

Теллур с KCN не реагирует. Теллурицианаты металлов не получены. Дицианид теллура в виде бледно-розовых кристаллов образуется при нагревании суспензии тетрабромид теллура и цианида серебра в бензоле:



Аналогичным путем может быть получен и роданид Te (SCN)₂ [2].

Селеноводород и теллуриоводород. Селено- и теллуриоводород чаще всего получают действием кислот на селениды и теллуриды металлов.

Они могут быть получены гидролизом селенида и теллурида алюминия, а также непосредственным взаимодействием элементов при нагревании (выход этой реакции в случае теллура незначителен). Для получения теллуrowодорода рекомендуется проводить электролиз серной кислоты на теллуrowом катоде при охлаждении до 0°. Оба при комнатной температуре бесцветные газы с неприятным запахом. Селеноводород в конденсированном состоянии бесцветен, жидкий теллуrowодород зеленовато-желтый, а кристаллический — лимонно-желтый. Некоторые их свойства:

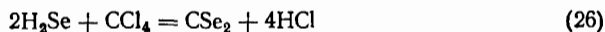
	H ₂ Se	H ₂ Te
Теплота образования ΔH_{298}° , ккал/моль	+7,1	+23,88
Температура кипения, °C	—41,35	—2
Температура плавления, °C	—65,72	—51
Растворимость в воде при 15°, моль/л	0,096	~0,1
Константа диссоциации водного раствора K ₁	1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁸

В сухом воздухе при комнатной температуре селеноводород устойчив, а теллуrowодород медленно разлагается на элементы. Во влажном воздухе окисляются до селена (теллура). При нагревании на воздухе горят, образуя двуокиси или (при недостатке кислорода) Se⁰, Te⁰. В водном растворе в присутствии кислорода постепенно окисляются до Se⁰, Te⁰. Как в газообразном состоянии, так и в растворе — сильные восстановители. В частности, они обесцвечивают растворы брома и иода.

Соединения с прочими неметаллами. Н и т р и д ы. С азотом селен и теллур образуют по одному нитриду Э₄N₄, которые получают действием жидкого аммиака на тетрахлориды или тетрабромиды. Нитрид селена красно-оранжевый, теллура — лимонно-желтый. Оба взрывоопасны. Их молекулы имеют форму деформированного кольца с чередующимися атомами халькогена и азота.

Ф о с ф и д ы. Селен сплавляется с фосфором в любых отношениях — получают стекла; в кристаллическом виде получаем только Se₃P₄. Он образует желтые или красно-оранжевые ромбические игольчатые кристаллы, пл. 1,31, т. пл. 242°. В присутствии влаги разлагается, выделяя H₂Se. Растворяется на холоду в сероуглероде, при нагревании — в бензоле, ацетоне, CCl₄ и т. п. Описан фосфид теллура Te₃P₂. Однако, по данным [42], это смесь теллура и аморфного фосфора.

С о е д и н е н и я с у г л е р о д о м. Селеноуглерод CSe₂ получается взаимодействием паров CH₂Cl₂ с Se или селеноводорода с парами CCl₄:



Это золотисто-желтая тяжелая жидкость, пл. 2,65, т. пл. — 43,7°, т. кип. 125°. При комнатной температуре постепенно разлагается, выделяя черный осадок. В воде не растворяется, растворяется в эфире, ацетоне, CS₂, CCl₄. Концентрированная азотная кислота и растворы щелочей разлагают его при кипячении [3].

Если действовать окисью углерода на селен и теллур при нагревании, то образуются газообразные карбонилы SeCO и TeCO. Они получают

также при действии фосгена на некоторые селениды (теллуриды). Это нестойкие вещества, в присутствии влаги, а также на свету разлагаются. При разложении карбонила теллура на нагретой поверхности можно получить плотное теллуговое покрытие.

Соединения с кремнием. Селен с кремнием образует летучий силицид SiSe и нелетучий SiSe_2 . С теллуром образует Si_2Te_3 ,

плавящийся инконгруэнтно при 892° ; SiTe плавится при 895° . Все эти силициды гидролизуются во влажном воздухе.

Соединения с бором. Селенид бора B_2Se_3 может быть синтезирован, если пропускать пары селена в смеси с водородом над бором при $850\text{--}900^\circ$. Это ярко-желтый порошок, чрезвычайно гигроскопичный, легко гидролизующийся до H_2Se ; т. пл. 475° . Имеются указания на существование еще одного менее летучего селенида бора серо-желтого цвета, при гидролизе которого наряду с H_2Se образуется и элементарный селен [43].

Теллурид бора не получен.

Соединения с серой. При взаимодействии халькогенов возникают ковалентные связи, что приводит к замещению атомов одного халькогена в циклических молекулах или цепочках атомами другого. В последние годы синтезирован ряд продуктов замещения в кольцах S_8 , таких, как Se_4S_4 , Se_3S_5 , Se_2S_6 , SeS_7 [44, 45]. В них отсутствуют связи Se—Se . В системе селен — сера соединения отсутствуют

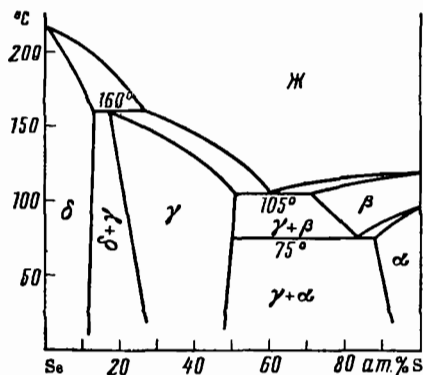


Рис. 31. Система Se — S

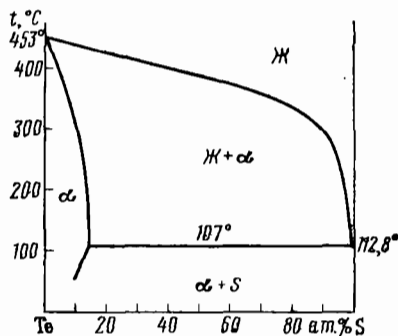


Рис. 32. Система Te — S

(рис. 31). При действии H_2S на раствор H_2SeO_3 выпадает оранжево-красный осадок SeS_2 . Смешивая H_2SeO_3 с раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, получают коричнево-красный моносulfид селена SeS . Однако большинство авторов считают эти продукты смесями двух элементов [1]. В системе теллур — сера (рис. 32) соединений нет. Но ряд sulfидов теллура был получен препаративным путем. Дисульфид TeS_2 получается в виде коричневого осадка при пропускании H_2S через раствор H_2TeO_3 . Он устойчив ниже -20° . При нагревании разлагается на компоненты. Гептасульфид TeS_7 получен нагреванием смеси элементов при 900° с последующей экстракцией CS_2 и перекристаллизацией из

толуола. По-видимому, это продукт замещения атома серы в кольце S_8 [46]. Еще один сульфид Te_7S_{10} синтезирован при высоком давлении. В нем нет связей между Te и S. Он получается совместной кристаллизацией спиралей Te_7 и S_{10} [47].

Известны различные тиосоли селена и теллура. Соединения состава $Na_2\text{Э}S_3$ и $Na_2\text{Э}S_4$ получают сплавлением селена или теллура с Na_2S и S. Все они, кроме Na_2TeS_4 , гигроскопичны и хорошо растворимы в воде. Плавятся без разложения. Селеновые тиосоли красновато-коричневые, теллуrowые — желто- или коричнево-зеленые [48]. В [49] описаны сульфоселениды натрия переменного состава от розового до почти черного цвета, быстро разлагающиеся на воздухе. В их растворах, по-видимому, образуются ионы $S\text{Se}^{2-}_2$ и $S\text{Se}^{2-}$.

Соединения селена с теллуrom. Селен и теллур сплавляются в любых отношениях с образованием непрерывных твердых растворов (рис. 33). Кристаллическая решетка растворов построена из смешанных цепочек. В газовой фазе обнаружены молекулы $TeSe$, находящиеся в равновесии с димерными молекулами селена и теллура [50]. Теллур растворяется в растворах селенида и полиселенидов натрия, а селен — в растворах полителлуридов. При этом образуются соединения типов Na_2TeSe , Na_2TeSe_3 [51].

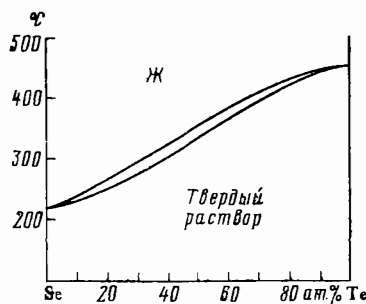


Рис. 33. Система Se — Te

Селениды и теллуриды металлов. Соединения селена и теллура со всеми металлами могут быть получены как синтезом из элементов, так и косвенными методами — действием селеноводорода (теллуrowодорода) на металлы, окислы, безводные соли или водные растворы солей, обменными реакциями в растворах, восстановлением селенитов (теллуридов) металлов водородом или окисью углерода, взаимодействием сульфидов с селенистой кислотой и SeO_2 (TeO_2), электрохимическими методами. Получение, физические и химические свойства селенидов и теллуридов детально разобраны в [3, 4, 6].

При переходе от сульфидов к теллуридам понижается температура плавления соединений и понижается их химическая стойкость. Селениды и теллуриды, как правило, обладают полупроводниковыми свойствами. Некоторые теллуриды по проводимости приближаются к металлам. Для селенидов и особенно теллуридов характерно образование более или менее узких областей однородности, причем часто бертоллидного характера.

В воде растворимы только селениды и теллуриды щелочных и щелочноземельных металлов. Соли щелочных металлов $Me_2\text{Э}$ (кристаллизуются по типу флюорита) — бесцветные гигроскопические вещества. Во влажном воздухе они постепенно разлагаются, выделяя селен (теллур).

Из растворов кристаллизуются с большим числом молекул воды. Так, селенид натрия образует кристаллогидраты с 4, 5, 9, 10 и 16 молекулами H_2O . В растворе они гидролизуются:



При кипячении растворов улетучивается H_2Se (H_2Te). При стоянии вследствие окисления растворы селенидов окрашиваются в коричневый, теллуридов — в темно-красный цвет.

Для щелочных металлов, кроме лития, характерно образование полиселенидов и полителлуридов $Me_2\mathcal{E}_x$ (x достигает 5 и 6).

Медь образует с селеном и теллуром конгруэнтно-плавящиеся соединения $Cu_2\mathcal{E}$ и разлагающиеся при сравнительно низкой температуре монохалькогениды $Cu\mathcal{E}$, а также диселенид $CuSe_2$. Серебро дает соединения $Ag_2\mathcal{E}$ и промежуточный теллурид Ag_3Te_2 . У золота найдены селениды $AuSe$, Au_2Se_3 , $AuSe_2$ (неустойчивый) и теллуриды $AuTe_2$, Au_2Te_3 . Кроме того, известны двойные теллуриды золота с серебром, например Ag_3AuTe_2 . Для платиновых металлов характерно образование $Me\mathcal{E}_2$ наряду с соединениями другого состава, например Pd_4Se , $PtTe$, Ir_2Se_3 . Селениды и теллуриды всех этих металлов химически очень стойки. Соединения меди разлагаются концентрированной азотной кислотой при нагревании, а соединения серебра, золота и платиновых металлов — при нагревании с царской водкой.

В последние годы большое практическое значение благодаря своим полупроводниковым свойствам приобрели селениды и теллуриды элементов подгруппы цинка ($A^{IV}B^{VI}$), подгруппы германия ($A^{IV}B^{VI}$) и подгруппы мышьяка ($A_2^V B_3^{VI}$) [52]. Все они химически стойки. Чтобы их растворить, приходится прибегать к действию концентрированных минеральных кислот при нагревании (к HCl рекомендуется добавлять пергидроль) или даже царской водки. Халькогениды Ge , Sn , As , Sb растворяются также горячими растворами щелочей.

Комплексные соединения. Некоторые комплексные соединения селена и теллура (галогенидные и др.) описаны ранее. Среди комплексных соединений сильнее всего проявляется различие в химических свойствах селена и теллура. Наибольшее практическое значение имеют комплексы с серу- и азотсодержащими лигандами [5, 53].

При действии аммиака под давлением на тетрахлориды селена и теллура были получены аммиакаты с 2, 4 и 6 молекулами NH_3 . Подобные соединения синтезированы с этилендиамином $SeCl_4 \cdot 2En$, пиридином $TeCl_4 \cdot 2Py$, анилином $TeBr_4 \cdot 2(C_6H_5NH_2)$ и т. п. Все эти соединения хорошо кристаллизуются, устойчивы на воздухе, но разлагаются водой. Серия аминокпроизводных была получена у монобромидов селена, например $Se_2Br_2 \cdot 2C_6H_5NH_2$.

Селенистая кислота в солянокислом растворе реагирует с некоторыми *о*-диаминами, например с *о*-фенилендиамидом и 3,3-диаминобензидином, образуя окрашенные соединения, плохо растворимые в кислой и щелочной средах, но экстрагирующиеся органическими растворителями, в частности толуолом. Эти реакции используются для экстракционно-спектрофотометрического определения селена. Теллур с *о*-диаминами не реагирует.

Тетрагалогениды теллура в спиртовых растворах реагируют с тиомочевинной, образуя как продукты присоединения, например $\text{TeCl}_4 \cdot 2(\text{SCN}_2\text{H}_4)$, так и тиомочевинные гексагалогенотеллуриды, например $(\text{SCN}_2\text{H}_5)_2\text{TeI}_6$, и более сложные комплексы, например $(\text{SCN}_2\text{H}_5)_2\text{TeBr}_6 \cdot 2(\text{SCN}_2\text{H}_5\text{Br})$. В кислых водных растворах тиомочевина восстанавливает Te(IV) до Te(II) — образуются желтые малорастворимые соединения, например $\text{Te(Thio)}_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Подобные соединения получены и у производных тиомочевины. Комплексообразование с тиомочевинной стабилизирует неустойчивую степень окисления теллура 2+ и позволяет получить многие соответствующие ей соли. Селен с тиомочевинной комплексов практически не образует.

Селен и теллур образуют с диэтилдитиокарбаматом (DDTC) окрашенные не растворимые в воде соединения типа Te(DDTC)_4 , легко экстрагирующиеся органическими растворителями. Теллуrowый комплекс экстрагируется при pH 4—9, а селеновый в более узком интервале pH (4—6,2), что позволяет их разделять [5].

Тиогликолевая кислота образует с Se(IV) и Te(IV) в солянокислых растворах желтые растворимые комплексы состава 1 : 3 и 1 : 4 соответственно, хорошо экстрагируемые эфиром и другими кислородсодержащими растворителями.

Отметим соединения теллура с некоторыми карбоновыми кислотами. Из растворов галогенидов теллура в лимонной и винной кислотах нитрат серебра выделяет осадки цитрато- или тартратотеллурита, например $\text{Ag}_2\text{TeO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ряд соединений теллура с карбоновыми кислотами и оксикислотами (стеариновой, бензойной, янтарной, салициловой, галловой и т. п.) был получен при взаимодействии кислот с раствором TeCl_4 в бензоле. Все они растворимы в спирте и ацетоне, но не растворимы в эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде.

Теллур и в меньшей мере селен могут занимать центральное место в молекулах вольфрамовых и молибденовых гетерополисоединений [119]. Были синтезированы белая теллурито-молибденовая $\text{H}_8[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и желтая теллурито-вольфрамовая $\text{H}_4[\text{TeW}_{12}\text{O}_{42}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ кислоты, хорошо растворимые в воде. Получены некоторые соли этих кислот, например малорастворимый теллурито-молибдат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{H}_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Более изучены теллуromoлибдаты и теллуrowольфраматы. Соответствующие кислоты образуются при добавлении азотной кислоты к раствору ортотеллуrowой кислоты и вольфрамата (молибдата) натрия. В качестве примеров их солей называем хорошо растворимый в воде теллуromoлибдат аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и труднорастворимый теллуromoлибдат калия. Из селеновых соединений получены селеновольфрамовая и селеномолибденовая кислоты, а также соли селенисто-молибденовой кислоты, например бесцветный, растворимый в воде селенисто-молибдат аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{Se}_2\text{Mo}_5\text{O}_{22}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$.

Селен- и теллуrowорганические соединения. Сейчас известно очень много селенорганических и в несколько меньшей мере теллуrowорганических соединений [2, 7, 54]. Перечислим основные их классы. Простейшие из них алкил- и арилселениды, алкил- и арилтеллуриды, например диэтилселенид $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$, дифенилтеллурид $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}$.

Известны соединения селена типа $RSe-SeR'$ — диалкил- и диарилди-селениды (и даже триселениды), тогда как у теллура — только диарилдителлуриды, например $(C_6H_5)_2Te_2$. Галогеноселениды могут быть производными как $Se(II)$, например фенилселенобромид C_6H_5SeBr , так и $Se(IV)$, например метилселенотрибромид CH_3SeBr_3 , дифенилселенодибромид $(C_6H_5)_2SeBr_2$, триэтилселенохлорид $(C_2H_5)_3SeCl$. Среди теллуругалогенидов известны аналогичные производные только $Te(IV)$.

Аналогами спиртов и меркаптанов являются селенолы и теллулолы, например этанселенол C_2H_5SeH . Аналоги алкоголятов — селенолаты, например фенилселенолат натрия C_6H_5SeNa . Известны селено- и теллуорокетоны, например диметилселенокетон CH_3CSeCH_3 , а также селеноальдегиды $RCHSe$ и селенокарбоновые кислоты $RCOSeH$.

Некоторые классы соединений содержат связанный с селеном и теллуrom кислород. Это селеноксиды и теллуороксиды, например дифенилтеллуороксид $(C_6H_5)_2TeO$, селеноны и теллуроны, например дифенилселенон $(C_6H_5)_2SeO_2$, а также кислоты, например этилселенокислота $C_2H_5SeO_2OH$, этилселениновая C_2H_5SeOOH , селеноновые $RSeOH$, фенилтеллуриновая C_6H_5TeOOH .

Существуют разнообразные как насыщенные, так и ненасыщенные гетероциклические соединения, в состав цикла которых входит селен или теллур.

ТЕХНОЛОГИЯ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

Основные области применения. Большая чувствительность селена к незначительным колебаниям интенсивности света используется в фотоэлементах для сигнальных установок, фототранзисторах для телевидения, в ксерографии — сухом методе репродуцирования, в аппаратах, которые работают по принципу снятия электростатического заряда на освещенных местах барабана, покрытого слоем селена. Много селена идет на выпрямители (правда, в последние годы в этой области селен вытесняется кремнием). В термоэлектрических устройствах применяются теллуриды и частично селениды Bi , Sb , Pb , Sn . В солнечных батареях и детекторах радиации используется теллурид кадмия. Теллуриды свинца, олова, ртути и кадмия служат для изготовления инфракрасных излучателей и детекторов. Селениды щелочноземельных металлов, а также некоторые теллуриды применяются в качестве основы при изготовлении люминофоров. Небольшое количество теллура и селена идет на легирование полупроводников.

Очень важная область применения селена и особенно теллура — металлургия. Присадка теллура и селена улучшает способность малоуглеродистых и некоторых нержавеющих сталей к механической обработке. Теллур резко снижает поглощение азота жидким чугуном и сталью. Теллур измельчает зерно в стали, резко снижает пористость отливок из стали и чугуна. Очень эффективен теллур в качестве добавки в смазке изложниц при отливке изделий из чугуна. Теллуrom легируют медь с целью улучшения ее обрабатываемости (до 0,75 % теллура в меди не

снижает ее электропроводности). Добавка теллура к свинцу увеличивает прочность и коррозионную стойкость свинца. Такой свинец применяется для изготовления оболочек кабелей, облицовки химической аппаратуры и т. п.

Селен уничтожает зеленоватый оттенок в стекле. Он позволяет получать стекла от розового до темно-красного цветов («рубиновое» стекло для сигнальных фонарей). Входит в состав черного стекла. Добавление теллура к стеклам окрашивает их в коричневый цвет. На основе TeO_2 можно получать стекла с высокими показателями преломления. Особый интерес представляют не содержащие окислов (сульфидные и арсенидные) стекла с добавкой селена и теллура, пропускающие инфракрасные лучи в очень широком интервале длин волн. Оба входят в состав некоторых пигментов для керамики, глазурей и эмалей.

В резиновой промышленности применяются в качестве вулканизаторов и ускорителей для улучшения эластичности и повышения стойкости резины. Находят все расширяющееся применение в химической и фармацевтической промышленности для катализаторов окисления органических соединений, гидрирования и дегидрирования, галогенирования и т. п. Увеличивают стойкость смазочных масел против окисления. Входят в состав различных дезинфицирующих веществ, инсектицидов, фунгицидов и гербицидов, некоторых фармацевтических препаратов. Оксидидхлорид селена — хороший растворитель и пластификатор. Селен применяется также для изготовления красителей, а теллур — специальных взрывателей [55].

Мировое производство селена и теллура в капиталистических странах в 1972 г. составляло около 1300 и 200 т соответственно. Основные производители — США и Канада. Кроме того, их производят Швеция, Япония, ФРГ, Англия, Бельгия, Перу, Финляндия и другие страны. Из социалистических стран, помимо СССР, производство селена и теллура имеется в ГДР, Польше, Болгарии и других странах.

За период с 1969 по 1973 г. цена на технический селен на международном рынке резко возросла — от 9,9 до 19,8 долл. за 1 кг, тогда как цена теллура оставалась постоянной — 13,2 долл. за 1 кг. Цена на селен высокой чистоты достигала в 1973 г. 25,4 долл. за 1 кг, на теллур — 22 долл. за 1 кг.

Распространение в природе. Типы месторождений. У селена известно около 50 минералов, у теллура примерно столько же. Селен во много раз более распространен в земной коре ($1,4 \cdot 10^{-5}\%$), чем теллур ($1 \cdot 10^{-7}\%$). В сульфидных месторождениях селен, как правило, входит в кристаллическую решетку сульфидов, тогда как теллур чаще образует собственные минералы.

Минералы селена и теллура представляют собой большей частью селениды и теллуриды тяжелых металлов, как берцелианит Cu_2Se , науманнит Ag_2Se , алтаит PbTe , тетрадимит $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, гессит Ag_2Te . Для теллура в отличие от селена характерно образование соединений с золотом: калаверит AuTe_2 , сильванит AuAgTe_4 и др. Известны самородные селен и теллур. В зоне окисления могут образовываться соответствующие селениты и теллуриды, например халькоменит $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В гипергенных условиях встречаются двуокиси селена и тел-

лура — селенолит и теллури́т. Минералы селена и теллура большей частью встречаются в виде микроскопической вкрапленности.

Селен обычно присутствует в сульфидах — пирите, галените, халькопирите — в концентрациях порядка сотых долей процента; иногда его содержание достигает десятых долей и даже целых процентов. В сфалерите, пирротине и т. п. его не более 0,01%. Теллура в сульфидных минералах, как правило, не более сотых долей процента. Но даже и при такой концентрации изучение образцов под микроскопом часто показывает присутствие включений теллуридов [56]. В магматических горных породах селен и теллур не накапливаются. Но в связанных с магматическими процессами медно-никелевых сульфидных месторождениях они сосредоточиваются в значительном количестве (табл. 22); там селен превалирует над теллу́ром.

Из пневматолитовых образований теллур и в меньшей мере селен накапливаются в вольфрамито-кварцевых и касситерито-сульфидных месторождениях, в которых они всегда присутствуют вместе с висмутом. Эти месторождения могут представлять интерес для извлечения теллура, хотя масштабы их невелики [57].

Наиболее крупные запасы селена и теллура приурочены к гидротермальным сульфидным месторождениям — колчеданным, медно-цинковым, медно-молибденовым и полиметаллическим. В первых двух типах проявляется отчетливая геохимическая связь селена с медью. В большинстве этих месторождений селен преобладает над теллу́ром. В полиметаллических месторождениях это отношение меняется в пользу теллура вплоть до его преобладания.

Повышенные концентрации теллура и в меньшей степени селена характерны почти для всех золоторудных месторождений. Запасы теллура и селена в них значительно меньше, чем в медных и полиметаллических, но содержание теллура, как правило, более высокое. Роль этих месторождений как источников теллура невелика. Для селена характерна геохимическая связь также с ураном. Она проявляется, в частности, в гидротермальных урано-селенидных месторождениях. Очень интересны своеобразные селенидные и кобальт-селенид-теллуридные месторождения. Они невелики по размерам, но высокие концентрации в них селена и теллура делают их перспективными при условии комплексной переработки. Могут представлять интерес для попутного извлечения селена также ртутно-сурьмяные месторождения [57].

В зоне гипергенеза селен и теллур ведут себя по-разному. В отличие от серы, образующей устойчивые сульфаты, селен легко восстанавливается до элементарного селена, вторичных селенидов или селенорганических соединений, которые концентрируются в различных экзогенных месторождениях. Из них практическое значение имеют медистые сланцы, а также урано-ванадиевые месторождения. Теллур в гипергенных условиях малоподвижен и накапливается только в остаточных месторождениях типа «железных шляп», где он сопутствует селену. Последние имеют ограниченное значение из-за их небольшого размера.

Распределение селена и теллура при переработке полезных ископаемых. Источники их получения. При обогащении медных руд большая часть селена и теллура переходит в пиритные концентраты; в медные

Важнейшие генетические типы месторождений селена и теллура
[56, 57]

Генетическая группа	Тип месторождений	Основные минералы-носители селена и теллура
Магматические Вулканогенные Пневматолито-гидротермальные	Сульфидные медно-никелевые Самородносерные Вольфрамито-кварцевые	Пирротин, халькопирит, пентландит Сера Молибденит, висмутин, пирит, халькопирит, теллур самородный, тетрадимит и др.
	Касситерито-сульфидные	Арсенопирит, пирротин, сфалерит, галенит, халькопирит, теллуриды и селениды висмута и свинца
Гидротермальные	Медно-молибденовые Колчеданные Свинцово-цинковые (полиметаллические) Золоторудные	Молибденит, халькопирит, пирит Пирит, халькопирит, галенит Пирит, галенит, халькопирит, сфалерит, алтант, гессит
	Кобальто-селенидно-теллуридные Селенидные	Арсенопирит, пирит, халькопирит, теллуриды золота, теллур самородный, селениды серебра и свинца Селениды висмута, теллуриды золота Селениды меди, никеля, серебра и свинца
Гипергенные	Урано-селенидные	Пирит, селениды меди, висмута, никеля и серебра
	Ртутно-сурьмяные Медистые сланцы	Киноварь, антимонит Пирит, халькопирит, галенит, селениды свинца и железа
	Урано-ванадиевые Селено-фосфатные	Селен самородный, селениты Фосфорит, пирит, самородный селен
	Селеноносные каустобиолиты Месторождения коры выветривания	Органические соединения, пирит, селен самородный Лимонит, ярозит, самородный селен, селениты и теллуриды

концентраты переходит от 10 до 30%, в цинковые — обычно не более 1—2% [58]. При медно-серной пиритной плавке необогащенных руд в шахтных печах 75—80% селена и теллура возгоняются и конденсируются вместе с элементарной серой. Содержание в ней селена достигает 0,04%, теллура 0,015%. При полупиритной плавке улетучиваются 60—65% селена и теллура, в штейн переходит ~25% и ~10% теряется со шлаками.

При обжиге медных концентратов значительная часть селена и теллура переходит в возгоны. Интенсивное выгорание селена начинается

только после удаления основной массы серы. Из-за малого давления пара TeO_2 улетучивание теллура наблюдается лишь выше 1000° . При обжиге в печах кипящего слоя селена улетучивается 85—90 %, теллура 55—60 %. Однако, так как уловленная пыль возвращается, как правило, на обжиг, то с газами уходит только 15—40 % Se и 10—15 % Te. При плавке на штейн, независимо от степени обжига концентратов, в штейн переходит 70—85 % Se и 45—65 % Te, в шлак — от 5 до 15 % Se и от 10 до 20 % Te; остальное возгоняется. При конвертировании штейнов большая часть селена и теллура (65—85 %) попадает в черновую медь, а при ее рафинировании — в анодные шламы, являющиеся в настоящее время основным источником селена и теллура [58]. Суммарный выход селена и теллура в медеэлектролитные шламы из концентратов не превышает 40 % [59].

При флотационном обогащении сульфидных медно-никелевых руд селен распределяется между медным и никелевым концентратами примерно поровну, теллур на 60—65 % переходит в никелевый концентрат. При агломерации никелевых концентратов улетучивается от 5 до 25 % Se и от 20 до 40 % Te. При шахтной плавке агломерата улетучивается до 20 % Se и до 40 % Te, в отвальные шлаки они переходят примерно по 7 %. Улетучивание (до 40 %) наблюдается и при конвертировании медно-никелевого штейна. При флотации файштейна 70—80 % Te переходит в никелевую фракцию, а селен распределяется между сульфидами меди и никеля приблизительно поровну. При обжиге сульфида никеля улетучивается ~25 % Se и 30 % Te, при последующей восстановительной плавке — соответственно 20 и 15 %. Таким образом, в черновой никель попадает 13 % Se и 2 % Te от содержания в исходном концентрате [60]. При рафинировании черного никеля они переходят в шлам вместе с благородными (платиновыми) металлами.

Из свинцово-цинковых руд при их обогащении большая часть селена и теллура попадает в пиритные концентраты. В то же время наибольшая их концентрация наблюдается в свинцовых концентратах. В черновой свинец попадает до 50—70 % Te от содержащегося в концентрате и до 20—30 % Se. В пыли агломерации и шахтной плавки переходит ~30 % Se и ~15 % Te; пыли, особенно пыли агломерации, резко обогащены этими элементами — их концентрация может достигать соответственно 0,25 и 0,15 %. При переработке шлаков фьюмингованием и вельцеванием селен и теллур переходят в возгоны [61].

При рафинировании черного свинца обычным огневым методом до 75 % Se попадает в сухие шликера и с ними возвращается на плавку. Остальное его количество распределяется между серебристой пеной и (в меньшей мере) щелочными плавами [62]. Теллур при огневом рафинировании распределяется между сухими шликерами (до 40 %), серебристой пеной (20 %) и щелочными плавами [63]. При достаточно высоком содержании в черновом свинце (~0,01 %) рационально после обезмеживания извлекать теллур из свинца действием натрия или свинцово-натриевого сплава с небольшим количеством щелочи (0,06 % от массы свинца). Теллур, а вместе с ним и селен переходят в щелочной дросс в виде Na_2Te (Na_2Se). В нем содержится до 30 % Te и до 1 % Se [63].

При электролитическом рафинировании свинца теллур и селен переходят в шламы.

При обжиге цинковых концентратов улетучивается примерно половина селена и теллура, причем значительная часть их проходит через электрофилтры и улавливается только в сернокислотных цехах. При выщелачивании огарка в раствор переходит только небольшая доля селена (теллура) — порядка 10 %. Но оба элемента являются очень вредными примесями — при электролизе снижают выход по току и выход чушкового цинка при переплавке катодного цинка. Поэтому их удаляют из раствора цементацией на цинковой пыли в присутствии активирующих добавок [64], иначе они могут накапливаться в так называемом медно-хлорном кеке, получающемся при очистке электролита от ионов Cl^- [61].

При вельцевании отвальных кеков селен и теллур переходят в возгоны, а при их выщелачивании остаются в свинцовом кеке [61]. Селена и теллура в отходах и полупродуктах цинкового производства немного, так что последние практически не используются. Пыли агломерации и плавки свинцовых концентратов, а также продукты рафинирования свинца — источники получения теллура (хотя и второстепенные).

Полученные при обогащении медных и свинцово-цинковых руд пиритные концентраты, как и колчеданные руды (пиритные и марказитные), обжигаются с целью получения SO_2 для сернокислотного и целлюлозно-бумажного производства. Для этого же иногда сжигают серу — природную или полученную, например, при медно-серной пиритной плавке. Степень улетучивания селена при обжиге колеблется в широких пределах (40—80 %). Теллур улетучивается в меньшей мере — на 35—50 %.

При очистке двуокиси серы селен и теллур выделяются (из-за восстановления SO_2 преимущественно в элементарном виде) в основном в мокрых электрофилтрах и в отстойниках промывных башен. Содержание селена в сернокислотных шламах колеблется в очень широких пределах — от 2 до 50 % и даже выше. Шламы сернокислотного и целлюлозно-бумажного производства — один из основных источников селена (теллур в них содержится в подчиненном количестве).

Кроме указанных источников, описано извлечение теллура из некоторых типов золотых и висмутовых руд, отходов кадмиевого производства и т. п., а также селена из металлургической серы и др. Существенного значения эти виды сырья для производства селена и теллура не имеют.

Способы вскрытия материалов и перевода селена и теллура в раствор. Только в редких случаях можно извлечь Se (но не Te) прямыми методами. Предложен метод выплавления селена из сернокислотных шламов или из продуктов их флотационного обогащения (с 30—40 % Se) под слоем высококипящей жидкости (или в автоклаве). В качестве такой жидкости можно брать концентрированную H_2SO_4 . К сожалению, часть селена, а также почти весь теллур при этом переходят в кислоту, которую поэтому приходится перерабатывать особо.

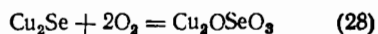
Испытывался также способ прямой возгонки Se из сернокислотных шламов при атмосферном давлении или в вакууме. Однако при этом

значительная часть Se остается невозогнанной из-за спекания шлама и образования на его поверхности твердой корки. Применения в промышленности такие методы пока не нашли.

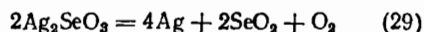
Предложено очень много методов химической переработки селен- и теллурсодержащих материалов.

О к с и л и т е л ь н ы й о б ж и г. Элементарные Se и Te начинают окисляться при сравнительно низкой температуре — около 200°.

Но из-за высокого давления пара селена скорость окисления может оказаться меньше скорости испарения, и тогда часть Se^0 перейдет в газовую фазу. Окисление селенида меди (I) начинается при ~400°. До 500° преимущественно образуется окисселенит меди (II):



Вместе с тем получается и двуокись селена. Выше 500° окисселенит разлагается на окислы. Окисление селенида серебра идет через образование селенита, который, начиная с 550°, разлагается:



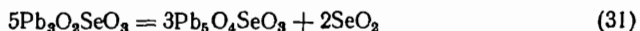
Давление диссоциации селенитов меди (II), серебра и окисселенита меди (II) приведено на рис. 34.

Рис. 34. Давление диссоциации селенитов меди и серебра и окисселенита меди [65]

Селенид свинца (II) окисляется сначала (до ~500°) в селенит, который далее до 750° разлагается, образуя окисселенит:

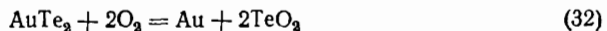


Выше 750° образуется основной селенит другого состава:



Полностью $Pb_3O_4SeO_3$ разлагается выше 900°.

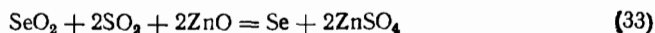
Теллуриды меди и серебра, аналогично селенидам, при окислительном обжиге образуют теллуриды $CuTeO_3$, Ag_2TeO_3 и оксителлурид Cu_2OTeO_3 , которые в отличие от селенитов являются термически стойкими соединениями. Теллурид золота окисляется, по-видимому, по реакции



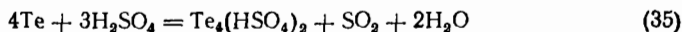
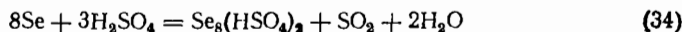
Многие селениты и теллуриды легкоплавки. Так, селенит серебра плавится при 530°, теллурид серебра — при 450°. Это может привести к спеканию обжигаемого материала. Обычно обжиг ведут при сравни-

тельно высокой температуре с тем, чтобы возогнать селен и отделить его от теллура, практически полностью остающегося в огарке. Но на некоторых заводах предпочитают низкотемпературный обжиг (350—380°). В этом случае селен и теллур из огарка переводят в раствор, например, щелочью [66].

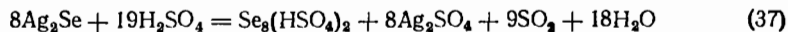
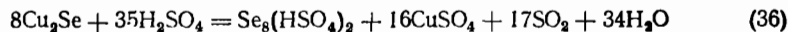
При высокотемпературном обжиге (~600°) очень важно полностью уловить возгон SeO_2 и Se. По-видимому, для этой цели лучше всего подходит поглощение разбавленными кислотами (~5% H_2SO_4) или содовыми растворами в скрубберах и мокрых электрофильтрах. При улавливании содовыми растворами образуются селенит (теллурит) натрия, сернокислотными — большая часть селена и теллура переходит в шлам (в элементарном состоянии). Было предложено поглощать возгоны горячей (500—600°) гранулированной содой [1]. Однако в промышленности способ не нашел применения, в частности, из-за большого выделения тепла при поглощении SeO_2 (что приводит к спеканию содового слоя) и из-за плохого поглощения паров Se^0 [67]. Предложен также способ поглощения двуокиси селена окисью цинка с образованием селенита цинка [65]. Но применения он пока тоже не нашел. Одним из осложняющих обстоятельств в этом процессе является значительное восстановление селена [68] по реакции



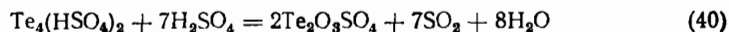
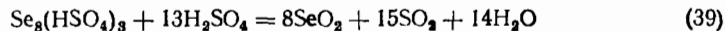
Сульфатизация. Se^0 и Te^0 реагируют с H_2SO_4 до 100°, образуя соли полимерных катионов:



Селениды и теллуриды меди и серебра и теллурид золота начинают реагировать с H_2SO_4 при ~170°:

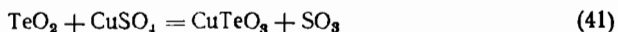


Вторая стадия процесса, начинающаяся выше 200° и интенсивно протекающая при 300°, приводит к образованию SeO_2 и основного сульфата теллура:



Если температуру повысить до ~430°, то начинается термическое разложение основного сульфата.

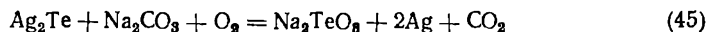
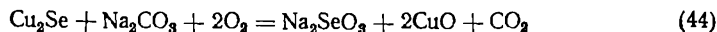
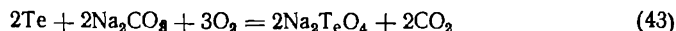
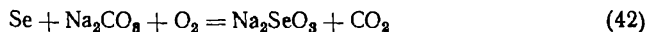
В присутствии сульфата меди (II), образующегося при сульфатизации селенида и теллурида меди (I), одновременно образуется теллурит меди (II):



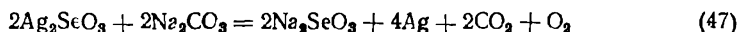
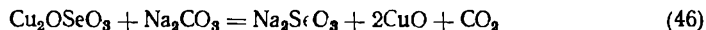
Сульфатизация при 350—400° сопровождается эффективной отгонкой SeO_2 ; TeO_2 до ~600° практически не улетучивается. Концентрированная H_2SO_4 реагирует при нагревании и с другими компонентами перерабатываемых материалов, в частности с металлической медью.

Для успешной сульфатизации необходимо достаточное измельчение перерабатываемого материала, особенно в случае присутствия соединений меди и золота. Это связано с образованием на поверхности частиц сульфата меди и основного сульфата теллура, практически нерастворимых в концентрированной серной кислоте [65].

Спекание с содой. В процессе спекания в присутствии воздуха Se^0 , Te^0 , селениды и теллуриды металлов превращаются в селенит, селенат, теллурит и теллуриды натрия по суммарным реакциям типа:



Промежуточные продукты окисления селенидов и теллуридов меди, серебра, свинца — селениты и теллуриды, которые далее вступают в реакцию с карбонатом натрия, например:



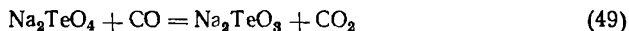
Теллурид меди взаимодействует с содой, образуя двойной теллуриды



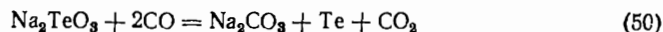
легко окисляющийся до теллуриды $\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{TeO}_6$.

Для перевода элементарных селена и теллура в водорастворимое состояние достаточно вести спекание при 300—350°. Для разложения селенидов и теллуридов тяжелых металлов (в том числе свинца) требуется 500—600°.

Селенит, селенат и теллуриды натрия хорошо растворимы в воде, тогда как теллуриды натрия плохо растворим, и для его перевода в раствор требуется кислотное выщелачивание (~10%-ной H_2SO_4). Двойной теллуриды натрия и меди не растворяются в воде, но легко разлагаются кислотами. Это дает возможность разделить селен и теллур, для чего нужно вести обжиг при высокой температуре (но не выше 600°, иначе теллуриды натрия разложится до теллуриды) и в достаточно окислительной атмосфере. Перевести селен и теллур полностью в водорастворимое состояние удается только при низкотемпературном спекании (ниже ~400°). Было много попыток найти условия получения спеков, содержащих только теллуриды натрия после высокотемпературного спекания, например путем создания в печи восстановительной атмосферы. Однако в этом случае помимо реакции



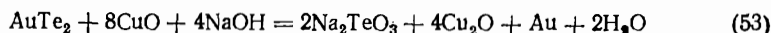
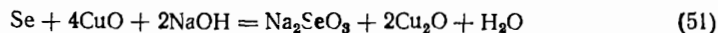
идет реакция



в результате которой в спеках появляется элементарный теллур [65].

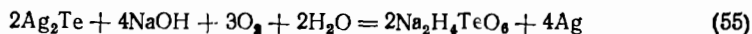
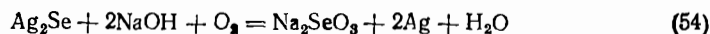
Плавка с содой и селитрой. Иногда вместо спекания сплавляют с содой в присутствии окислителя, чаще всего селитры. При этом, как и при окислительном спекании, селен и теллур переходят в натриевые соли [66].

Автоклавное выщелачивание. Повышение температуры, достигаемое проведением процесса в автоклаве под давлением, способствует реакциям вскрытия щелочными растворами. В качестве окислителей применяют кислород или окись меди. Окись меди окисляет селен и теллур только до Э(IV), причем соединения селена окисляются труднее соединений теллура [65]:



Селен, теллур и теллуриды реагируют с достаточной скоростью до 200—250°; селенид меди окисляется медленнее, а селенид серебра до 250° совсем не реагирует.

Кислород под давлением в щелочных растворах окисляет Se^0 , Te^0 , селениды и теллуриды металлов. Селен превращается в селенит и селенат натрия (соотношение между ними зависит от температуры и давления кислорода), теллур — преимущественно в ортотеллурат:



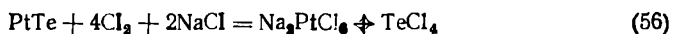
Получить теллурит натрия в растворе можно лишь при небольшом давлении кислорода (~3 атм). Таким образом, автоклавное щелочное выщелачивание позволяет разделить селен и теллур. Либо при выщелачивании селен переходит в раствор, и теллур в виде ортотеллурата натрия остается в осадке, либо (в случае, когда селен присутствует в основном в виде Ag_2Se , как в анодных шлаках) сначала переводится в раствор теллур с использованием в качестве окислителя окиси меди или кислорода при малых давлениях, а затем селен при более высоком давлении кислорода (15—20 атм). Практического применения автоклавная щелочная обработка пока почти не нашла, но ее можно считать весьма перспективной [65].

При выщелачивании водой под давлением кислорода селен и теллур в раствор практически не переходят. В кислых растворах при давлении кислорода до ~20 атм селениды и теллуриды металлов разлагаются, выделяя элементарный селен (теллур). Неполное растворение селена и теллура происходит только при давлении кислорода 40—50 атм и температуре ~200°, но одновременно в раствор переходит часть благородных металлов. Автоклавная обработка в кислой среде представляла бы интерес, если бы удалось найти условия полного перевода в раствор благородных металлов вместе с селеном и теллуром, что дало бы воз-

возможность перерабатывать анодные шламы чисто гидрометаллургическим путем [65].

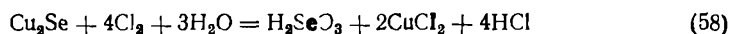
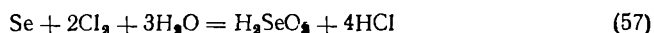
Х л о р и р о в а н и е. Обработка хлором селен- и теллурсодержащих материалов известна в двух вариантах. При обычном, так называемом сухом хлорировании, ведут обработку, нагревая материал. Селенид и теллурид меди начинают реагировать с хлором при $\sim 100^\circ$, но для полного протекания реакции нужно нагревать до $200\text{—}250^\circ$. Хлорирование селенида и теллурида серебра начинается при $\sim 200^\circ$ и заканчивается при 300° . Наиболее устойчивы к действию хлора селениды платины и палладия; для их полного хлорирования необходима температура $400\text{—}500^\circ$, тогда как теллуриды платиновых металлов хлорируются при низкой температуре.

При достаточном избытке хлора селен и теллур хлорируются до тетрахлоридов. Однако в парах тетрахлориды нестойки и диссоциируют, образуя дихлориды. При недостатке хлора возможно образование моноклоридов Se_2Cl_2 и TeCl , но они при нагревании диспропорционируют на тетрахлориды и Se^0 , Te^0 . При еще меньшем количестве хлора селениды и теллуриды металлов выделяют Se^0 , Te^0 . При хлорировании материалов, содержащих селениды и теллуриды платиновых металлов, рекомендуется добавлять NaCl . Тогда образуются комплексные соли:



При хлорировании частично окисленных материалов наряду с хлоридами могут образоваться оксихлориды.

При гидрохлорировании (так называемое мокрое хлорирование) материал перемешивают с водой или соляной кислотой и через пульпу пропускают хлор при комнатной температуре. Действующее начало в этом процессе — хлорноватистая кислота HClO , образующаяся при гидролизе хлора [69]. При гидрохлорировании селен окисляется в основном до селенистой кислоты по суммарным реакциям:



При хлорировании теллура в растворе, по-видимому, образуется гексахлоротеллуровая кислота



в той или иной степени гидролизованная.

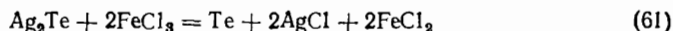
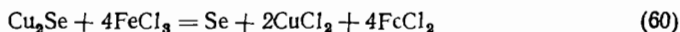
Наряду с соединениями Se(IV) и Te(IV) при гидрохлорировании в растворе могут образоваться также соединения Se(VI) и Te(VI) .

В результате гидрохлорирования в раствор, кроме селена и теллура, переходят медь, золото, платиновые металлы; серебро и свинец остаются в осадке в виде хлоридов. Это делает процесс перспективным для переработки шламов, содержащих платиновые металлы.

П р о ч и е о к и с л и т е л ь н ы е м е т о д ы. Предложен еще ряд методов, в которых селен и теллур окисляются в кислот (обычно сернической) растворе при нагревании до $80\text{—}100^\circ$. Некоторые из этих методов, в частности азотнокислый, перманганатный, хлоратный, пиро-

люзитный, применялись на практике для переработки отдельных видов сырья, в частности илов сернокислотных заводов. Но впоследствии они были оставлены из-за присущих им недостатков. Во-первых, эти окислители (за исключением HNO_3) окисляют селен и теллур не только до Se(IV) , Te(IV) , но и до Se(VI) , Te(VI) , что усложняет последующую переработку растворов, так как необходимы дополнительные операции восстановления селена (теллура) до Э(IV) , требующие значительной затраты времени (кипячение с соляной кислотой, восстановление цинком, сульфатом закиси железа и т. п.). Эти операции связаны с потерями селена за счет улетучивания (в виде хлоридов при применении соляной кислоты и в виде селеноводорода при применении металлов). Во-вторых, указанные окислители должны употребляться в значительном избытке; оставаясь в растворе, они затем препятствуют выделению селена, вызывая увеличение расхода восстановителя и замедляя процесс восстановления. Особенно типичный в этом смысле окислитель — азотная кислота.

Отдельно отметим способы выщелачивания растворами некоторых солей — FeCl_3 , CuCl_2 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; наиболее активен хлорид железа (III). Растворы FeCl_3 окисляют селениды и теллуриды (и сульфиды) металлов:



Как правило, теллуриды разлагаются легче селенидов. В избытке FeCl_3 теллур растворяется, а селен большей частью остается (вместе с серой):



При выщелачивании Ag_2Te и Ag_2Se добавление NH_4Cl или NaCl к раствору увеличивает скорость растворения.

Все рассмотренные до сих пор методы были связаны с окислением селена и теллура. Далее мы разберем методы, которые можно объединить под названием «методы присоединения». Они менее универсальны, так как не пригодны для переработки материалов, содержащих селениды и теллуриды металлов.

Сульфидный метод. Раствор Na_2S растворяет селен и теллур:



(n обычно 4). Сульфид натрия — энергичный растворитель и для окисленных соединений теллура (кислородные соединения селена хорошо растворимы в воде). При этом образуются соединения типа тиотеллуридов $\text{Na}_2\text{TeO}_n\text{S}_{3-n}$:



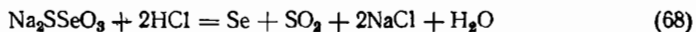
Сульфидные растворы селена легко окисляются на воздухе, выделяя селен в осадок; растворы теллура воздухом не разрушаются. Механизм

реакций, удерживающих теллур в растворе, пока не выяснен. Для выделения теллура в осадок растворы обрабатывают сульфитом натрия:



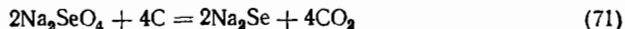
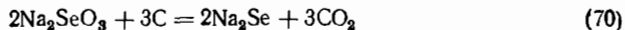
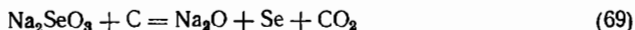
Из-за этого метод иногда называют сульфидно-сульфитным.

Сульфитный способ. Он основан на реакции (10), в результате которой селен переходит в раствор в виде селеносульфата натрия Na_2SSeO_3 . Теллур при этом в раствор не переходит. Выделить селен из раствора можно кислотой:

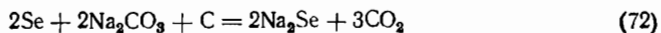


Этот метод применяется в некоторых случаях для извлечения селена из сернокислотных илов (в частности, именно так был получен первый советский селен). В измененном виде он используется в рафинировании селена (см. далее).

Селенидный и теллуридный методы. Они связаны с восстановлением, поэтому пригодны для переработки материалов, где селен и теллур присутствуют либо в элементарном виде, либо в виде кислородных соединений. По термическому варианту метода содовые шлаки и т. п. восстанавливают древесным углем:

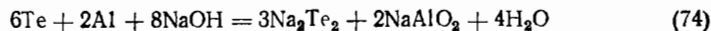
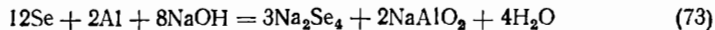


Восстановление селенита углем с получением селена начинается с $\sim 500^\circ$; селенид натрия получается при $600\text{--}620^\circ$ [70]. Для восстановления соединений теллура рекомендуемая температура $730\text{--}750^\circ$. Элементарные селен и теллур восстанавливаются по реакциям типа

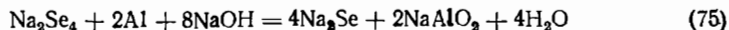


При выщелачивании продуктов восстановления водой в раствор переходят селенид (теллурид) натрия, а также полиселениды Na_2Se_n , полителлуриды Na_2Te_n .

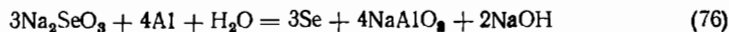
В гидрометаллургическом варианте способа, который менее пригоден для переработки окисленных материалов, восстанавливают порошком алюминия в щелочном растворе:



Выделения водорода почти не наблюдается. Избытком алюминия полиселениды (полителлуриды) могут восстанавливаться до селенида (теллурида):

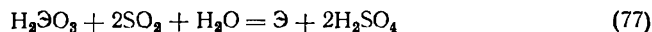


Если в перерабатываемом материале есть Se(IV) , Te(IV) , то их предварительно восстанавливают:



Реакции (73—75) идут при комнатной температуре. Для восстановления селенита (теллури́та) нужна температура 60 — 80°. Se(VI) и Te(VI) в щелочной среде алюминием не восстанавливаются [71]. В полученных после восстановления красно-коричневых растворах селен присутствует в основном в виде Na_2Se_4 , а теллур (в красно-фиолетовых растворах) в виде Na_2Te_2 . При совместном присутствии образуются смешанные соединения Na_2SeTe и Na_2TeSe_3 . В раствор переходят также S, As, Sb, Sn, Hg в виде таких соединений, как Na_2S , NaAsSe_3 , Na_2SnSe_3 и т. п. Частично могут переходить в раствор Cu, Ag, Zn, Au в виде соединений типа NaCuSe_4 [72, 73].

Способы выделения селена и теллура из растворов и получения их в элементарном виде. Восстановление двуокисью серы. Для выделения из кислых растворов чаще всего пользуются методом восстановления двуокисью серы:



Если в растворе есть соединения Se(VI), Te(VI), то они должны быть предварительно восстановлены, например, сульфатом железа (II). Селен полностью восстанавливается даже из сильноокислых растворов (до 60% H_2SO_4), причем скорость восстановления увеличивается с понижением кислотности и повышением температуры. Теллур восстанавливается медленнее селена; из сильноокислых растворов (более 25% HCl) восстановления вообще не происходит. Это дает возможность сначала выделить селен, а затем при меньшей кислотности осадить теллур. Для полного осаждения теллура требуется кислотность порядка 1%.

Вместо SO_2 может использоваться сернистая кислота или NaHSO_3 . В случае H_2SO_3 могут образоваться селенополитионовые кислоты, но при нагревании выше 70° они разлагаются, выделяя селен.

Гидролитическое осаждение. В присутствии солей тяжелых металлов селен может осаждаться с их гидроокисями в виде основных солей. Так, ион SeO_4^{2-} можно количественно осадить с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при pH до 6. Теллур можно гидролитически осадить в виде теллуристой кислоты H_2TeO_3 . Минимум ее растворимости (~0,05 г/л) отвечает pH 3,5—5,5. Гидролитическое осаждение можно применять для выделения как из кислых, так и из щелочных растворов. Но из кислых растворов вместе с теллуrom осаждаются гидроокиси Fe(III) и других металлов. Поэтому такое осаждение применяют только в щелочных растворах. В них может содержаться кремниевая кислота (до 2—5 г/л), которая в значительной мере соосаждается с H_2TeO_3 . Само осаждение теллура из растворов, содержащих много кремниевой кислоты, происходит не полностью (остается до 0,5 г/л теллура). По-видимому, причина этого — пептизация кремниевой кислоты при pH осаждения H_2TeO_3 , что задерживает выпадение мелкодисперсных частиц последней.

Чтобы отделить кремний, приходится прокалывать осадки при 500—600°, после чего растворять TeO_2 в кислоте и осаждать теллур двуокисью серы, что связано с потерями. Поэтому предложено проводить двухступенчатую нейтрализацию растворов. Для кремниевой кислоты минимум растворимости наблюдается при pH ~ 8 (80°, рис. 35). При более

низкой температуре кремниевая кислота коагулирует слишком медленно. Осаждение H_2TeO_3 начинается при $\text{pH} \sim 8$. Исходя из этого рекомендуется нейтрализовать щелочные растворы сначала до $\text{pH} 8,2-8,4$, затем до $\text{pH} 4-5$ для осаждения H_2TeO_3 . Таким путем можно достичь довольно полного разделения [65].

Достаточно чистый теллур из TeO_2 можно получить, восстанавливая угольным порошком при $\sim 850^\circ$. Но высокая потеря из-за улетучивания TeO_2 и ядовитость ее паров ограничивают применение этого метода. Восстановление в вакууме при 0,1 мм рт. ст. уменьшает потерю за счет снижения температуры процесса до $\sim 550^\circ$. Однако аппаратное оформление такого варианта связано с рядом трудностей [74]. Чаще двуокись растворяют в соляной или серной кислоте и восстанавливают двуокисью серы или растворяют в едком натре и проводят электролиз.

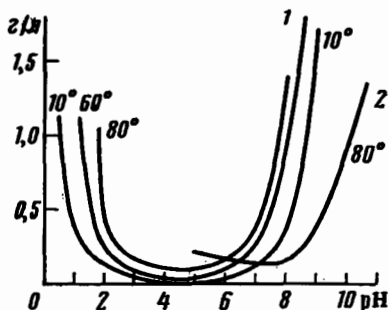
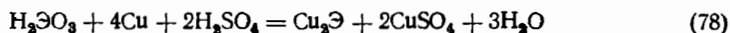


Рис. 35. Растворимость теллуристой кислоты (1) и кремниевой кислоты (2) в зависимости от pH раствора [65].

Осаждение цементацией. Для выделения теллура (и селена) из щелочных растворов иногда пользуются цементацией на цинке или алюминии. В осадок выпадают также и другие элементы, например Pb , Sb , As , Tl . Для полного восстановления теллура требуется четырехкратное количество цинковой пыли. Оптимальные условия цементации — 50—100 г/л NaOH , температура $\sim 80^\circ$, продолжительность 30—60 мин. Полученную губку надо быстро отделить от раствора во избежание растворения теллура щелочью [4].

При цементации цинком из кислых растворов Se и Te переходят в осадок в виде селенидов и теллуридов, присутствующих, например, в губках кадмиевого производства [75]. Железо вытесняет Se^0 из растворов, но очень медленно. Соли меди (0,7—1 кг на 1 кг Se) ускоряют процесс [76].

Иногда применяют выделение селена и теллура из кислых растворов медью [77]. Его тоже называют цементацией, хотя медь — более электроположительный металл. По-видимому, в этом случае протекают реакции, выражаемые суммарным уравнением



Выделение на меди целесообразно применять для извлечения из сбросных растворов.

Электролитическое восстановление. Как технологический процесс, электролиз применяется только для выделения теллура из щелочных растворов (с электродами из нержавеющей стали). Оптимальный состав раствора: 100 г/л теллура в форме Na_2TeO_3 и 160 г/л NaOH ; плотность тока 0,15—0,2 А/см². Теллур на катоде

выделяется в виде порошка, поэтому катоды помещают в матерчатые мешки [4]. Для электролиза кислых растворов рекомендуется электролит с концентрацией 3 н. HCl и 1,5 М TeCl₄. Электроды могут быть изготовлены из титана. Электролиз ведут с малой плотностью тока: 8—10 мА/см² [78].

В ы д е л е н и е э к с т р а к ц и е й. Селен и теллур экстрагируются многими органическими растворителями, в частности фосфорсодержащими (например, ТБФ) и аминными (например, триоктиламином). ТБФ (в керосиновом растворе) полностью экстрагирует теллур из 4—10 н. солянокислых растворов [5]. Триоктиламин (бензольный раствор) лучше всего экстрагирует теллур в виде комплекса [TOAH]TeCl₆* из ~6 н. солянокислых растворов. Так как экстракция селена лучше идет из сильнокислых растворов (но даже при кислотности 12 н. HCl его коэффициент распределения всего 1,25), для разделения Se и Te рекомендуется экстракция из 4,5 н. солянокислых растворов. Коэффициент разделения в этом случае ~500 [79].

Для выделения селена рекомендуется экстракция керосиновым раствором три-(2-этилгексил)-амина из концентрированных солянокислых растворов (10 н. HCl) [80]. Хорошие результаты дает экстракция из смешанных соляно-сернокислых растворов. Теллур из таких растворов экстрагируется в виде комплекса [TOAH]TeCl₅. Рекомендуется экстракция из раствора 2 н. HCl и 4,5 н. H₂SO₄; коэффициент разделения при этом равен 750 [81]. Селен хорошо экстрагируется из растворов 6 н. HCl и 6 н. H₂SO₄ [82]. Теллур (но не селен) экстрагируется из сернокислых растворов (рН 3) керосиновым раствором ди-2-этилгексилфосфорной кислоты [82].

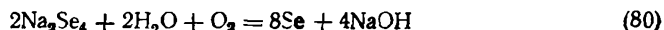
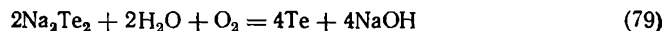
Для реэкстракции теллура и селена используют разбавленные растворы HCl, растворы NH₄Cl, щелочные растворы.

В ы д е л е н и е и о н н ы м о б м е н о м. Селен сорбируется из слабощелочных (содовых) и, лучше, из нейтральных растворов различными среднеосновными анионитами (например, ЭДЭ-10П, АЭ-1) и сильноосновными (например, ВП-1А). Хуже идет сорбция слабоосновными анионитами. Se(VI) сорбируется лучше, чем Se(IV). Теллур извлекается только из нейтральных растворов [83].

Аниониты поглощают селен и теллур и из сернокислых растворов, причем зависимость сорбции от концентрации кислоты имеет сложный характер, определяемый, очевидно, недостаточно изученными формами существования Se и Te в кислых растворах. Максимальная сорбция селена наблюдается при концентрации H₂SO₄ ~50 и ~500 г/л [83].

Для десорбции селена и теллура с анионитов рекомендуются солянокислые растворы (4 н. HCl для Se, 1 н. для Te). Из слабокислой среды теллур сорбируется на катионитах, например на КУ-2 [83].

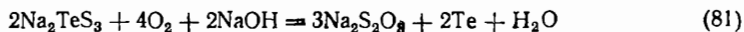
В ы д е л е н и е о к и с л е н и е м (а э р а ц и е й). Из полиселенидных (полителлуридных) растворов Se (Te) выделяют, продувая воздух:



* ТОА — триоктиламин.

Теллур осаждается из растворов раньше селена, но полного их разделения при совместном присутствии в растворе достигнуть не удастся из-за образования смешанных соединений, таких, как Na_2TeSe_3 [84].

Переходящая в селенидные и теллуридные растворы сера, как правило, не осаждается при аэрации:

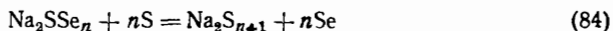
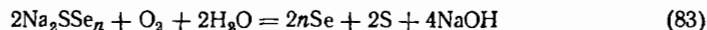


Не осаждается и мышьяк:



Сурьма и ртуть полностью осаждаются из теллуридных растворов, а из селенидных только частично. Из селенидных растворов золото выпадает в осадок в начале процесса, а медь и серебро—в конце. Из теллуридных растворов, наоборот, медь и серебро переходят в первые фракции осадка, а золото — в последние. Примесь цинка из селенидных растворов выделяется в начале процесса осаждения, из теллуридных же осаждается параллельно с теллуром [72, 73].

Аэрация применяется также для выделения селена из растворов после сульфидного выщелачивания (там он находится в виде полисульфоселенидов):



Полисульфид натрия далее может окисляться до тиосульфата.

Таблица 23

Усредненные составы шламов сернокислотных и целлюлозно-бумажных производств, % [1]

Завод	Se	Te	As	Tl	Sb	Pb	SiO ₂	S(общ.)	S _(сульф.)
Воскресенский	3—6	0—0,2	0—0,2	0,004	0,2—0,3	8—10	48—52	2—3	1,5
Константиновский	18—22	1—5	0,5—0,8	—	—	10—12	10—12	2—3	—
Черниковский	10—52	3—14	19—33	0,0045	1,5—3	2—3	1,5	1—1,5	0,14
Сумской	8—42	1—18	5—32	0,001	0,2	4—6	12—15	1—1,5	—
Соликамский целлюлозно-бумажный	6—16	5—10	12—38	0,025	3—5	1,5—5	1—27	15—22	1,2—2,3
Архангельский (то же)	9—21	7—12	11—42	0,02—0,08	—	4—4,5	10—12	15—20	—

Извлечение селена и теллура из шламов сернокислотного и целлюлозно-бумажного производства. Шламы сернокислотного и целлюлозно-бумажного производства — сравнительно простое сырье. Тяжелые металлы в них, за исключением Pb и Fe, присутствуют в небольшом количестве. Однако состав шламов очень непостоянен (табл. 23).

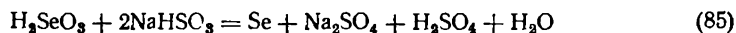
Шламы также содержат (в виде окислов и сульфатов) много Fe и Al, в значительно меньшем количестве Mg, Ca, Sn, Zn, Sb, Bi. При сжигании пиритных концентратов содержание мышьяка в шламе невелико. При сжигании серы получают шламы, содержащие 5—50% As и более.

Небольшое количество шламов делает нерентабельной их переработку на месте. Поэтому желательно обогащать бедные шламы. В некоторых случаях дает хорошие результаты флотация шламов в сернокислой среде (~35% H_2SO_4) с добавлением керосина либо соснового масла и других флотореагентов. Пульпу предварительно нагревают до 90—100°. Таким путем из шлама, содержащего 0,5—4% Se, можно получить концентрат с ~20% Se при достаточно высоком извлечении [3].

По-видимому, представляет интерес предложенный недавно метод обогащения сернокислотных шламов экстракцией расплавленной серой. Для этого требуется температура 120—180°. Шлам можно нагревать с серой в виде водной пульпы под давлением в автоклаве или, лучше, при атмосферном давлении в высококипящей жидкости (серной кислоте концентрации более 70%); серно-селеновый сплав, образующий мелкие частицы, отделяют от шлама обычной флотацией. Таким путем из шлама с ~1% Se получается концентрат, содержащий 15—20% Se; выход селена превышает 90%. Серный концентрат можно далее перерабатывать сульфидным методом (см. ниже) [85].

На рис. 36 приведена схема извлечения селена и теллура из шламов обжига. Шламы с небольшим содержанием мышьяка непосредственно подвергают окислительному обжигу; при повышенном его содержании шламы выщелачивают 5—7%-ным раствором HCl при 75—85°. Мышьяк можно удалить также выщелачиванием содовыми растворами, но при этом теряется часть селена [3]. Для стабильной работы печей поступающие на обжиг материалы усредняют, чтобы иметь шихту с 10—12% Se.

При обжиге (650—850°) S, Se, Te окисляются в двуокиси. Часть летучих компонентов не успевает окислиться и летит в виде паров, где SeO_2 частично может восстанавливаться двуокисью серы до Se^0 . Отходящие газы проходят через серию улавливателей барботажного типа, орошаемых водой. Полученную в них пульпу фильтруют. Осадок (в основном Se^0) после сушки возвращают на повторный обжиг, а фильтрат — раствор H_2SeO_3 — подкисляют соляной кислотой, а затем действуют на него раствором NaHSO_3 :



Температуру в реакторе поддерживают не выше 50°, иначе выпадающий селен слипается в плотную массу. Осадок отфильтровывают и промывают. Фильтрат и промывные воды после нейтрализации поступа-

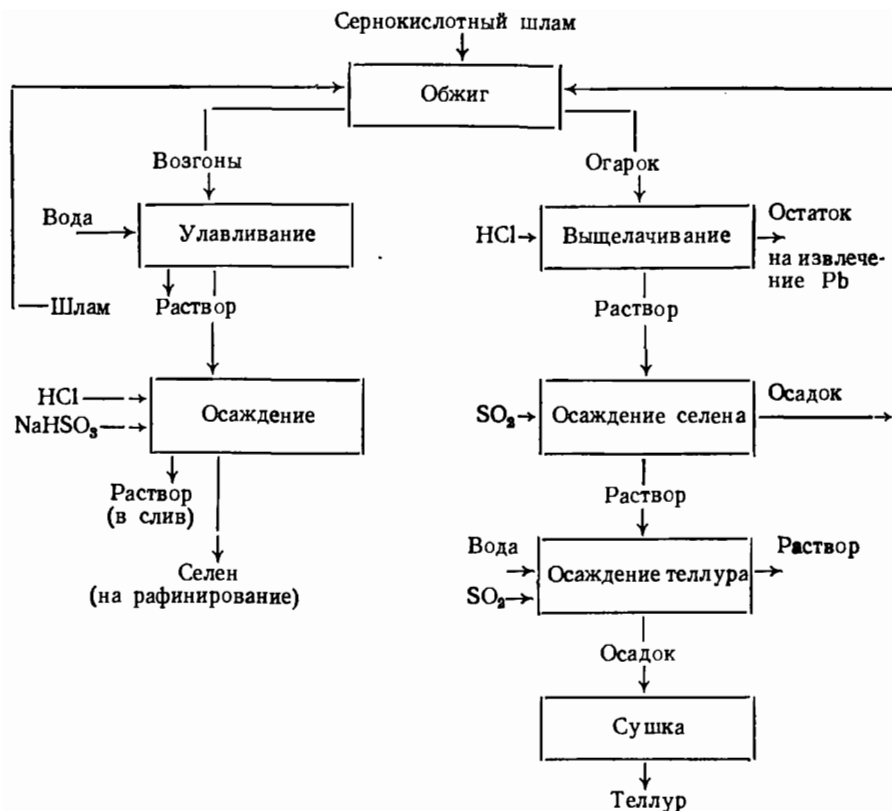


Рис. 36. Схема извлечения селена и теллура из шламов сернокислотного и целлюлозно-бумажного производства методом обжига [1]

ют на дополнительное извлечение селена ионнообменным способом. Из огарка извлекают теллур. Его трижды выщелачивают при 80—85° концентрированной соляной кислотой таким образом, чтобы ее остаточная концентрация была не менее 215—220 г/л. Из сернокислого раствора двуокисью серы осаждают селен, который загрязнен солями свинца. Поэтому его возвращают на обжиг. Далее раствор разбавляют водой так, чтобы в нем было 10—12% HCl, и нагревают острым паром до 80—85°. Затем, пропуская SO₂, осаждают теллур.

На рис. 37 приведена схема переработки шламов спеканием с содой. Соды в шихте ~150% от теоретического по реакциям (42—43). Продолжительность процесса ~2 ч. После охлаждения спек выщелачивают водой. Содовый раствор подкисляют соляной кислотой; выпавшую TeO₂ растворяют и двуокисью серы осаждают Te⁰. Из фильтрата после отделения TeO₂ осаждают Se⁰ [3]. При переработке шлама сульфидным способом (рис. 38) его выщелачивают 12—15%-ным раствором Na₂S. Из раствора, в котором селена содержится 40—60 г/л и 5—10 г/л Te, селен осаждают, продувая воздух. Осадок отфильтровыва-

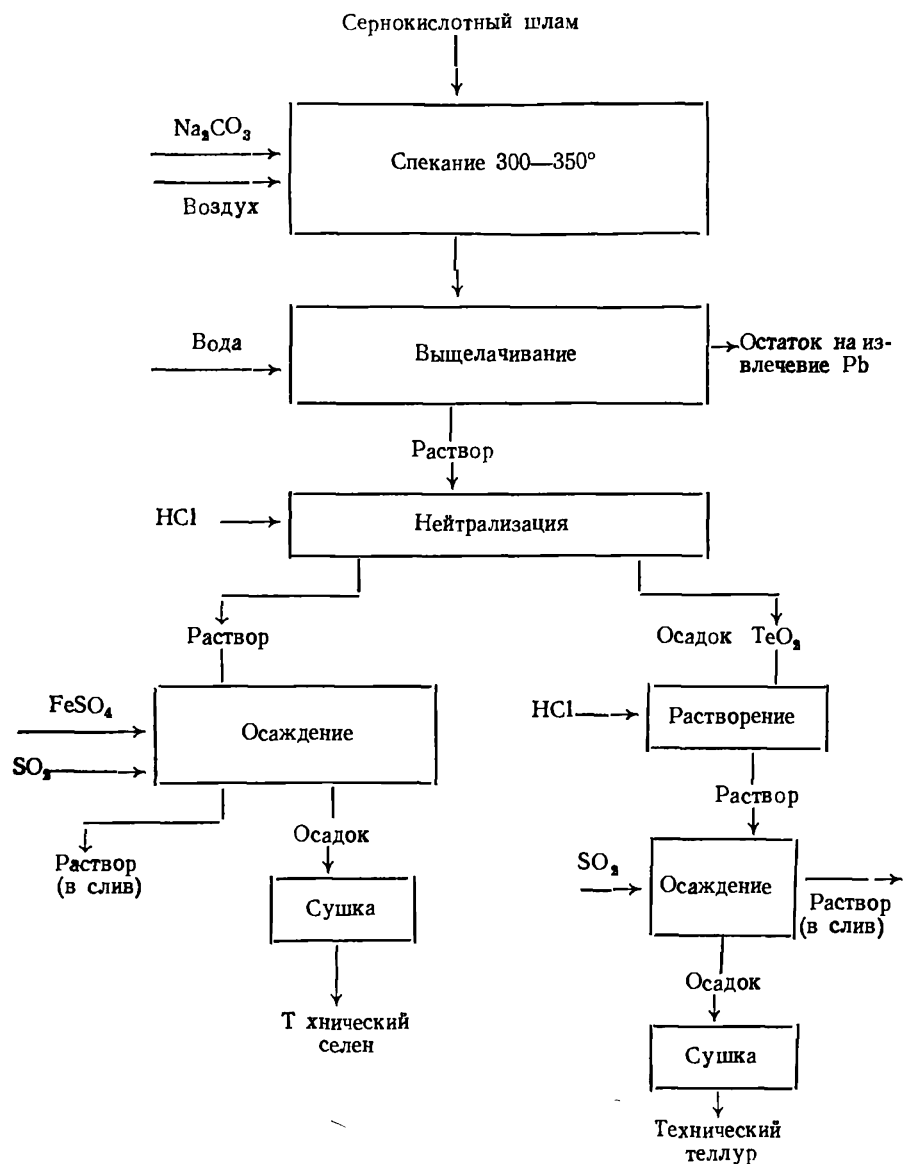


Рис. 37. Схема извлечения селена и теллура из шламов методом спекания с содой [3]

ют и промывают горячей водой. Из фильтрата ссаждают теллур сухим сульфитом натрия. Оставшееся в растворе небольшое количество селена (~ 1 г/л) выделяется при подкислении раствора серной кислотой.

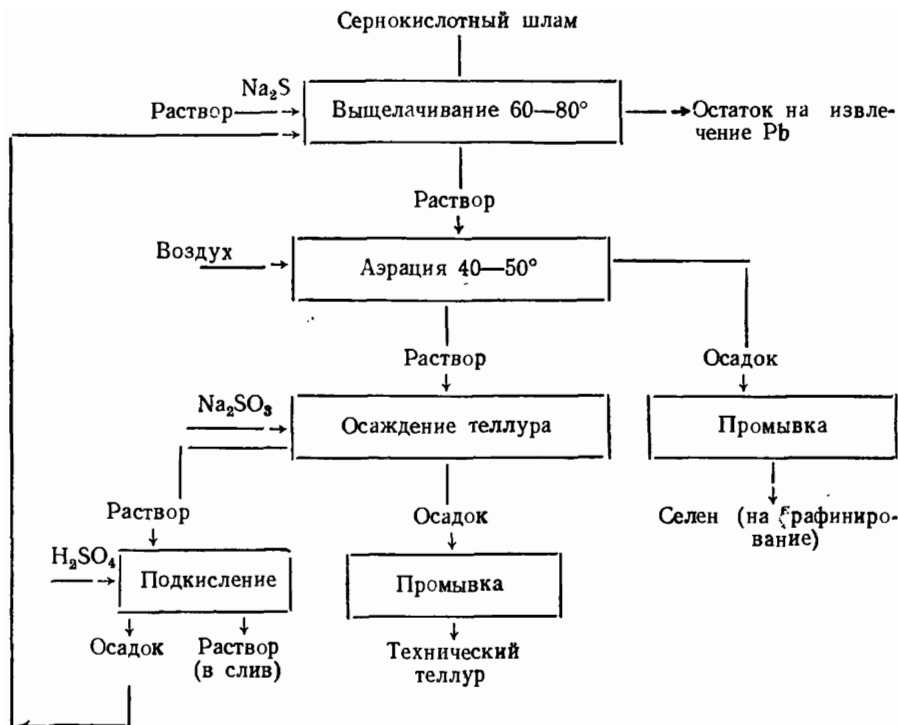


Рис. 38. Схема извлечения селена и теллура из шламов сульфидным методом [1]

На некоторых заводах селен из шламов извлекают сульфитным методом: выщелачивают раствором Na_2SO_3 при 90—100° и разлагают образовавшийся селеносульфат серной кислотой с доведением pH до 4,5 [86].

Ранее для переработки шламов использовались различные окислительные способы, в том числе сернокислотный, перманганатный, пиросульфитный, азотнокислый и т. п. В настоящее время они почти не применяются в промышленности из-за невысокого выхода, низкого качества получаемого селена (90—95%), тяжелых условий работы (выделение ядовитых газов).

Извлечение селена и теллура из медьэлектролитных шламов. Шламы электролитического рафинирования меди, помимо селена и теллура, содержат другие полезные компоненты, в первую очередь золото, серебро, медь (табл. 24). Медь находится в шламах главным образом элементарная, селен и теллур — преимущественно в составе селенидов и теллуридов благородных металлов, селенидов свинца и меди. Кроме того, в них есть сульфат, арсенат и антимонат свинца, окислы и гидраты окислов мышьяка, сурьмы, висмута, олова, кремния и другие соединения.

Извлечение меди, селена и теллура из шламов основано на их окислении с переводом в водорастворимые соединения. Первоначально шламы перерабатывали с целью извлечения только золота и серебра: сплавляли со свинцом и затем продували расплав воздухом. В результате получался так называемый «металл Доре» — сплав золота и серебра с небольшим количеством свинца и других металлов.

Современные методы переработки медеэлектролитных шламов, как правило, тоже заканчиваются получением «металла Доре», но после выделения меди, селена и теллура. При последовательном окислении шламы обезмеживают, обрабатывая $\sim 10\%$ -ным раствором H_2SO_4 и продувая воздухом, а далее обжигают, отгоняя SeO_2 (или выщелачивая щелочным раствором), либо спекают с содой в окислительной атмосфере и затем выщелачивают водой. Иногда проводят обжиг или спекание с содой без предварительного обезмеживания. В этом случае после щелочного выщелачивания окись меди растворяют разбавленной серной кислотой. Но чаще для одновременного окисления меди, селена и теллура используют сульфатизацию концентрированной серной кислотой. Из сульфатизированного продукта селен можно отогнать в виде двуокиси, после чего водным выщелачиванием перевести в раствор медь, а щелочным — теллур (можно также кислым выщелачиванием одновременно перевести в раствор и медь и теллур). Остатки после удаления из шламов основной массы меди, селена и теллура плавят на «металл Доре», добавляя в качестве флюсов соду и селитру. Оставшееся небольшое количество селена и теллура переводят в шлаки.

Существующие варианты технологии переработки анодных шламов различаются в основном последовательностью тех или иных процессов. Обычно не удается полностью сконцентрировать селен и теллур, они распределяются по ряду продуктов.

За рубежом чаще всего применяется сульфатизация. Так, на заводе «Монреаль Ист» в Канаде (рис. 39) шлам сульфатизируют крепкой серной кислотой, сульфатизированный продукт обжигают в конвейерной печи. Двуокись селена (степень возгонки $\sim 90\%$) улавливается в скрубберной системе. Присутствующий в обжиговых газах (за счет действия SO_2) Se^0 улавливается в электрофилтре. Огарок для удаления меди выщелачивают горячей водой. Вместе с медью в раствор переходит часть серебра и до 20% теллура. Их удаляют цементацией медным порошком. Из остатка от водного выщелачивания 10% -ным раствором NaOH извлекают основную массу TeO_2 ($\sim 50\%$), которую затем осаждают подкислением. Остаток после щелочного выщелачивания подсушивают и переплавляют — получается золото-серебряный анодный сплав. При этом получается содовый шлак с $10\text{—}20\%$ Se и $5\text{—}10\%$ Te. Часть селена возгоняется при плавке и улавливается в скрубберах и электрофилтре.

Содовые шлаки выщелачивают водой и подкислением осаждают теллуристую кислоту. Из раствора, где остается еще до 120 г/л Se, а также из скрубберных растворов обжиговых и плавильных печей селен осаждают двуокисью серы. Полученный элементарный селен (если в нем более $1,5\%$ Te) так же, как селен из уловительной системы обжиговых и плавильных печей, далее рафинируют сульфитным методом

Таблица 24

Состав анодных шламов рафинирования меди на различных заводах, % [1, 7, 65]

Заводы	Cu	Ag	Au	Se	Te	As	Sb	Bi	Pb	Ni	Fe	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
Болиден (Швеция)	40	11,3	1,5	21	1	0,8	1,5	0,8	10	0,5	0,04	3,5	0,3		0,05
Моиреаль Ист (Канада)	37,3	18,7	1,3	20,5	3,0	0,6	0,5			0,17	0,6				
Норанда (Канада)	45,8	12,7	2,4	28,4	3,8	0,3	0,3			0,23	0,4				
Порт Кэмбл (Австралия)	13,8	7,6	2,0	3,0	2,6	4,0	8,3	0,02	23,8	0,49	0,35	7,8	9,7	0,71	0,55
Мант Лайл (Австралия)	67,2	1,14	0,21	3,3	сл.	0,7	0,05	0,001	1,0	0,05		9,88	1,4		
Оутокумпу (Финляндия)	11,0	9,6	0,51	4,3	—	0,7	0,04		2,6	45,2	0,6	2,3	2,2		
Раритан (США)	18,1	17,5	0,3	5,3	6,1	5,6	4,7	0,25	3,2	0,27	0,2				
Саганосеки (Япония)	21—30	8—13	0,3—0,4	4—6	1,2—2,5	1—1,5	3—5,5	0,5—0,9	16—24	1—2	0,15—1	5—6	2—3	0,5—1	0,2—0,3
Никко (Япония)	10—22	6—9	0,1—0,2	2—6		0,5—2	1—3	0,2—0,4	19—33	0,4—5					
Шеньяи (КНР)	11,5			1,3	0,14	3,0	10,0			5,0					
Имени В. Пика (ГДР)	18—20	35—40		6—7		1	3—6		3—6	5—10		2			
Балхашский	10,6	12,3	0,07	2,4	0,42	0,9	8,0	0,1	18,3				3,7		
Пышминский	13,5	22,3	1,6	4,2	1,4	2,5	6,8	0,02	11,8	0,7	0,3	7,0	1,0	0,4	
Кыштымский	14,5	19,7	1,8	5,0	1,5	0,4	3,8	0,5	1,7	0,5	1,1	6,5	8,2	1,0	0,75

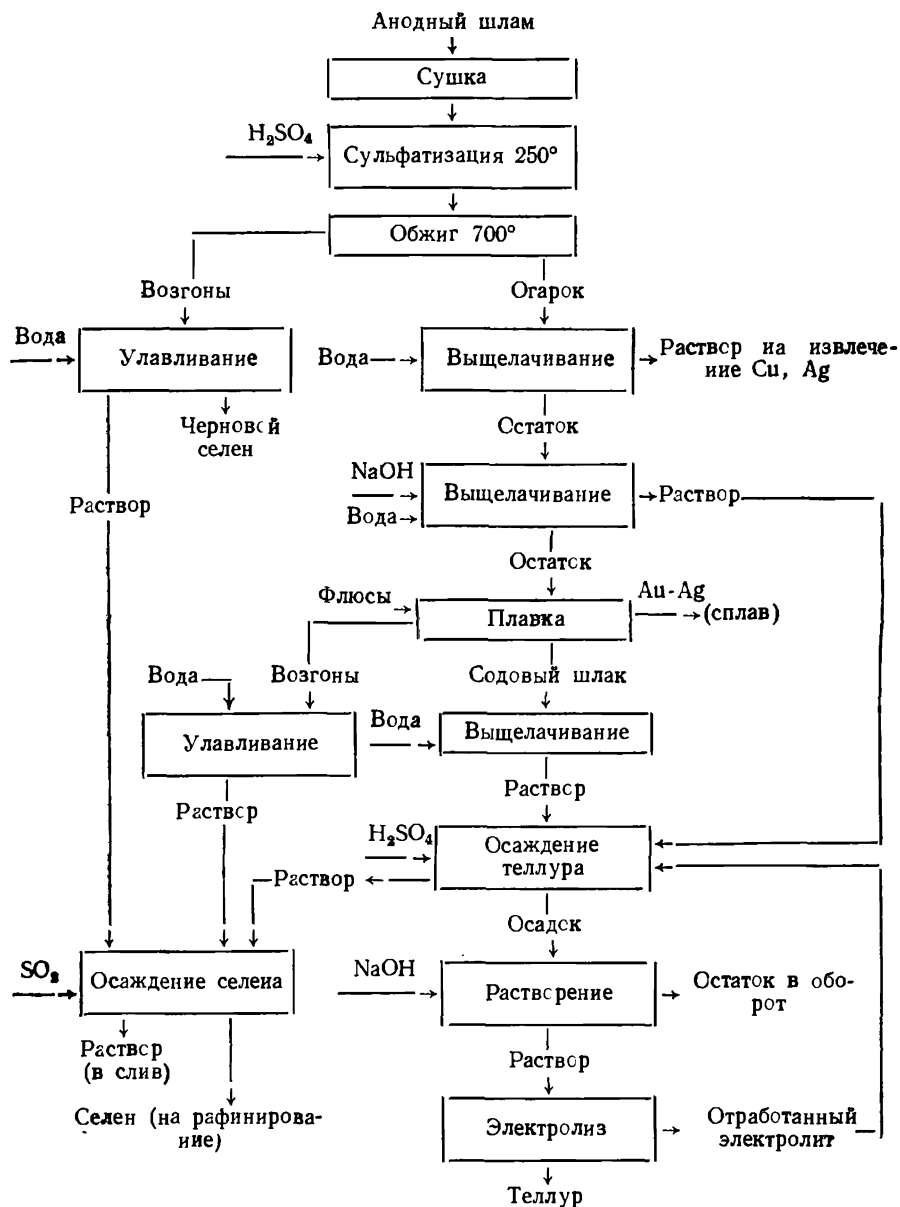
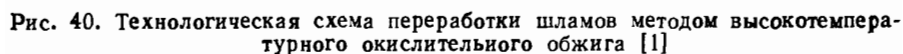


Рис. 39. Схема переработки анодных шламов способом сульфатизации с извлечением селена и теллура на заводе «Монреаль Ист» (Канада) [3]



На рис. 40 приведена типовая схема переработки шламов методом окислительного обжига, применявшаяся на некоторых заводах. При обжиге предварительно обезмеженных шламов в муфельных или подовых печах селен возгонялся на 80—85%. Огарок подвергался восстановительной плавке — получался золото-серебряный сплав; дополнительно возгонялась часть селена, а его остаток и большая часть теллура

переходила в содовый шлак. Из-за низкого извлечения селена эта схема заменена методом сульфатизации или обжига с содой [87]. Однако обжиг в современном аппаратурном оформлении — обжиг гранулированного шлама с просасыванием воздуха, например, в шахтных, трубчатых печах или печах кипящего слоя — дает возможность отогнать ~99% селена. Поэтому обжиг рекомендуется для вновь строящихся предприятий [59].

Примером переработки шламов низкотемпературным обжигом служит схема Мансфельдского комбината им. В. Пика (ГДР). Анодный шлак обжигают в печи кипящего слоя при 420°. При этом селен, содержащийся в шламе в основном в составе Ag_2Se , окисляется до селенита серебра и частично селената. Огарок после измельчения выщелачивают 10%-ным раствором NaOH при 90—100° с воздушным перемешиванием. Остаток от выщелачивания после обезмеживания серной кислотой направляют на выплавку «металла Доре», а раствор нейтрализуют серной кислотой до pH7. При таком pH выделяются кремниевые кислоты и PbSO_4 . Для лучшей коагуляции пульпу нагревают до кипения, после чего фильтруют. Раствор подкисляют соляной кислотой, доводя содержание HCl до 50 г/л. Пропускают SO_2 при 95°. Если после 12-часового осаждения в растворе еще остается селен (в составе селената натрия), его восстанавливают железным купоросом, после чего снова пропускают SO_2 . Выделившийся селен отфильтровывают и обрабатывают сначала соляной кислотой (для удаления примесей металлов), а затем (после промывки водой) 4%-ным раствором NaOH при 60—70° (для удаления мышьяка). Теллур на этом комбинате не извлекается из-за незначительного его содержания в шламе [1].

Типовая схема переработки шламов окислительным спеканием с содой приведена на рис. 41. Гранулированную смесь обезмеженного шлама с содой обжигают в печах кипящего слоя или, лучше, в шахтных печах непрерывного действия [65]. Спек выщелачивают водой, раствор нейтрализуют для осаждения теллуристой кислоты, после чего из солянокислой среды двуокисью серы осаждают селен. Остаток в зависимости от содержания теллура либо прямо направляют на плавку (в этом случае теллур извлекают из содового шлака), либо теллур из него предварительно извлекают 10%-ной H_2SO_4 .

Оригинальный вариант содового процесса применяется на заводе «Болиден» (Швеция). Смесь шлама (без предварительного обезмеживания) с 45% соды обжигают при 450°. После выщелачивания спека водой получают раствор, содержащий ~50 г/л Se. Раствор выпаривают. Остаток, состоящий из селената, селенита и карбоната натрия, восстанавливают коксиком. Полученный Na_2Se растворяют в воде и, продувая воздух, выделяют селен. Осадив 90% Se, раствор насыщают двуокисью углерода. Затем снова азрируют для осаждения остатков селена. После охлаждения из раствора кристаллизуется сода, которую используют для обжига шламов [87].

В последние годы для переработки содовых шлаков применяют новый процесс (рис. 42). Шлак выщелачивают водой с оборотным щелочным раствором. Для очистки от тяжелых металлов добавляют Na_2S . После отделения остатка из раствора электролизом выделяют теллур.

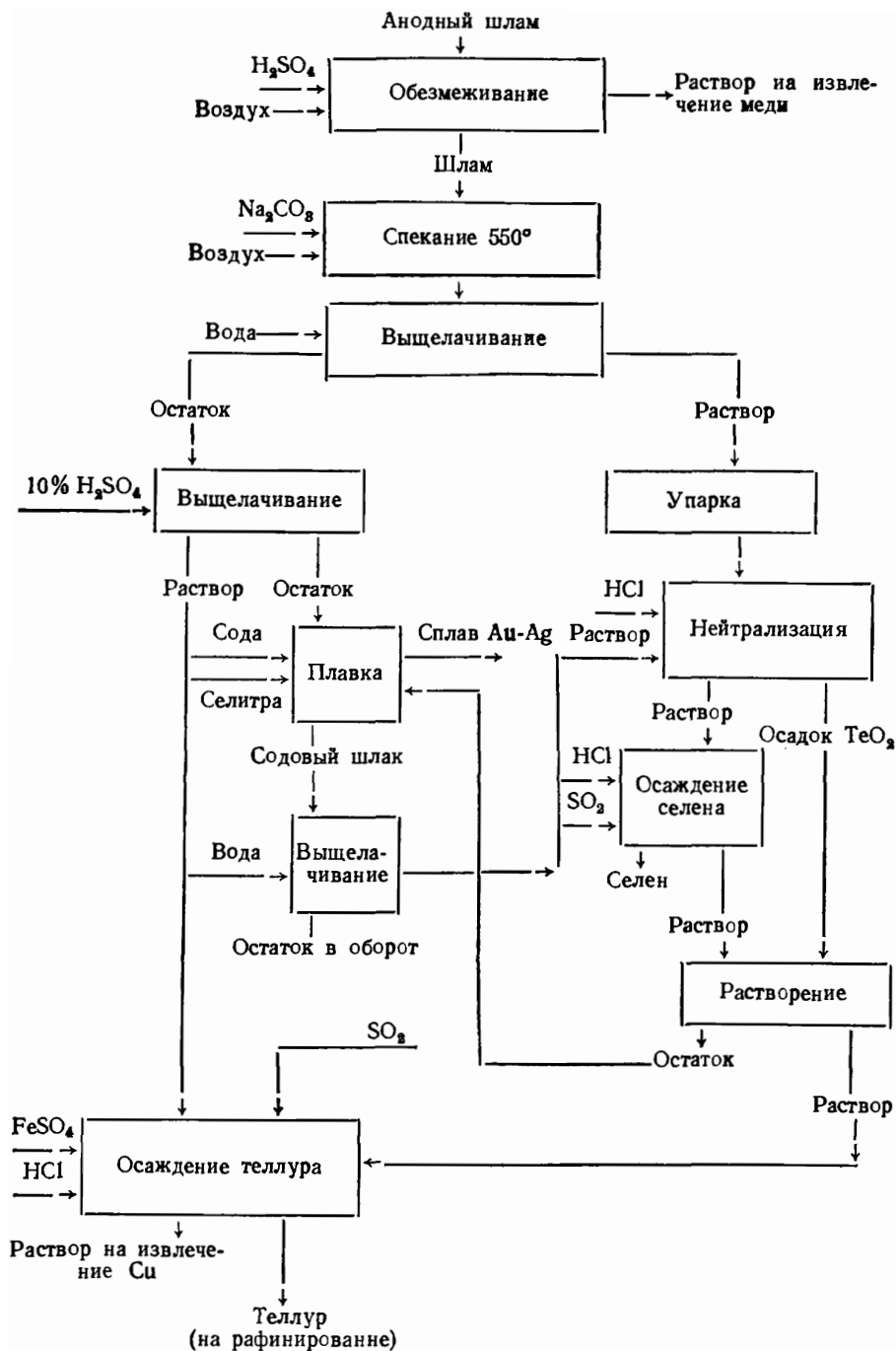


Рис. 41. Технологическая схема переработки шламов методом окислительного спекания с содой [1]

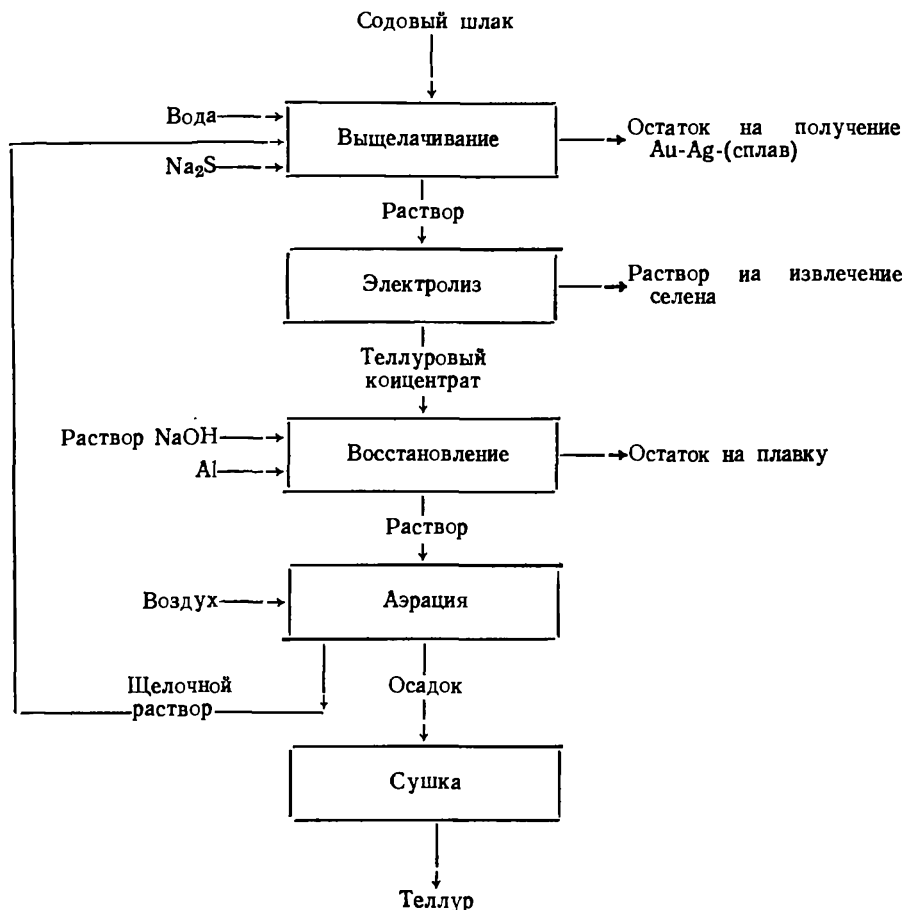


Рис. 42. Схема переработки содовых шлаков теллуридным методом [88]

В нем много примесей, поэтому его восстанавливают алюминиевым порошком в щелочном растворе по реакции (74). Полителлуридный раствор разлагают, продувая воздух; теллур выделяется, а оставшийся щелочной раствор возвращают на выщелачивание [88]. Аналогичный процесс предложен и для селеновой ветви технологии [59].

Для переработки медьэлектролитных шламов разрабатывается автоклавная технология [65, 89].

Извлечение селена и теллура из продуктов свинцового производства.

Для извлечения селена могут быть использованы пыли агломерации; теллур концентрируется в отходах рафинирования свинца. При достаточном содержании теллура рационально вводить специальную операцию обестеллуривания металлическим натрием. Полученный щелочной дросс после охлаждения дробят и выщелачивают водой при ограниченном доступе воздуха. Большая часть теллура переходит в

раствор (20—35 г/л) в виде полителлурида натрия и может быть осаждена азрацией. Остаток от выщелачивания, в котором содержится 15—30% Те, перерабатывают сульфидно-сульфитным способом [63].

При обычном способе рафинирования свинца теллур переходит в щелочные плавы, при переработке которых получают щелочные растворы с 0,2—0,8 г/л Те. Часть теллура переходит в антимонат натрия, а при его восстановительной плавке — в шлаки, в которых его 0,5—1,3%.

Из щелочных растворов цементацией на цинке или электролизом выделяют теллуровый концентрат (6—15% Те, остальное — Pb, Sb, Sn и т. п.), который перерабатывают по сульфидно-сульфитной схеме.

Расплавленные шлаки от плавки антимоната продувают воздухом. Теллур при этом окисляется в Na_2TeO_3 , который при водном выщелачивании охлажденного шлака переходит в раствор. Из раствора теллур осаждают цинковой пылью. Если шлак воздухом не продувают, то теллур при водном выщелачивании остается в твердом остатке. Отсюда он может быть извлечен 10%-ным раствором NaOH, после чего выделен электролизом [4].

При электролитическом рафинировании свинца теллур и селен переходят в анодные шламы вместе с драгоценными металлами, сурьмой, висмутом и т. д. Обычно такие шламы перерабатывают пирометаллургическим путем. Например, на заводе Ла Оройя (Перу) в результате плавки шлама с другими отходами и последовательного окисления конвертированием получают теллурсодержащий серебряно-свинцовый сплав, который обрабатывают в жидком виде содой и селитрой. Богатый теллуrom шлак выщелачивают горячей водой; раствором обрабатывают обогащенные селеном пыли. После накопления 30 г/л Se и 60—80 г/л Те раствор нейтрализуют серной кислотой. Теллуристую кислоту отфильтровывают, а из раствора после подкисления соляной кислотой осаждают селен двуокисью серы. Теллуристую кислоту растворяют в щелочи и электролизом выделяют теллур [4].

Пыли агломерации содержат селен в основном в составе селенидов, в меньшей степени селенитов и селенатов свинца и цинка, а также элементарного селена. Содержание теллура в них незначительное. При переработке пылей путем сульфатизации или окислительного обжига селен переходит во вторичные возгоны вместе с таллием, ртутью, мышьяком и т. д. Один из путей переработки вторичных возгонов — спекание с содой и селитрой при 500° с последующим водным выщелачиванием [90].

Разработан также процесс выщелачивания вторичных возгонов щелочью (~50 г/л) с одновременным выделением свинца из растворов электролизом [91]. Селен из полученных растворов выделяют обычными методами.

Извлечение селена и теллура из прочих видов сырья. Методы извлечения селена и теллура из других видов сырья в общем не отличаются от разобранных выше, поэтому остановимся только на некоторых наиболее интересных случаях.

Извлечение из золотосодержащих руд. При цианировании селенсодержащих золотых руд селен переходит в рас-

вор. При цементации золота на цинке селен выделяется на его поверхности, что мешает полному выделению золота. Поэтому рекомендуется предварительно удалять селен, например, обработкой руды водой с хлорной известью. Из полученных растворов селен может быть осажден после подкисления двуокисью серы. Более полное осаждение из-за присутствия селенат-ионов достигается цементацией железом. Но в этом случае получается загрязненный продукт [3].

Теллур не переходит в цианистые растворы, но скорость разложения теллуридов золота значительно меньше, чем скорость растворения чистого золота. Поэтому при переработке золото-теллуридов руд требуется очень тонкое измельчение. Если теллур в золотых рудах содержится в составе тетрадимита и других минералов, не содержащих золота, он может быть извлечен из хвостов после цианирования путем селективной флотации. Полученный теллурсодержащий сульфидный концентрат разлагают гидрохлорированием с последующим осаждением теллура двуокисью серы [4].

Отделение селена и теллура от серы. При пиритной плавке медных руд значительная часть селена улетучивается и конденсируется вместе с серой, которая содержит 0,015—0,05% Se, меньшее количество теллура и до 0,5% As. Еще больше селена (~ 0,15%) содержится в сере, выпадающей в виде шлама при анодном растворении никелевых фанштейнов. Сплавлением и фильтрацией эту серу отделяют от скрапа и большей части металлических примесей. Отделить селен и теллур от серы можно ректификацией. Коэффициент относительной летучести селена при его концентрации от 0,01 до 1% равен ~2,4 [1].

Описана промышленная установка для ректификации серы, представляющая собой колонну с 60 тарелками [87]. При ее работе получается кубовый остаток, в котором до 20% Se. Из такого концентрата селен и теллур могут быть извлечены, например, сульфидным способом [3].

Извлечение теллура из отходов висмутового производства. Содержание теллура в висмутовых концентратах (в основном в виде тетрадимита) обычно лежит в пределах 0,7—1,2%. При плавке Te на 85—90% переходит в черновой висмут, а при его рафинировании — в щелочные съемы (преимущественно в составе Na_2TeO_3). Съемы после измельчения выщелачивают водой при 70—80°, а остаток возвращают на висмутовую плавку. Из щелочного раствора, содержащего 10—20 г/л Te, 90—100 г/л щелочи и 15 г/л Na_2CO_3 , теллур извлекают электролизом или цементацией [4].

Получение вторичного селена. В браке и отходах селеновых выпрямителей находится элементарный селен, поэтому для его растворения можно применить такие реагенты, как концентрированная HNO_3 , раствор Na_2SO_3 или Na_2S . Предложено растворять селен в расплаве NaOH или NaOH с NaCl , выплавлять его или возгонять в вакууме, сжигать в токе воздуха, обогащенного кислородом [3].

Экономика извлечения селена и теллура из различных видов сырья. Экономические показатели извлечения селена и теллура из богатых шламов сернокислотного и целлюлозно-бумажного производства находятся на одном уровне с показателями извлечения из медьэлектролит-

ных шламов и даже превосходят их (табл. 25 и 26). Извлечение теллура на свинцовых заводах при условии применения процесса обестелливания свинца по [63] так же эффективно, как на медьэлектролитных, а производительность труда намного выше.

Экономические показатели извлечения Se на свинцовых заводах гораздо хуже [92]. Но если их пересчитать на одну и ту же производительность, то получаются величины одного порядка (см. табл. 25).

Таблица 25

Экономическая эффективность получения селена из различных видов сырья (при производительности 20 т/год) [92]

Сырье	Извлечение, %	Затраты на 1 кг Se, руб.	В том числе на реагенты, руб.	Удельные ка- питальные вложения на 1 кг, руб.	Производи- тельность тру- да одного ра- бочего, кг/год
Шламы медьэлектролитного производ- ства (6,5% Se)	90	9,00	1,80	5,00	870
Продукты переработки пылей свинцо- вого производства (4,5%Se)	45	13,40	1,30	8,00	435
Смесь шламов сернокислотного произ- водства и остатков сульфатизации свин- цовых пылей (1,0—1,5%Se)	40	19,20	5,00	10,00	435

Примечание. Технология извлечения во всех случаях аналогичная: спекание с содой, водное выщелачивание, осаждение селена из раствора.

Несмотря на значительное количество селена и теллура в свинцовых и цинковых концентратах, до сих пор доля свинцово-цинковых заводов в общем выпуске этих элементов, особенно селена, была небольшой.

Важная задача — использовать бедные сернокислотные шламы, организовав их обогащение. Большие резервы имеются в совершенствовании технологии переработки медьэлектролитных шламов, особенно в сторону более полного извлечения теллура. Заслуживают внимания такие технологические методы, как автоклавная переработка шламов, экстракционное извлечение теллура из растворов, селенидная и теллуридная переработка концентратов и т. д.

Рафинирование селена и теллура. Технические селен и теллур могут содержать до 2—4% примесей. Относительно много в них S, Fe, Cu, Pb, Si, As, O. В селене, кроме того, есть Hg, Cr, Ga, Te, в теллуре — Mg, Al, Na. Примеси находятся, как правило, в виде соединений. Сера, теллур, соответственно селен могут находиться и в элементарном состоянии. В технических селене и теллуре есть также до 0,5% влаги. Наиболее вредные примеси в селене — Hg, S, As, Te, Bi, Cu, Ni, в теллуре — Pb, Sn, Fe, Cu, Si, Al и др. Предложено большое число различных химических и физических методов рафинирования селена и теллура.

Экономическая эффективность получения теллура из разных видов сырья (при производительности 10 т/год) [92]

Сырье	Технология	Извлечение, %	Затраты на 1 кг Те, руб.	В т. ч. на реакенты, руб.	Удельные ка- питальные вложения на 1 кг, руб.	Производи- тельность тру- да одного ра- бочего, кг/год
Шламы медеэлек- тролитных заводов (1,0—1,3% Те)	Сернокислотное вы- щелачивание кека се- леновой установки, осаждение двуокисью серы	80	10,00	1,00	4,00	550
Черновой свинец (0,014% Те)	Обестеллурирование натрием, извлечение из щелочных дроссов	80	11,70	5,30	5,00	1000
Пыли свинцового производства (0,05— 0,15% Те)	Водное выщелачива- ние, осаждение дву- окисью серы, сульфид- но-сульфитная перера- ботка	30	21,80	12,20	4,00	920
Растворы от пере- работки щелочных плавов рафинирова- ния свинца (0,5—1,0 г/л Те)	Выделение цемента- цией на цинке или электролизом, сульфид- но-сульфитная пере- работка	35	34,50	20,00	8,00	420

Перео́саждение. Многие методы химического рафинирования представляют собой повторение уже описанных технологических приемов, т. е. переводение селена (теллура) в раствор методами окисления или присоединения и последующее повторное получение в элементарном виде. Окислять селен можно азотной кислотой или царской водкой, но наилучшие результаты дает, по-видимому, сжигание паров селена в токе кислорода [93]. Полученную SeO_2 очищают возгонкой, фильтрацией паров через стеклянную вату, ионным обменом [3] и т. д.

При восстановлении двуокисью серы из кислого раствора [94] сурьма и мышьяк полностью остаются в растворе; для очистки от теллура требуется оставлять в растворе до 3—4 г/л Se. Ртуть, напротив, переходит в осадок с первой фракцией селена (5—15%). Хорошая очистка достигается также от свинца, меди и железа. Для отделения серы (сульфат-иона) требуется тщательно отмыть осадок селена дистиллированной водой [94].

Для получения селена из очищенной двуокиси применяют также восстановление гидразином, муравьиной кислотой из растворов, восстановление кристаллической двуокиси водородом при 250—300° или ее паров аммиаком при 450—500° [93].

Из методов переосаждения для очистки селена в промышленности нашел применение сульфитно-циклический способ (рис. 43). Он основан на обратимой реакции (10), константа равновесия которой равна

4,35 при 20° и 0,80 — при 97,5° [3]. Черновой селен нагревают с обратным селеносульфитным раствором, содержащим 55—65 г/л Se и 220—245 г/л Na_2SO_3 . После отстаивания раствор с ~90 г/л Se декантируют и дважды фильтруют (при этом поддерживают температуру ~90°). Осадок обжигают для извлечения селена, а осветленный раствор подают в кристаллизатор, где он охлаждается до 5°. После окончания кристаллизации селена раствор подогревают до 15—20° для растворения выпавшего сульфита натрия. После отстаивания маточный раствор декантируют, а оставшуюся пульпу нагревают до 40° и фильтруют с последующей промывкой кристаллов селена дистиллированной водой. Маточный раствор и первые промывные воды поступают на растворение следующей партии черногого селена, а осадок селена после сушки направляют на дистилляционную очистку [1].

Теллур окисляют обычно, нагревая с концентрированной HNO_3 или H_2SO_4 , а затем осаждают двуокисью серы. Но при этом с теллуром соосажаются в небольшом количестве Cu, Ag, Pb. Поэтому рекомендуется многократно повторять растворение и осаждение. Для очистки растворов перед осаждением могут быть использованы методы экстракции и ионного обмена [95]. Так, экстракция из солянокислого раствора 80%-ным керосиновым раствором ТБФ позволяет отделить большую часть Se, Bi, Cu, Ag, As и др. [96]. Вместо теллура можно осаждают и переосаждают его двуокись (теллуристую кислоту) из кислых или щелочных растворов при pH 3—5. Однако это сопровождается соосаждением тяжелых металлов, в частности меди и свинца, поэтому рекомендуется предварительно осаждают их в виде теллуридов при pH 8 — 10 [4].

Гораздо лучшие результаты дает переосаждение теллура из теллуридных растворов (см. рис. 42). Черновой теллур восстанавливают порошком алюминия в щелочном растворе. Примеси тяжелых металлов осаждают сульфидом натрия, после чего аэрацией раствора выделяют Te^0 .

Х л о р и д н ы й м е т о д. Он основан на получении хлоридов селена (теллура), их очистке и последующем восстановлении до Se^0 (Te^0). Из хлоридов селена для этой цели можно применить Se_2Cl_2 . Его получают прямым хлорированием переплавленного селена. После очистки дистилляцией пары Se_2Cl_2 , разбавленные воздухом, гидролизуют водяным паром [1].

Более удобна очистка селена через оксидхлорид SeOCl_2 , который можно получить хлорированием смеси селена с его двуокисью. SeOCl_2 хорошо очищается ректификацией при пониженном давлении (до 40 мм рт. ст.; кипение при более высоком давлении сопровождается разложением оксидхлорида). Очищенный SeOCl_2 можно восстановить водородом при 1000° [97].

Тетрахлорид теллура получают, хлорируя порошок Te в колонне с насадкой из колец Рашига при 320—330°. Жидкий TeCl_4 стекает в приемник, а большая часть примесей Ag, Cr, Fe, Si и т. д. собирается в твердом остатке. Полученный TeCl_4 очищают дистилляцией или ректификацией. При дистилляции в наиболее чистую среднюю фракцию переходит до 80% Te [98]. Описана также очистка тетрахлорида экстракцией и зонной плавкой (см. далее).

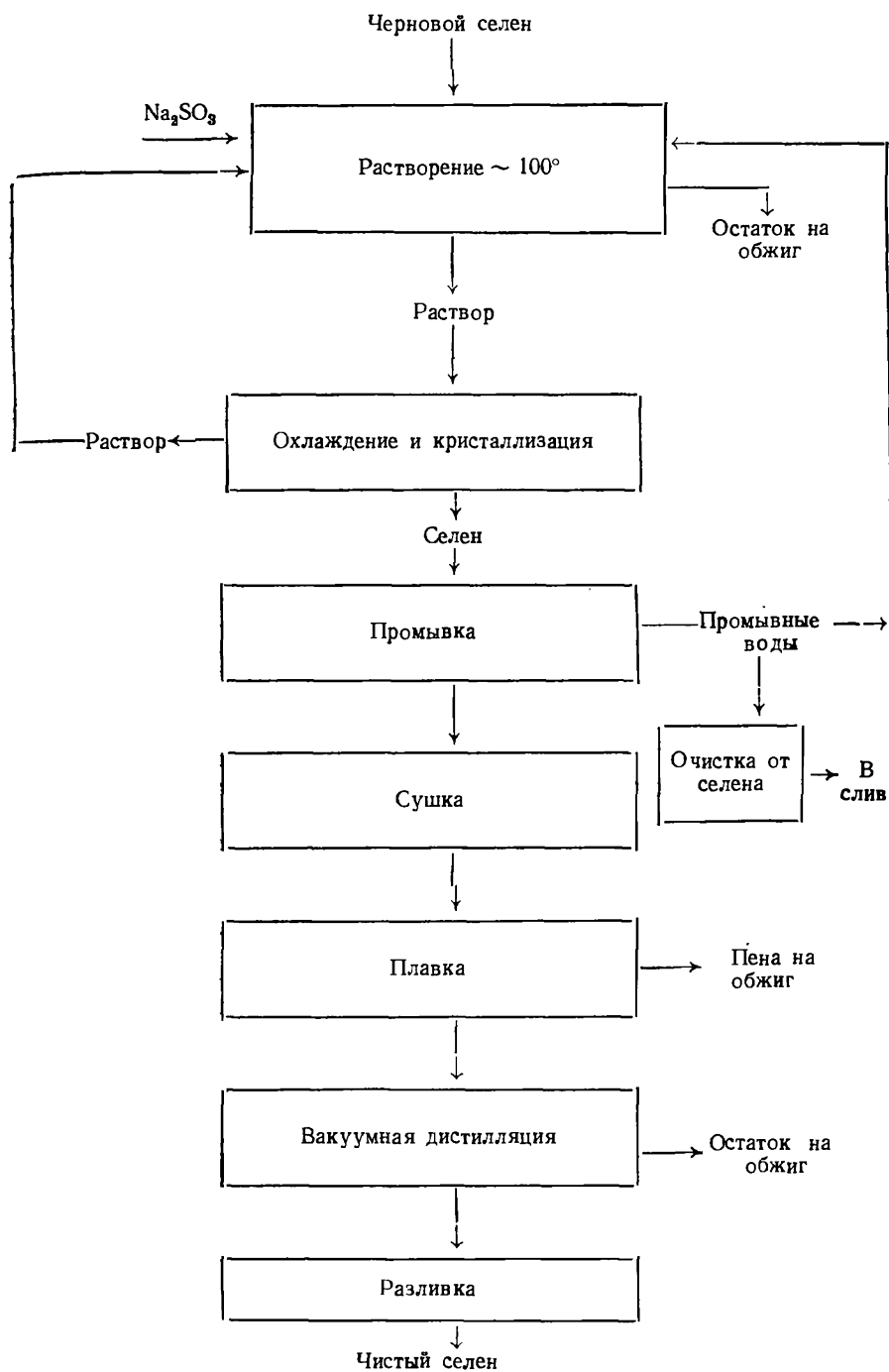


Рис. 43. Схема рафинирования селена сульфитно-циклическим способом [1]

Гидридный метод. Он основан на получении и последующем разложении селено- и теллуридоводорода. Для получения селеноводорода водород барботируют через расплавленный селен при $\sim 650^\circ$. Предварительная обработка расплава при 550° позволяет удалить те примеси, которые быстрее реагируют с водородом [3]. Быстрее гидрируется селен в паровой фазе. В этом случае температура гидрирования может быть снижена до $500\text{—}560^\circ$, а температуру предварительной обработки — до $450\text{—}480^\circ$. Полученный селеноводород разлагают, пропуская через нагретую до 1000° кварцевую трубку. Получается порошок селена, который затем сплавляют. Неразложившийся селеноводород выделяется из газа в охлаждаемых жидким воздухом конденсаторах и возвращается в процесс. Для очистки селеноводород перед разложением рекомендуется охлаждать до 20° , промывать водой, сушить и охлаждать до -10° .

Теллур с водородом почти не взаимодействует. Действием водорода на расплавленный теллур можно очистить его от селена. Но этот процесс малопроизводительный, поэтому обычно его совмещают с очисткой теллура дистилляцией или зонной плавкой. Теллуридоводород можно получить действием кислоты на теллуриды алюминия, цинка и других металлов, а также электролизом 15%-ной H_2SO_4 при 0° с катодом из технического теллура [4]. Полученный теллуридоводород разлагают, пропуская через нагретую до 400° кварцевую трубку.

Гидридный метод позволяет снизить содержание примесей в селене и теллуре в $10^4\text{—}10^5$ раз и получить эти элементы очень высокой чистоты. Но применение метода в промышленности затруднено из-за высокой токсичности как самих селено- и теллуридоводорода, так и гидридов некоторых примесей.

Электролитическое рафинирование. Сравнительно высокий нормальный потенциал теллура позволяет в процессе электролиза отделить его от Pb, Sn, Se и других примесей. Описаны процессы электрохимического выделения теллура из очищенных (обработкой сульфидом натрия) щелочных растворов с электродами из нержавеющей стали [4]. Электролит должен содержать $\sim 10\%$ свободной щелочи и не менее 30 г/л Те.

Предложено электролитическое рафинирование теллура с растворимыми анодами в солянокислом растворе (или в смеси плавиковой и серной кислот). Высокая хрупкость анодов из теллура, а также дендритообразование на катоде затрудняют применение этого способа.

Для селена процессы электролитического рафинирования не разработаны.

Переплавка и окислительное рафинирование. Переплавка полученных вышеописанными химическими методами дисперсных осадков селена и теллура сопровождается их дополнительной очисткой. При плавке селена некоторые примеси — в основном тугоплавкие селениды — образуют на поверхности расплава пену, которая может быть отделена [1]. Еще эффективнее фильтрование расплавленного селена при $250\text{—}300^\circ$ через стеклоткань; при этом содержание меди, свинца, железа, магния снижается в 2—3 раза. Идет очистка также от сурьмы и ртути, хотя и в меньшей мере [99]. Хорошие

результаты дает плавка селена с добавлением окислителей, например нитрата натрия. Кроме As, со шлаком удаляются также Sb, Sn, Pb.

При переплавке теллура в окислительной атмосфере переходит в дроссы большая часть примесей Fe, Mg, Ca, Al, Na, Mn, Cr, Si и др. Такой же результат дает переплавка частично окислившегося (например, при сушке) порошка Te. Брикетирование порошка перед плавкой и добавка 1—1,5% сильвинита уменьшают потери за счет окисления. Двоокись теллура нерастворима в расплавленном теллуре и переходит в шлак. Практически рекомендовано переплавлять теллур при 750—800° с 5% NaNO₃ и 5% P₂O₅, снижающего содержание меди, а затем отстаивать и декантировать шлак [100].

Плавить селен можно в тиглях из хромоникелевой стали или, лучше, из кварца. Для плавки теллура кварцевые и графитовые тигли недостаточно стойки; графито-шамотные тигли устойчивы, но загрязняют теллур магнием (до 10⁻⁴%) [101].

Д и с т и л л я ц и я и р е к т и ф и к а ц и я. Летучесть селена и теллура позволяет очищать их методами дистилляции и ректификации как при атмосферном, так и при пониженном давлении. Летучие примеси, такие, как S, As, Hg, Te (в Se) и Se (в Te), при дистилляции удаляются с трудом.

С понижением температуры коэффициенты разделения ряда примесей ухудшаются, а также увеличиваются вязкость и поверхностное натяжение селена и теллура. С этой точки зрения выгоднее вести дистилляцию и ректификацию при атмосферном давлении, что проще и в аппаратурном оформлении. С другой стороны, повышение температуры расплава селена и теллура резко увеличивает их реакционную способность, что затрудняет выбор материала для аппаратуры. В табл. 27 приведены коэффициенты относительной летучести примесей в селене и теллуре.

Т а б л и ц а 27

Коэффициенты относительной летучести примесей в селене и теллуре [3, 102]

Примесь	α в селене	α в теллуре	Примесь	α в селене	α в теллуре	Примесь	α в селене	α в теллуре
Na	10	0,2	Cd	2,5	0,05	Sb	10 ⁷	73,5
Cu	10 ¹⁸	10 ¹¹	Hg	—	0,029	Bi	10 ¹¹	10,6
Ag	10 ¹⁸	10 ⁸	Al	10 ¹²	10 ⁷	S	0,014	0,0014
Mg	10 ³	5	Si	10 ²⁹	10 ¹⁰	Se	—	0,15—0,55
Ca	10 ⁵	250	Pb	10 ⁷	42,5	Te	100	—
Zn	33	21,9	As	1	22,3	Fe	10 ²⁰	10 ¹⁸

Для дистилляционной очистки селена в промышленности применялись аппараты периодического действия из хромоникелевой стали. Это два цилиндрических сосуда — испаритель и приемник, соединенные

между собой конденсационной трубкой. В испаритель, где поддерживалась температура 400—420°, заливали расплавленный селен, после чего аппарат откачивали до 3—6 мм рт. ст. Дистилляция длилась 10—12 ч, после чего сконденсировавшийся селен разливался в изложницы [1]. Более высокой чистоты можно добиться ректификацией селена при атмосферном давлении в токе инертного газа (лучше в тарельчатых колоннах). В качестве материала колонн используются хромоникелевая сталь, графит, кварц. По [103], температура колонны должна поддерживаться ~680°, в кубе 700—750°, температура головки колонны 250—300°.

Для очистки теллура применяется вакуумная дистилляция или сублимация. Для отделения селена рекомендуется перегонка в токе водорода [104]. Наилучшие результаты дает очистка теллура ректификацией в тарельчатых колоннах [105]. Если ректифицируют при атмосферном давлении, то температура колонны 850—1000°, куба 1000—1150°, головки колонны 550°. При ректификации в водороде кварц оказывается достаточно стойким. Из-за меньшей летучести теллура по сравнению с селеном рекомендуется ректифицировать Те при пониженном давлении, что позволяет снизить температуру процесса до 600—800° [106].

К р и с т а л л о ф и з и ч е с к а я о ч и с т к а. Кристаллофизические методы применяют для получения теллура полупроводниковой степени чистоты. Для очистки селена эти методы пока не нашли промышленного применения. В табл. 28 приведены наиболее надежные коэффициенты распределения примесей при кристаллизации теллура.

Т а б л и ц а 28

Коэффициенты распределения примесей при кристаллизации теллура [107—109]

Примесь	K_0	Примесь	K_0	Примесь	K_0	Примесь	K_0
Na	0,25	Cd	2	Ge	0,001	S	0,15
Cu	$3 \cdot 10^{-4}$	Hg	0,11	Sn	0,004	Se	0,34
Ag	$3 \cdot 10^{-4}$	Al	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Pb	0,001	Cr	$3 \cdot 10^{-6}$
Au	$1 \cdot 10^{-5}$	In	0,005	As	$8 \cdot 10^{-4}$	I	0,005
Mg	0,002	Tl	$2 \cdot 10^{-4}$	Sb	0,005	Fe	0,005
Ca	0,001	Si	0,002	Bi	0,003	Ni	0,001
Zn	0,005						

Для некоторых примесей в теллуре разными авторами были найдены резко различающиеся значения K_0 , например, для серебра 0,02— $8 \cdot 10^{-6}$, для свинца 0,58 — $1 \cdot 10^{-4}$. Это связано, по-видимому, с присутствием примесей в различных формах и с взаимным влиянием примесей. Так, коэффициенты распределения кальция и магния в присутствии Cu, Ag, Bi сильно возрастают до значений больше единицы. Коэффициент распределения меди в присутствии Au, Bi, In увеличивается в 1,5—5 раз [110]. Кроме того, по-видимому, играет роль также резкая зависимость $K_{эфф}$ от скорости кристаллизации, связанная с своеобразной полимерной структурой теллура. Например, для серебра, по [111], $K_{эфф}$ при скорости кристаллизации 0,3 см/ч равен 0,027, а при 9 см/ч — 0,98.

Из всех примесей в теллуре только селен имеет неблагоприятный коэффициент распределения. Практически же, кроме Se, обычно плохо удаляются при кристаллофизической очистке также S, Si, Na, Al, Mg и некоторые другие примеси. Кадмий, хотя его равновесный коэффициент распределения больше единицы, при зонной плавке обычно отгоняется в конец слитка [109]. Для получения теллура высокой чистоты следует вести кристаллизацию со скоростью порядка 1—2 см/ч, хотя в некоторых случаях можно получить удовлетворительные результаты и при больших скоростях — до 8 и даже до 20 см/ч [112].

Зонная плавка проводится в графитовой или кварцевой лодочке в инертной атмосфере либо в токе водорода. В последнем случае улучшается очистка от селена (за счет образования селеноводорода), а также от ртути. Зонная очистка теллура позволяет получить материал с $\sim 10^{-6}$ — 10^{-7} % примесей. Предложено применять зонную плавку не к элементарному теллуру, а к его соединениям. При зонной плавке тетрахлорида наблюдается гораздо лучшая очистка от алюминия, железа, висмута и кремния, чем при зонной плавке теллура. K_0 соответственно равны 0,07; 0,1; 0,12 и 0,16 [113]. Монокристаллы теллура получают методом Чохральского.

Зонная плавка селена осложняется стеклообразованием при охлаждении расплава. Для предупреждения этого требуется поддерживать во всем слитке между расплавленными зонами температуру $\sim 150^\circ$ (при которой наблюдается максимальная скорость кристаллизации селена) и вести плавку при малой скорости. Коэффициенты распределения примесей в селене почти не определялись. По [3], для свинца коэффициент распределения равен 0,21, а для меди, серебра, сурьмы и висмута — единице; для теллура, так же как и для серы, — больше единицы [3]. К числу трудноудаляемых примесей относятся и бор, кремний, теллур.

Получение как селена, так и теллура высокой степени чистоты возможно только в результате комбинирования различных методов очистки; как правило, химические методы очистки предшествуют таким физико-химическим методам, как ректификация и зонная плавка. Для теллура использовалась, например, такая комбинация методов: хлорирование, экстракция TeCl_4 из солянокислого раствора, гидролиз, восстановление TeO_2 водородом, сублимация теллура и зонная плавка в токе водорода [114].

Получение важнейших соединений селена и теллура. Промышленность выпускает SeO_2 , TeO_2 , Na_2SeO_3 , Na_2SeO_4 , Na_2TeO_3 и некоторые другие соли, ряд селенидов и теллуридов тяжелых металлов, в первую очередь Bi_2Te_3 и CdTe . Двуокись селена обычно получают, сжигая селен в токе воздуха или кислорода. Для получения селенита натрия двуокись растворяют в воде, образующуюся селенистую кислоту нейтрализуют содой или едким натром; затем следуют операции выпаривания и кристаллизации. Для получения селената натрия селенистую кислоту окисляют электролитически до селеновой, а затем нейтрализуют ее содой с последующим выпариванием и кристаллизацией из нейтрального раствора (при 0°) [62]. Селенат и селенит натрия взаимно высаливают друг друга [115].

Двуокись теллура получают, окисляя теллур азотной или серной кислотой с последующим прокаливанием основных солей. Для получения теллурита натрия двуокись сплавляют или спекают с содой в среде CO_2 .

Теллурид висмута можно получать, непосредственно сплавляя компоненты (при 650°) на воздухе в графитовых тиглях под слоем флюса — эквимольной смеси NaCl и KCl (или смеси KCl и LiCl 2 : 3). Для измельчения структуры слитка кристаллизацию расплава ведут с применением высокочастотной вибрации (20—35 кГц). Для некоторых целей теллурид висмута получают горячим прессованием тщательно смешанных порошков теллура и висмута (400° , давление 4—7 т/см²) с последующим отжигом в вакууме [116].

Теллурид кадмия обладает заметным давлением диссоциации при температуре плавления (давление паров кадмия около 9 атм). Поэтому обычно ведут синтез и последующую направленную кристаллизацию в запаянной кварцевой ампуле по трехзонному методу под давлением паров кадмия. Сплавляют в кварцевых графитизированных или стеклографитовых лодочках при $\sim 1150^\circ$. Синтезированный теллурид кадмия подвергают зонной плавке на горизонтальных или вертикальных установках опять-таки под давлением паров кадмия. Коэффициенты распределения примесей при кристаллизации теллурида кадмия приведены в табл. 29. Для выращивания монокристаллов теллурида

Таблица 29

Коэффициенты распределения примесей при кристаллизации теллурида кадмия [117, 118]

Примесь	K_0	Примесь	K_0	Примесь	K_0	Примесь	K_0
Cu	0,151	Mg	2,22	Sn	0,056	Fe	0,16
Ag	0,066	Al	3,62	Pb	0,037	Co	0,10
Au	0,056	In	0,070	Mn	0,70	Ni	0 082

кадмия хорошие результаты дает способ вытягивания из расплава по Чохральскому из-под слоя расплавленного флюса (B_2O_3) под давлением инертного газа 2—3 атм [116].

Техника безопасности. Соединения селена и теллура весьма токсичны. По характеру действия они напоминают соединения мышьяка. Элементарные селен и теллур менее токсичны, но пары их ядовиты. По действующим в СССР нормам, предельная допустимая концентрация селена и теллура в воздухе 0,01 мг/м³.

Соединения селена и теллура могут попадать в организм через дыхательные пути, желудок и кожу. Непременный признак их попадания в организм — специфический чесночный запах выдыхаемого воздуха. Наиболее ядовиты селено- и теллуридоводород. Даже небольшие их количества в воздухе вызывают сильное раздражение верхних дыхательных путей и глаз. Двуокись селена, галогениды селена и теллура и

т. д. при попадании на кожу вызывают медленно заживающие ожоги. Процессы получения селена и теллура и их соединений должны быть по возможности механизированы и автоматизированы, а также герметизированы. В помещениях должна быть установлена хорошая вентиляция. При работе с соединениями селена и теллура руки должны быть защищены резиновыми перчатками. В таких помещениях категорически запрещается курить и принимать пищу [1, 3, 4].

ЛИТЕРАТУРА

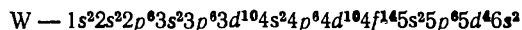
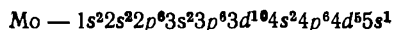
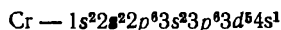
1. А. А. Кудрявцев. Химия и технология селена и теллура. «Металлургия», 1968.
2. К. Бэгиалл. Химия селена, теллура и полония. Атомиздат, 1971.
3. Д. М. Чижилов, В. П. Счастливый. Селен и селениды. «Наука», 1964.
4. Д. М. Чижилов, В. П. Счастливый. Теллур и теллуриды. «Наука», 1966.
5. И. И. Назарейко, А. Н. Ермаков. Аналитическая химия селена и теллура. «Наука», 1971.
6. В. А. Оболончик. Селениды. «Металлургия», 1972.
7. W. C. Cooreg, Ed. Tellurium. N.-Y., 1971.
8. H. Fujisaki, J. B. Westmore, A. W. Tickner. Canad. J. Chem., **44**, 3063 (1966).
9. C. Tourand, B. Babane, M. Breuil. J. Non-Cryst. Solids, **676** (1972).
10. Н. Л. Бабенко, А. И. Бусев, М. Ш. Блок. ЖПХ, **44**, 912 (1971).
11. Л. В. Калякина, Р. И. Пелюкпашиди. Тр. хим.-металл. ин-та АН Каз. ССР, **17**, 114 (1972).
12. E. H. Baker. J. Chem. Soc., A, 1090 (1968).
13. E. H. Baker. J. Chem. Soc., A, 1558 (1967).
14. Н. Н. Дьячкова, Е. Н. Вигдорович, Г. П. Устюгов, А. А. Кудрявцев, Изв. АН СССР. ХИМ, **5**, 2219 (1969).
15. С. А. Малютин, К. К. Самплавская, М. Х. Карапетьянц. ЖНХ, **16**, 1475 (1971).
16. Д. Куилов, Х. Василев, П. Николов. Годишн. Выш. хим.-техн. ин-т. София, **14**, 83 (1971).
17. Р. Б. Добротин, А. В. Суворов, С. М. Гаджиев. Проблемы соврем. химии координац. соединений, **2**, 23 (1968).
18. О. Н. Бреусов, О. И. Воробьева, Н. А. Друзь, Т. В. Ревзина, Б. П. Соболев. Изв. АН СССР. ХИМ, **2**, 308 (1966).
19. D. Dumoga, P. Nagelmuller. Compt rend. Acad. Sci., C **266**, 276 (1968).
20. G. Bayer. J. Less-Common Metals, **16**, 215 (1968).
21. M. Trömel, H. Zietzen-Reichnack. Z. anorg. Ch. **378**, 238 (1970).
22. Б. А. Поповкин, А. В. Новоселова. ДАН СССР, **139**, 117 (1961).
23. R. Sabbach, G. Perinet. J. Chim. Phys., **62**, 929 (1965).
24. П. Г. Рустамов, Н. Н. Мардахаев. Азерб. хим. ж., № 4, **131** (1963).
25. Е. А. Лавут, О. И. Воробьева. ЖНХ, **5**, 1813 (1960).
26. Н. М. Селиванова, Л. Г. Соболев, В. К. Горохов. ЖНХ, **16**, 2800 (1971).
27. Р. Н. Князева, В. Н. Бельмас. ЖНХ, **15**, 2564 (1970).
28. О. И. Воробьева, З. А. Владимирова. ЖНХ, **2**, 2221 (1957).
29. А. М. Мочалов, В. Д. Пономарев, И. С. Кротова. Тр. ВНИИЦветмета, **10**, 214 (1967).
30. R. J. Gillespie. J. Passmore. Accounts Chem. Res., **4**, 413 (1971).

31. B. Cohen, R. D. Peacock. *Adv. Fluorine Chem.*, **6**, 343 (1970).
32. Б. И. Набиванец, Э. Е. Капанцян. *ЖНХ*, **13**, 1817 (1968).
33. С. А. Ивашин, Е. С. Петров. *Изв. СО АН СССР*, № 12, СХ, вып. 5, 47 (1971).
34. A. Rabenau, H. Rau, G. Rosenstein. *Angew. Ch.* **82**, 811 (1970).
35. K. Högborg, M. Lundqvist. *Acta chem. scand.*, **24**, 255 (1970).
36. С. А. Ивашин, Е. С. Петров. *Изв. СО АН СССР*, № 2, СХ, вып. 1, 149 (1970).
37. С. А. Ивашин, Е. С. Петров, Т. И. Самсонова. *Изв. СО АН СССР*, № 14, СХ, вып. 6, 51 (1969).
38. Г. Р. Аллахвердов, Г. М. Серебrenникова, Б. Д. Степин, В. Е. Плещев. *ЖНХ*, **13**, 3377 (1968).
39. С. А. Ивашин, Е. С. Петров. *Изв. СО АН СССР*, № 4, СХ, вып. 2, 28 (1971).
40. А. М. Голуб, В. В. Скопенко. *Усп. химии*, **34**, 2098 (1965).
41. В. В. Скопенко. *Укр. хим. ж.*, **38**, 1196 (1972).
42. A. J. Napveld, V. W. Klein, F. Jellinek. *Recueil trav. chim.*, **87**, 255 (1968).
43. З. С. Медведева. Халькогениды элементов III В подгруппы периодической системы. «Наука», 1968.
44. M. Schmidt, E. Wilhelm. *Z. Naturforsch.*, **25a**, 1348 (1970).
45. R. Coore, J. V. Culka. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 1857 (1970).
46. R. Coore, J. V. Culka. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 1877 (1967).
47. S. Gollier. *Science*, **161**, 290 (1968).
48. А. А. Джантураев, В. И. Маслов, Е. А. Метов. *Тр. ин-та металл. и обог. АН Каз. ССР*, **39**, 25 (1973).
49. Т. Н. Грейвер, И. Г. Зайцева, Э. П. Сальдау. *ЖПХ*, **44**, 1689 (1971).
50. Г. П. Устюгов, Е. Н. Вигдорович, А. А. Кудрявцев. *Изв. АН СССР, НМ*, **4**, 1796 (1968).
51. И. Г. Зайцев, Т. Н. Грейвер, Э. П. Сальдау. *ЖПХ*, **44**, 1479 (1971).
52. Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Порецкая, Е. В. Скуднова, Л. Е. Шелимова. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. «Наука», 1967.
53. Д. И. Рябчиков, И. И. Назаренко. *Усп. химии*, **33**, 108 (1964).
54. H. C. Kaufman. *Handbook of organometallic compounds*. N-Y, 1961.
55. V. A. Baltusaitis, C. K. Allen. *Eng. Mining J.*, **173**, 135 (1972).
56. Н. Д. Синдеева. Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. АН СССР, 1959.
57. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. «Наука», т. I и II, 1964; т. III, 1966.
58. А. И. Окунев. Поведение некоторых редких и рассеянных элементов в процессах металлургической переработки медных руд и концентратов. Изд. ЦИИНЦветмета, 1960.
59. Л. А. Сошникова. *Цвет. металлургия*, № 17, 31 (1972).
60. О. С. Игнатьев, Т. В. Горячева, В. Ф. Тимофеева, О. Н. Владимирова. *Цвет. металлургия*, № 17, 21 (1964).
61. А. М. Оконишников. Поведение рассеянных элементов в производстве цинка и свинца. Изд. ЦИНТИ Каз. ССР. Алма-Ата, 1958.
62. Л. С. Гецкин, Е. В. Маргулис. *Цветн. металлы*, № 7, 56 (1963).
63. В. К. Гарбузов, Л. П. Неверов, Я. З. Бейли. *Цвет. металлургия*, № 4, 28 (1965).
64. В. Л. Клименко. *Цвет. металлы*, № 11, 17 (1971).
65. Е. А. Букетов, В. П. Малышев. Извлечение селена и теллура из медьэлектролитных шламов. «Наука», Алма-Ата, 1969.
66. Д. М. Юхтанов. Производство селена и теллура. Металлургиздат, 1955.
67. Л. А. Сошникова. *Цвет. металлургия*, № 17, 31 (1972).

68. Л. М. Виноградов, Г. Ф. Пинаев. В сб. Общая и прикладная химия, 4, 49 (1972).
69. П. С. Киндяков, В. М. Катлинский, М. Я. Шпирт. Тр. МИТХТ, 7, 158 (1958).
70. С. С. Пестов, П. М. Саблин. Цвет. металлы, № 10, 88 (1965).
71. В. М. Косовер, Т. Н. Грейвер. Цвет. металлургия, № 12, 38 (1972).
72. Т. Н. Грейвер, В. М. Косовер, М. Д. Остроброд. Изв. вузов. Цвет. металлургия, № 4, 85 (1972).
73. Т. Н. Грейвер, И. Г. Зайцева. ЖПХ, 46, 733 (1973).
74. Л. П. Неверов, А. П. Марчук. В сб. Вакуум. процессы в цвет. металлургии. «Наука», Алма-Ата, 1971, с. 195.
75. В. В. Малахов. В сб. Методы изучения вещественного состава, вып. 2. Новосибирск, «Наука», 1969, с. 68.
76. В. К. Гаркун, И. А. Кузин. В кн. Тезисы докладов конф. по теории процессов цветной металл., Алма-Ата, 1968, с. 186.
77. В. К. Гаркун, И. А. Кузин. ЖПХ, 40, 1252 (1967).
78. А. И. Алекперов, Ф. С. Новрузова. В сб. Новые полупроводн. материалы. Баку, «Элам», 1972, с. 134.
79. Г. Л. Пашков, Г. П. Гиганов, Т. Х. Церекоев, М. Н. Чепик. Тр. ВНИИЦветмета, 12, 19 (1968).
80. М. Накагава, М. Наканиси. Япон. патент, № 15645, 1965 (кл. 10R222); Р. Ж. «Металлургия», 1967, 7188.
81. Г. Л. Пашков, Г. П. Гиганов, Т. Х. Церекоев, М. П. Чепик. Тр. ВНИИЦветмета, 12, 28 (1968).
82. В. К. Тимофеева. Цвет. металлы, № 7, 74 (1965).
83. В. К. Тимофеева. Тр. Гинцветмета, 27, 22 (1967).
84. Т. Н. Грейвер, М. Д. Остроброд, Т. А. Погостинская. Цвет. металлургия, № 6, 31 (1967).
85. В. Н. Макаренков, Т. Н. Грейвер, В. М. Косовер. Цвет. металлургия, № 10, 31 (1972).
86. J. Goldstein, J. Ladau. Erzmetall, 22, 539 (1969).
87. Д. М. Юханов, Т. Н. Грейвер. В кн. Основы металлургии, т. IV. «Металлургия», 1967, с. 493.
88. Т. Н. Грейвер, А. М. Беленький, Т. А. Козырева, М. Д. Остроброд и др. Цвет. металлургия, № 12, 29 (1971).
89. Б. Моррисон. В сб. Гидрометаллургия. «Металлургия», 1971, с. 76.
90. В. В. Малахов. В сб. Методы изучения вещественного состава Новосибирск, «Наука», вып. 2, 61 (1969).
91. Ю. Н. Менжулин, Е. И. Пономарева, Ю. А. Никифоров, Ю. А. Козьмин. Тр. ин-та металл. и обогащ. АН Каз. ССР, 29, 17 (1969).
92. В. Н. Лексин, А. Г. Токарева. Экономика комплексного использования полиметаллического сырья. «Металлургия», 1968.
93. О. Б. Невский, Ю. В. Румянцев, Е. Н. Вигдорович, Н. И. Дьячкова. ЖПХ, 44, 2198 (1971).
94. Л. А. Сошникова, В. А. Пайкин, Г. С. Рожавский, А. И. Морозова. Цвет. металлургия, № 15, 28 (1973).
95. Н. И. Решетников. Цвет. металлургия, № 17, 35 (1965).
96. Т. Х. Церекоев, Г. П. Гиганов, Г. Л. Пашков. Цвет. металлы, № 7, 60 (1972).
97. А. В. Ванюков, Е. П. Паремусов, В. К. Керножицкий. Тр. Моск. ин-та стали и сплавов, 73, 12 (1973).
98. L. Müller, L. Schlosser. Neue Hütte, 9, 17 (1964).
99. А. А. Резняков. В сб. Вакуумные процессы в цветной металлургии. Алма-Ата, «Наука», 1971, с. 130.
100. Т. Н. Грейвер, А. М. Беленький, Ф. П. Балдин и др. Цвет. металлы, № 12, 36 (1970).
101. Т. Х. Цериков, Г. П. Гиганов. Цвет. металлургия, № 22, 39 (1971).

102. Г. П. Устюгов, Е. Н. Вигдорович, Е. Г. Безобразов. Изв. АН СССР. НМ, 5, 363 (1969).
103. Г. П. Устюгов, Ю. В. Румянцев, А. Д. Герасимович. Авт. свидет. № 220507, 1970, РЖХ, 7Л182 (1971).
104. Л. А. Ниссельсон, Г. П. Устюгов, В. В. Тараскин. Цвет. металлы, № 2, 40 (1971).
105. П. В. Шапкии, А. В. Кузнецов, С. Н. Максимовский. В сб. Теллурид кадмия. «Наука», 1968, с. 13.
106. В. Н. Черняев, Л. В. Кожитов. ЖПХ, 41, 709 (1968).
107. R. Kuja wa. Z. phys. Ch., 227, 416 (1964).
108. А. Н. Киргинцев, Г. Е. Ревзин. Изв. СО АН СССР, № 4, сер. хим., вып. 2, 35 (1969).
109. Г. И. Шулешко, В. Н. Вигдорович. Цвет. металлы, № 12, 64 (1968).
110. R. Kuja wa. Z. phys. Ch., 232, 425 (1966).
111. В. В. Крапухин, И. С. Цоков, Ю. С. Мамаев. Изв. АН СССР, НМ, 2, 1180 (1966).
112. В. Н. Вигдорович, А. Е. Вольпьяи, Г. И. Шулешко. Цвет. металлы, № 7, 63 (1968).
113. В. В. Крапухин, И. С. Цоков, Ю. С. Мамаев. Изв. АН СССР, НМ, 4, 1794 (1968).
114. Л. И. Алексеенков, В. И. Лобойко. Изв. АН СССР, НМ, 4, 3 (1968).
115. И. В. Яницкий, Р. М. Паткаускас. ЖПХ, 43, 522 (1970).
116. Металлургия и технология полупроводниковых материалов. Под ред. Б. А. Сахарова. «Металлургия», 1972.
117. В. Н. Вигдорович, А. А. Селин. Изв. АН СССР, НМ, 7, 1918 (1971).
118. В. А. Михайлов, С. С. Тихонов, И. Б. Семенова, Б. С. Красулина. Тр. Моск. ин-та стали и сплавов, 73, 39 (1973).
119. Е. Ш. Ганелина. Изополи- и гетерополикислоты теллура. Изд. Ленингр. педагогическ. ин-та, 1975.

Характеристика подгруппы. Молибден — элемент VI группы периодической системы. Вместе с хромом и вольфрамом он составляет побочную подгруппу — с недостроенным *d*-подуровнем. Их электронные формулы:



От хрома к вольфраму растут заряды ядер атомов, атомные веса, плотность, твердость, тугоплавкость, металличность. Атомные радиусы молибдена (1,36 Å) и вольфрама (1,37 Å) очень близки, хрома (1,25 Å) — заметно отличается от них. Ионные радиусы Mo^{4+} и W^{4+} также близки — 0,70 и 0,66 Å соответственно. Радиусы ионов MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} равны. Это обуславливает близость ряда свойств вольфрама и молибдена и отличает их от таковых хрома. Расположение валентных электронов на двух энергетических уровнях объясняет поливалентность этих элементов. У молибдена и вольфрама наиболее устойчиво шестивалентное состояние в соединениях.

Вольфрам и молибден обладают способностью образовывать однокислотные комплексные соединения, что объясняется почти равной поляризационной способностью катионов в связи с их одинаковыми радиусами. Кислотные свойства вольфрамовой кислоты слабее, чем молибденовой, что связано с различием в энергетических уровнях валентных электронов.

Все три элемента близки по химическим свойствам. Это относится, в частности, к поливалентности, способности образовывать изополи- и гетерополисоединения, проявлению как металлических, так и неметаллических свойств. Основные свойства окислов усиливаются от хрома к вольфраму. Хромовая кислота H_2CrO_4 более сильная, чем вольфрамовая. Устойчивость соединений с низшей валентностью растет от вольфрама к хрому. Соединения Mo(V) более устойчивы, чем W(V) . Соединения Cr(III) — ярко выраженные ионные соединения. Соединения W(V) и Mo(V) почти не имеют ионного характера. Об этом, в частности, говорит их высокая летучесть. Молибден и вольфрам намного более способны образовывать изополи- и гетерополисоединения, чем хром.

ХИМИЯ МОЛИБДЕНА

Шееле в 1778 г. выделил молибденовую кислоту H_2MoO_4 из минерала молибденита MoS_2 . В элементарном виде молибден получил в 1782 г. Хьельм, восстановив H_2MoO_4 . В 1818—1825 гг. Берцелиус установил атомный вес элемента, состав главнейших окислов и некоторых других соединений. Название «молибден» происходит от греческого *молибдос* — свинец, наносящий темную черту на гладкой поверхности, подобно графиту и минералу молибдениту. Последний был известен задолго до открытия молибдена и его соединений и до середины XVIII столетия отождествлялся с графитом и свинцом. Лишь в 1758 г. Кронштедт установил их различие.

Физические и химические свойства. Молибден — тугоплавкий, высококипящий, механически прочный, довольно пластичный металл, в компактном состоянии серебристо-белый. Цвет порошка от светло-серого до почти черного в зависимости от размера частиц. Основные физические свойства молибдена и вольфрама:

	Mo	W
Атомный радиус, Å (к. ч. 8)	1,36 [1, 3]	1,37 [1, 3]
Грамм-атомный объем, см ³	9,41	9,57—9,59
Ионный радиус, Å:		
Mo ²⁺ — 1,01		W ⁴⁺ — 0,66
Mo ⁴⁺ — 0,68		WO ₄ ²⁻ — 1,03—1,04
Mo ⁶⁺ — 0,5—0,62 [1, 4]		
Плотность, г/см ³	10,21	19,35
Т. пл., °C	2622 ± 10	3380—3410
Т. кип., °C	~4864	5800—5900
Кристаллическая решетка	Пространственно-центрированная кубическая	Пространственно-центрированная кубическая
Параметры решетки, Å	a=3,14	a*=3,159—3,160
Твердость по Бринеллю (отожженная проволока)		140—185
Потенциал ионизации, В	7,2 (Mo ⁰ → Mo ¹⁺)	8,1 (W ⁰ → W ¹⁺)
Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов, барн/атом	2,7	19,2

α - Модификация.

Механическая прочность и пластичность молибдена, довольно высокие на холоду и в отожженном состоянии, заметно изменяются в зависимости от температуры, вида механической и термической обработки, а также от чистоты металла. Способ изготовления молибдена значительно сказывается на всех свойствах, в том числе и на механических. В настоящее время компактный и чистый металл изготавливают методом порошковой металлургии с последующей ковкой или с переплавкой в вакууме в дуговых и электронно-лучевых печах. Порошок чистого молибдена получают, восстанавливая окислы водородом.

Молибден обладает при 0° в три раза большим электросопротивлением, чем медь. С повышением температуры до 1700° оно возрастает в 10 раз. То и другое важно, учитывая тугоплавкость Мо, для изготовления элементов сопротивления электрических печей. Для тех же целей существенно важно то, что у молибдена высока интенсивность лучистой энергии, испускаемой им в накалинном состоянии. Для него характерна также высокая термоэмиссия в вакууме: при 1630° — $8,3 \cdot 10^{-1}$, при 2230° — 800 мА/см^2 .

Литой и плотно спеченный молибден при комнатной и слегка повышенной температуре стоек против действия воздуха и кислорода. При нагревании до темно-красного каления поверхность металла быстро тускнеет и около 600° молибден загорается, выделяя белый дым — возгон MoO_3 . Налет окисла легко разрушается и при длительном нагревании происходит полное сгорание металла до MoO_3 . Молибденовый порошок окисляется при еще более низкой температуре, а наиболее мелкий способен самовозгораться на воздухе. При нагревании во влажной атмосфере, в среде восстановительного или инертного газа, не очищенных тщательно от кислорода и паров воды, наблюдается постепенное более или менее полное окисление металла. При нагревании в токе SO_2 образуется смесь окислов и дисульфида молибдена, в токе HCl — летучие хлориды и оксихлориды молибдена.

В растворах, содержащих окислитель (кислород, HNO_3 , HClO_3 и др.), молибден окисляется. Растворы при недостатке окислителя окрашиваются в синий цвет. Азотная кислота — одна и в смеси с соляной и серной — окисляет и растворяет металл. При избытке кислоты из бесцветного раствора выпадает белый или слегка желтоватый осадок молибденовой кислоты H_2MoO_4 . Концентрированная HNO_3 задерживает растворение, создавая пассивирующую пленку окислов. Разбавленная HCl довольно хорошо растворяет компактный металл: за 18 ч потеря массы 20—30%. В концентрированной HCl растворение более медленное: за 18 ч при 110° потеря массы 0,34%.

Фтористый водород и плавиковая кислота быстро действуют на молибден, переводя его во фториды. Разбавленная H_2SO_4 ($d=1,3$) слабо действует на молибден даже при 110° . Концентрированная H_2SO_4 ($d=1,82$) на холоду действует слабо: за 18 ч потеря массы 0,24%. При 200 — 250° растворение идет быстрее. Фосфорная и органические кислоты воздействуют на металл слабо, но в присутствии окислителей (в том числе воздуха) растворимость заметно увеличивается. Растворы щелочей и аммиака действуют на молибден медленно, но их действие усиливается окислителями с повышением температуры. Газообразный аммиак при высокой температуре переводит молибден в черную порошкообразную смесь нитридов с общим содержанием азота до 3%. Азот растворяется в молибдене незначительно. Окислы азота окисляют молибден. Фтор образует летучие фториды молибдена. Хлор и бром реагируют с ним при температуре красного каления; иод реагирует очень медленно. В присутствии влаги галогены взаимодействуют с молибденом на холоду. Сера не реагирует с ним до 400 — 450° , а при более высокой температуре образует дисульфид MoS_2 . Сероводород взаимодействует с молибденом при высокой температуре, образуя

MoS_2 . В парах хлоридов серы образуются сульфохлориды молибдена. Молибден медленно взаимодействует с растворами солей в соответствии с рядом напряжений. Расплавы щелочей, особенно быстро при интенсивном перемешивании, переводят его в молибдаты. Расплавы некоторых солей при нагревании воздействуют на молибден, либо переводя его в молибдаты, либо (в случае галогенидных солей) — в галогениды молибдена.

С углеродом в восстановительной среде молибден реагирует, образуя карбиды. Диффузия углерода в молибден начинается ниже 1000° , что делает металл хрупким. Окись углерода и углеводороды при высокой температуре также карбидизируют молибден. Двуокись углерода при повышенной температуре окисляет его. Растворимость водорода в молибдене растет с повышением температуры до $0,5 \text{ см}^3$ в 100 г . Расплавленные натрий, калий, литий, галлий, свинец, висмут в отсутствие окислителей не действуют на молибден даже при значительной температуре. Расплавленные олово, алюминий, цинк, железо и некоторые другие металлы активно реагируют с ним.

Наиболее устойчивы соединения молибдена (VI). В них он проявляет себя как неметалл. Соединения Mo (II) и Mo (III) неустойчивы. Устойчивых катионов в растворах, даже в низковалентном состоянии, молибден не образует. Галогениды Mo (IV) и Mo (V) — соединения неионного типа. В растворах молибден (VI) входит в анион MoO_4^{2-} или в комплексные ионы. Простейший из комплексных ионов — ион молибденила MoO_2^{2+} . В реакциях молибденовой кислоты и молибдатов с минеральными и органическими кислотами получают ионы ацидо- и гетерополисоединений: $[\text{MoO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ и другие. Координационные числа молибдена в соединениях такого типа 4, 6, 8. С одним и тем же анионом молибден образует в растворах комплексы разного состава с разными координационными числами.

Соединения с кислородом. Окислы. Главнейшие четко идентифицированные окислы молибдена — трехокись MoO_3 (фаза α) и двуокись MoO_2 (фаза δ). Кроме того, получены окислы промежуточного между MoO_3 и MoO_2 состава: Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} , Mo_4O_{11} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ — фазы β , β' , γ , δ соответственно. Характер связи в окислах в основном ионный, частично ковалентный. Летучесть окислов подтверждает последнее.

MoO и Mo_2O_3 не выделены в свободном состоянии, хотя ранее сообщалось об их существовании. Рентгенографически идентифицирована фаза, содержащая кислород в количестве, соответствующем составу Mo_3O . Окисел MoO_2 более тугоплавок и термодинамически устойчивее, чем MoO_3 .

Молибденовый ангидрид MoO_3 (фаза α) — высший окисел молибдена. Это кристаллический порошок, белый на холоду и желтеющий при нагревании. Структура его орторомбическая, форма кристаллов игольчатая или таблитчатая. Элементарная ячейка MoO_3 содержит четыре молекулы. В молекуле MoO_3 у Mo к. ч. 6; он находится в центре октаэдра, в вершинах которого помещаются атомы кислорода. Тонкие кристаллы окисла прозрачны, слегка окрашены цветами интерференции; молекулярный объем $30,69 \text{ см}^3/\text{моль}$ (при

21°); т. пл. 795°, т. кип. 1155°. MoO_3 начинает возгоняться при 550—600°, образуя на более холодных стенках сосуда тонкие блестящие иглы. Давление пара MoO_3 приведено в табл. 30. В газовой фазе существует в виде тримера $(\text{MoO}_3)_3$.

Таблица 30

Давление пара

Т, К	p , мм рт. ст.	Т, К	p , мм рт. ст.	Т, К	p , мм рт. ст.	Т, К	p , мм рт. ст.
869	0,0046	1093	10,1—12,6	1273	167,500	1428	760,000
973	0,356	1173	53,900	1373	476,200		

Загрязнение MoO_3 окислами других металлов (особенно CaO , MgO , FeO) заметно снижает давление его пара. Выше 1000° MoO_3 диссоциирует на MoO_2 и O_2 . По данным [4], этот процесс протекает выше 1700°. $\Delta H_{\text{обр}}^{298} \text{MoO}_3 = 178,1$ ккал/моль, $\Delta H_{\text{исп}} 35,2$ ккал/моль. Твердая MoO_3 — диэлектрик, расплав — проводник тока.

MoO_3 — одно из важнейших соединений молибдена. Это, в частности, промежуточный продукт в производстве металла и его соединений. Легкая возгоняемость используется для получения технически чистого продукта из высококачественных рудных концентратов и отходов металлического молибдена. MoO_3 получается окислением молибдена в токе воздуха или кислорода, окислением сульфидов молибдена и многих других его соединений, прокаливанием молибденовой кислоты и молибдата аммония:



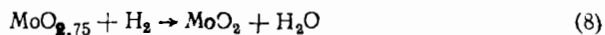
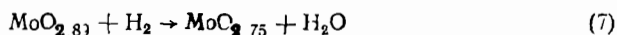
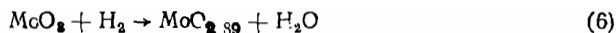
Растворимость MoO_3 в воде при 23° 2,05 г/л, при 80° 5 г/л; pH первого раствора 4,0—4,5. При подкислении воды растворимость MoO_3 в ней увеличивается. Это связано с образованием изо- и гетерополи-соединений. Разные кислоты в различной степени увеличивают растворимость MoO_3 . Органические кислоты могут восстанавливать Mo(VI) до низших валентностей. Растворение MoO_3 в растворах аммиака и щелочей дает растворы молибдатов и полимолибдатов.

Восстановители легко восстанавливают MoO_3 до низших окислов, а при более высокой температуре — до металла. Водород при 470° полностью восстанавливает MoO_3 :

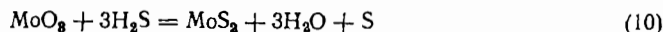


Восстановление MoO_3 в Mo протекает в четыре стадии [4]*:

* По [7], восстановление MoO_3 до Mo протекает только через стадию образования MoO_2 , а окисел Mo_4O_{11} образуется за счет вторичной реакции между MoO_3 и MoO_2 . Возможно, что это образование и восстановление промежуточных окислов $\text{MoO}_{2.89}$, $\text{MoO}_{2.75}$, MoO_2 протекает с большой скоростью, и уловить их не всегда удастся.



Сероводород и некоторые сульфиды металлов, реагируя с MoO_3 , образуют при высокой температуре дисульфид:



Оксид углерода и углеводороды восстанавливают MoO_3 до Mo . Но около 1000° начинается частичное образование карбида молибдена. Поэтому в молибдене, получаемом из окислов восстановлением углеродом, всегда содержится связанный углерод. Восстановление MoO_3 углеродом и его соединениями также (см. выше) протекает через образование промежуточных окислов. Так, метан при 700° восстанавливает MoO_3 до MoO_2 , а при 900° — до Mo . Оксид углерода при высоком давлении образует с MoO_3 карбонил $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Алюминий и кремний восстанавливают с разной степенью активности молибденовый ангидрид до металла или образуют сплавы.

Хлор и некоторые хлориды (CCl_4 , HCl , NaCl , FeCl_3 и др.), реагируя с MoO_3 при 100° и выше, образуют в отсутствие воздуха оксихлориды молибдена, чаще MoO_2Cl_2 . Газообразный HCl при $150\text{--}200^\circ$ возгоняет белый сублимат $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$, или $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Эта реакция используется в аналитической химии. Бромистый водород при нагревании и фтористый водород на холоду превращают MoO_3 в оксидбромиды и оксифториды.

Концентрированные H_2SO_4 , HCl , HNO_3 растворяют MoO_3 в значительном количестве, особенно серная (табл. 31). В последнем слу-

Таблица 31

Растворимость молибденовой кислоты в минеральных кислотах при 20° [7, 32]

Серная кислота			Соляная кислота			Азотная кислота		
нормальность кислоты	равновесная концентрация Mo в раство- ре, г/л	состав осадка	нормальность кислоты	равновесная концентрация Mo в раство- ре, г/л	состав осадка	нормальность кислоты	равновесная концентрация Mo в раство- ре, г/л	состав осадка
1	22,1	H_2MoO_4	1	3,6	H_2MoO_4	1	3,8	H_2MoO_4
3	82,2	»	3	28,3	$\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2	6,1	$\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
6	183,8	$\text{Mo}_2\text{O}_5\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	8	151,5	H_2MoO_4	6	14,3	»
9	229,1	$\text{MoO}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	11	280,0	»	7	9,3	H_2MoO_4
10	209,3	»				11	1,7	»

чае образуется раствор сульфомолибденовой кислоты $\text{H}_2[(\text{MoO}_3)_2\text{SO}_4]$, из которого может быть выделен сульфангидрит $\text{MoO}_3 \cdot \text{SO}_3^*$. Плави-
ковая кислота растворяет MoO_3 с образованием фторомолибденовой кислоты.

* Или MoO_2SO_4 — молибдендиоксидсульфат, сульфат молибденила.

MoO_3 при спекании или сплавлении с оксидами металлов, карбонатами и бурой дает соли молибденовой кислоты — молибдаты. При сплавлении MoO_3 с WO_3 получается эвтектика с 2% WO_3 . В системе V_2O_5 — MoO_3 образуется фаза, близкая по составу к $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$.

Электролиз MoO_3 в фосфатной и боратной ваннах [1] дает возможность получить при более низкой температуре MoO_2 , а при более высокой — Mo .

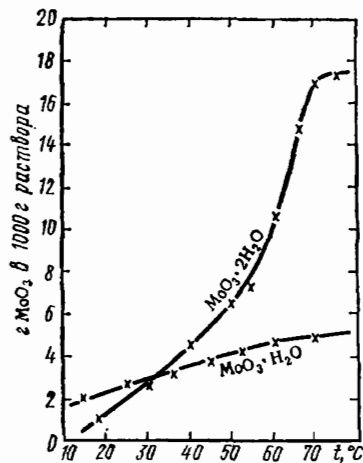


Рис. 44. Зависимость растворимости гидратов MoO_3 в воде от температуры

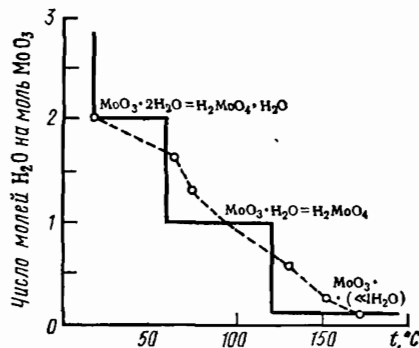


Рис. 45. Кривые обезвоживания гидратов MoO_3

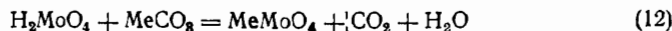
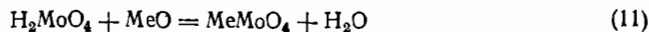
Гидраты окисла MoO_3 . Известны два гидрата трехокси молибдена: $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Моногидрат $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет α - и β -модификации. Альфа-модификация устойчива ниже 60° , бета — выше 60° . Бета-модификация менее растворима, чем альфа. Альфа-модификация медленно выделяется из растворов молибдатов, подкисленных азотной кислотой, а также при обезвоживании дигидрата.

На рис. 44 показана зависимость растворимости обоих гидратов в воде от температуры. Следы кислот и оснований сильно влияют на растворимость MoO_3 . На рис. 45 даны кривые обезвоживания гидратов трехокси молибдена для свежесажженного осадка и ссадка после длительного стояния. После некоторого стояния ссадка образуется дигидрат.

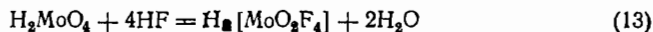
$\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, или H_2MoO_4 , — белые мелкие кристаллы гексагональной системы. Белая кислота получается действием соляной кислоты на растворы молибдатов на холоду. Осаждением при 25 — 45° смесью равных объемов азотной и соляной кислот получена оранжевая форма моногидрата. Дигидрат $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, или $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, образуется при стоянии подкисленного раствора молибдатов в течение нескольких

недель, а также при внесении затравки $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в сильно подкисленный раствор парамолибдата аммония. Это желтые, мелкие, моноклинные кристаллы.

Молибденовая кислота H_2MoO_4 , как и MoO_3 , реагирует при повышенной температуре с окислами, гидратами окислов, карбонатами щелочных, щелочноземельных и других металлов, давая соответствующие молибдаты:



С фосфорной, кремниевой, мышьяковой и многими другими неорганическими и органическими кислотами молибденовая кислота образует комплексные соединения. Так, плавиковая кислота дает фтороксимолибденовую кислоту:



При взаимодействии MoO_3 с концентрированной серной кислотой, как уже сказано выше, образуется молибдендиоксидсульфат MoO_2SO_4 . При взаимодействии последнего с растворами щелочных сульфатов образуются комплексные оксосульфатомолибдаты типа $\text{Me}_2^I[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{SO}_4]$ и др. Аналогично этому образуются оксофторомолибдаты типа $\text{Me}_2[\text{MoO}_2\text{F}_4]$ [2].

Состояние молибденовой кислоты в растворах зависит от кислотности и разбавления последних. При большом разбавлении ($<10^{-4}$ моль/л, $\text{pH} > 5,5$) молибденовые кислоты находятся в растворе в виде простых молекул. В более концентрированных растворах и при $\text{pH} < 6$ происходит полимеризация молекул. Степень сложности образующихся комплексов также зависит от pH^* .

О к и с л ы с о с т а в а MoO_x (где $2 < x < 3$). В этой области установлены семь самостоятельных фаз: α , β , β' , ξ , γ , η , κ , δ . Некоторые их свойства приведены в табл. 32.

При нагревании в вакууме смесей $\text{Mo} + \text{MoO}_3$ состав продуктов получается различным в зависимости от температуры.

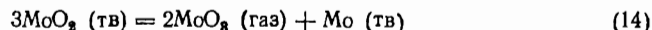
Г и д р а т ы о к и с л о в с валентностью металла между VI и IV получены в виде соединений $\text{MoO}(\text{OH})_3$ и, возможно, $\text{Mo}(\text{OH})_5$. Первый образуется в результате электрохимического восстановления молибденовой кислоты или восстановления ее серебром, ртутью, иодистоводородной кислотой при определенном pH. Первоначально выпадает коричневый осадок $\text{Mo}(\text{OH})_5$, который дегидратируется до $\text{MoO}(\text{OH})_3$. Последний имеет красно-коричневый цвет. Восстановление иодистоводородной кислотой дает коллоидные осадки, близкие по составу к $\text{Mo}(\text{OH})_5$. При действии щелочей на молибденовую синь также выпадают осадки $\text{MoO}(\text{OH})_3$. Все эти осадки довольно легко окисляются, особенно под действием окислителей, до молибденовой кислоты. Выше 750° устойчивы только MoO_3 и MoO_2 .

* См. ниже «Изополисоединения».

Состав и свойства окислов молибдена

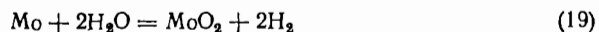
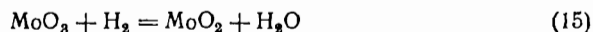
Фаза	Формула	Цвет	Кристаллическая структура	Плотность, г/см ³
α	MoO_3	Белый	Орторомбическая, слоистая	4,692
β	Mo_8O_{23}	Сине-черный с металлическим блеском	Моноклинная	4,32
β'	Mo_9O_{26}	Сине-черный, иногда фиолетовый или золотистый	Моноклинная	4,26
ξ	Mo_9O_{26}	То же	Триклинная	
γ	Mo_4O_{11}	Синий, темно-фиолетовый	Орторомбическая	4,15
η	(между $\text{MoO}_{2,75}$ и $\text{MoO}_{2,70}$)	Фиолетовый	Моноклинная	4,17
κ	$\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$	Черный	Орторомбическая	
δ	MoO_2	Коричневый, золотистый	Моноклинная	6,34

Д в у о к и с ь MoO_2 . Некоторые физические свойства двуокиси молибдена см. в табл. 26. MoO_2 не плавится и очень медленно сублимирует под вакуумом, частично разлагаясь:

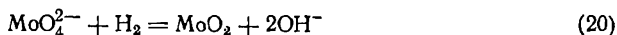


Эта реакция подтверждается рентгенфазовым анализом, который обнаруживает в продуктах испарения также MoO_2 , что говорит и о непосредственном испарении MoO_2 . Расчетом доказано, что газовая фаза состоит из 29% MoO_2 и 71% MoO_3 . Соответствующие парциальные давления MoO_3 и MoO_2 при 1818 К—0,076 и 0,176, при 1949 К—0,318 и 0,735, при 2028 К—1,13 и 2,61 мм рт. ст. Твердая двуокись молибдена диссоциирует на молибден и кислород при 2250 ± 50 К и 1 атм. Двуокись молибдена парамагнитна; полупроводник.

MoO_2 может быть получена частичным восстановлением MoO_3 (реакции 15—17), умеренным окислением металла (реакции 18—19), электролизом водных растворов или расплавов молибдатов, восстановлением водородом растворов молибдатов под давлением, прокаливанием молибдата или парамолибдата аммония и другими способами. Только первые два способа позволяют получать достаточно чистую двуокись при условии применения чистого восстановителя или окислителя:

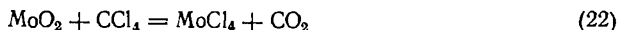


Восстановление молибдата натрия в растворе водородом под давлением протекает по схеме



Процесс идет при 200°, 60 атм и рН 2. Присутствие порошка молибдена облегчает процесс, создавая центры кристаллизации MoO_2 [6]. Тепловой эффект образования MoO_2 из элементов $\Delta H^\circ_{228} 140,8$ ккал/моль [4]. Водород, окись углерода и другие восстановители восстанавливают MoO_2 до металла.

Пары воды, двуокись углерода и другие вещества при высокой температуре окисляют MoO_2 до MoO_3 . В растворах щелочей и кислот в присутствии окислителей MoO_2 также окисляется, что вызывает последующее растворение осадка. Хлор при 300° и выщелачивает MoO_2 диоксидхлорид MoO_2Cl_2 , а CCl_4 при 250° — тетрахлорид MoCl_4 :



Хлористый водород не действует на MoO_2 (отличие от MoO_3 и WO_3), что используется для отделения MoO_2 от MoO_3 .

В отсутствие кислорода и других окислителей двуокись молибдена при нагревании реагирует с гидроокисями щелочноземельных металлов и окисью магния, образуя соединения типа MeMoO_3 .

Гидрат окисла Mo_2O_3 . Этот окисел в негидратированном состоянии не выделен. При длительном восстановлении растворов молибденовой кислоты и ее солей получается гидрат окисла молибдена (III). Процесс проходит сначала через стадию образования молибденовой сини. Наличие иона Mo^{3+} на одной из стадий восстановления кислых растворов, содержащих первоначально Mo(VI) , установлено методами полярографии и потенциометрии [1]. Восстанавливают цинком, свинцом, их амальгамами, электролитически, а также водородом в присутствии Pd (катализатор). Бесцветный раствор Mo(VI) при восстановлении постепенно становится синим (молибденовая синь), зеленым, красно-коричневым и, наконец, черным, что характерно для Mo^{3+} .

Аммиак из черного раствора осаждает черный осадок Mo(OH)_3 . Сухой Mo(OH)_3 — аморфный порошок, не растворимый в воде и растворах щелочей. Легко растворяется в минеральных кислотах; при этом в отсутствие окислителя образуются соли Mo^{3+} . Выделены MoCl_3 , $\text{Mo}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$, комплексные соли $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

Низший окисел. Под действием пара калия на кислородные соединения молибдена получается смесь растворимых в воде молибдатов и черного порошка. При обработке смеси водой и спиртом выделяется водород и остается нерастворимый черный продукт. Рентгенографическое исследование продукта показывает наличие небольшого количества металлического молибдена и новой фазы с кубической решеткой (параметр $a=5,019 \pm 0,002$ Å), принятой за Mo_3O . При нагревании смеси $\text{MoO}_2 + \text{Mo}$ до 1000° без доступа воздуха выделена кубическая фаза с $a=5,54$ Å и со средним содержанием кислорода, соот-

ветствующим составу Mo_3O . Аналогичные фазы были выделены и для других металлов VI группы — хрома и вольфрама. Вычисленная плотность этой фазы 8,86. При нагревании Mo_3O неустойчива [5].

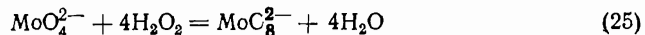
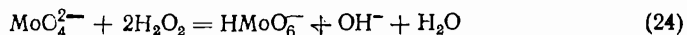
Молибденовая синь. При частичном восстановлении растворимых соединений Mo(VI) или частичном окислении таких же соединений низшей валентности образуется так называемая молибденовая синь. Раствор становится синим. Отношение $\text{Mo(VI)}:\text{Mo(V)}$ в ней колеблется между 3,44 и 6,03. Это соответствует стехиометрическим формулам кислородного соединения $\text{MoO}_{2,89}-\text{MoO}_{2,93}$. Синь — соединение непостоянного стехиометрического состава, включающее Mo(VI) и Mo(V) , сильно гидратировано и имеет коллоидный характер. Теряет воду при $\sim 320^\circ$. В обезвоженных продуктах обнаруживается смесь соединений Mo(VI) и Mo(V) . Из сини выделено соединение, отвечающее составу $\text{Mo}_8\text{O}_{15}(\text{OH})_6 \cdot \text{Mo}_5\text{O}_7(\text{OH})_8$. На основании рентгеновских исследований можно считать, что синь — соединение переменного состава, колеблющегося около указанной формулы.

Перекисные соединения. Молибден образует перекисные соединения нескольких составов. Пероксимолибдаты образуются под действием перекиси водорода на кислые растворы молибдатов. Растворы окрашиваются в цвета от желтого до оранжево-красного. Из растворов могут быть выделены окрашенные осадки перекисных соединений. Простейшие пероксимолибдаты имеют формулы $\text{Me}^{\text{I}}\text{HMoO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{MoO}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Эти соединения соответственно желтое и красное. Последнее взрывчато. Структура перекисных соединений молибдена обладает характерной перекисной группировкой кислородных атомов

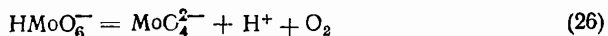


а сами соединения — характерными реакциями перекисных соединений. Свободная пероксимолибденовая кислота $\text{H}_2\text{MoO}_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ — желтый аморфный порошок.

Образование простейших пероксисоединений протекает по схемам:



Образующиеся в кислой среде OH^- -ионы связываются H^+ -ионами кислоты — происходит количественное выделение пероксисоединения. Более сильное подкисление разрушает перекисные соединения:

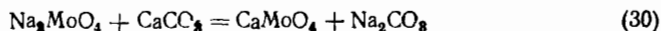
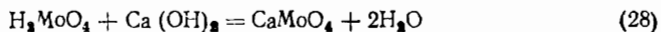
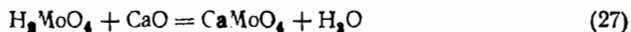


Существуют перекисные молибденовые соединения и более сложного состава, например пероксигексамлибдаты.

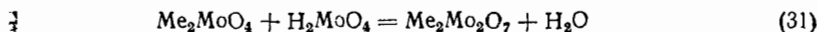
Молибдаты. Соли молибденовых кислот, содержащих Mo(VI) , известны трех типов: нормальные молибдаты, изопероксимолибдаты и

«основные» молибдаты*. В нормальных молибдатах одновалентных металлов отношение $\text{Me}_2\text{O} : \text{MoO}_3 = 1$. В изополимолибдатах $\text{Me}_2\text{O} : \text{MoO}_3 < 1$. В «основных» молибдатах $\text{Me}_2\text{O} : \text{MoO}_3 > 1$. Нормальные молибдаты получены почти у всех металлов. Изополимолибдаты изучены в основном у щелочных металлов. Известны, хотя почти не изучены, изополимолибдаты некоторых других металлов, в частности щелочноземельных. «Основной» молибдат свинца (II) $\text{Pb}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_4$, или $2\text{PbO} \cdot \text{MoO}_3$, известен давно, как и водная основная соль меди $\text{CuMoO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, или $2\text{CuO} \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Общие формулы «основных» молибдатов щелочноземельных металлов $2\text{MeO} \cdot \text{MeO}_3$, или Me_2MoO_5 , и $3\text{MeO} \cdot \text{MoO}_3$, или Me_3MoO_6 [5, 10, 11]. Получены также соединения более сложного состава: $2(\text{Me}^{\text{I}}\text{O}) \cdot \text{Me}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{MoO}_3$ [8].

Нормальные молибдаты образуются обычными реакциями взаимодействия кислоты либо ее ангидрида с окислом или гидроокисью, либо обменным разложением между молибдатами и другими солями:



Реакции (27, 28, 30) протекают в твердой фазе при повышенных температурах, а реакция (29) — в растворах. Некоторые изополимолибдаты в твердой фазе получают взаимодействием нормального молибдата с молибденовой кислотой или с ее ангидридом:



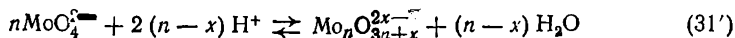
Изополимолибдаты — соли полимерных изополимолибденовых кислот. Есть ряд их типов, различающихся количеством молекул MoO_3 в их составе: димолибдат $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, тримолибдат $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, тетрамоллибдат $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, метамоллибдат $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{H}_{10}[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, гексамоллибдат $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Mo}_6\text{O}_{19} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, октамоллибдат $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Mo}_8\text{O}_{25} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, парамоллибдаты $\text{Me}_6^{\text{I}}\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Me}_{10}^{\text{I}}\text{Mo}_{12}\text{O}_{41} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Такая форма изображения изополимолибдатов упрощенная, так как они являются координационными комплексами (см. ниже). Известны, но менее изучены изополисоли щелочных металлов и аммония с большим числом атомов молибдена — 12, 16, 20, а также изополисоли многовалентных металлов.

Прочность изополисоединения связана с поляризующим действием катиона второй сферы. Чем сильнее поляризующее действие этого катиона, тем менее прочен комплекс. Так, меньший ион Li^+ вызывает более сильное поляризующее действие, чем ионы Na^+ и K^+ ; соответственно димолибдат лития менее прочен, чем димолибдаты натрия и калия.

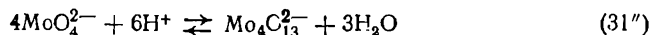
* Некоторые авторы эти и аналогичные соединения называют оксомолибдатами (оксовольфраматами) или ортосолимолибдатами (ортовольфраматами) [11].

В водных растворах форма или степень «полимеризации» образующегося изополисоединения зависит от рН. В растворе существует равновесие между изополианионами, смещающееся в сторону преимущественного образования того или иного из них в зависимости от рН. В растворе помимо MoO_4^{2-} установлено существование ионов $[\text{HMo}_6\text{O}_{21}]^{5-}$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, $[\text{H}_7\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}]^{3-}$, $[\text{H}_7\text{Mo}_{24}\text{O}_{78}]^{5-}$ и $[\text{H}_9\text{Mo}_{24}\text{O}_{78}]^{3-}$, или соответственно гекса-, гепта- (или пара-), окта-ионов и др. Известны полимолибдаты с разной степенью замещения металлом ионов H^+ соответствующих поликислот. В выделяющихся из растворов осадках чаще, видимо, присутствуют одновременно несколько изополисолей [2, 8].

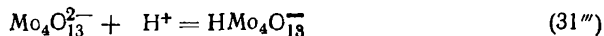
Образование полианиона из MoO_4^{2-} в общем виде можно представить по следующей схеме [7]:



Примеры



Форма и состав полииона изменяются также в результате присоединения протона:



Область кислотности, в которой существует данный ион, изменяется в зависимости от концентрации раствора; рН начала образования данного полимерного иона возрастает с увеличением концентрации.

Характерный пример образования изополимолибдата в водном растворе — получение парасоли натрия или аммония при нейтрализации щелочного раствора молибдата до рН 6—5,5 соляной кислотой. Нормальные молибдаты Me_2MoO_4 устойчивы при $\text{pH} \geq 6,5$. При $\text{pH} 2—5,5$ образуются гексамолибдаты $\text{Me}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и др. Метамолибдаты образуются при $\text{pH} 1,9—2,6$ [29]. При $\text{pH} < 1,25$ получаются додекамолибдаты $\text{Me}_{18}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$ и далее — оксокаатионы MoO_2^{2+} и др. При $\text{pH} 0,9$ частично выделяется гидрат $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем подкислении осадок гидрата растворяется, образуя растворимые гетерополи-

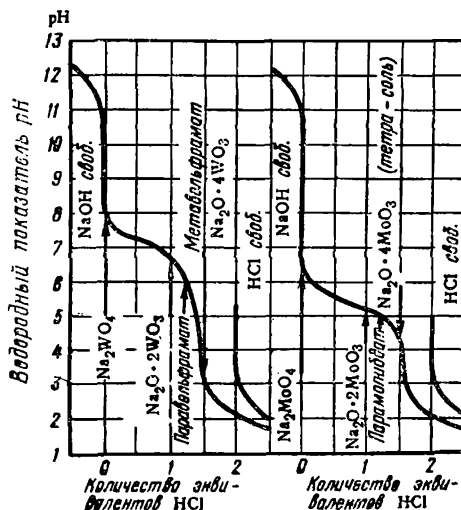
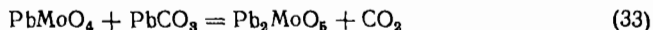
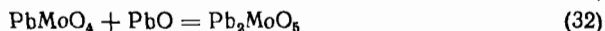


Рис. 46. Кривые потенциометрического титрования молибдатов и вольфраматов натрия

молибдаты. На рис. 46 представлены кривые потенциметрического титрования нормальных молибдатов соляной кислотой.

Парамолибдаты (pH 5,0—6,5) и метамолибдаты (pH 1,9—2,6) существуют только в водной форме. При удалении из них воды они разлагаются на низшие соединения и воду. Это говорит о том, что вода входит в структуру молекул комплекса, а не является только кристаллизационной. Поэтому парамолибдаты и метамолибдаты относят к классу так называемых акваполисоединений, в которых комплексообразователем является водород или ион гидроксония H_3O^+ [2, 8].

«Основные» молибдаты получают схематически в результате присоединения к нормальному молибдату молекулы основного окисла высокотемпературными твердофазными реакциями или реакциями в солевом расплаве:

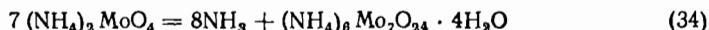


«Основные» соединения не существуют в растворах и разлагаются влагой воздуха [8].

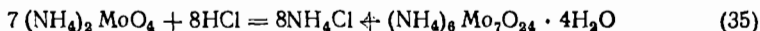
Молибдаты всех типов имеют большое значение в технологии молибдена. В частности, различная растворимость в воде нормального и парамолибдата аммония, а также молибдатов кальция, с одной стороны, и молибдата натрия — с другой используются в процессах очистки соединений молибдена при получении их из рудных концентратов.

У аммония и щелочных металлов известны и нормальные молибдаты, и изополимолибдаты. Нормальные соли есть и в водной, и в безводной формах; в растворах они получают при растворении молибденового ангидрида или молибденовой кислоты в избытке аммиака или щелочи. Кристаллический молибдат аммония $(NH_4)_2MoO_4$ из растворов не выделяется; при упаривании или нейтрализации кислотой его раствора выделяется парасоль $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, или упрощенно $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 4H_2O^*$; освобождается часть аммиака:

при выпаривании



при нейтрализации



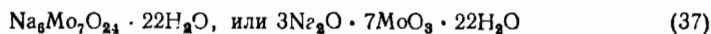
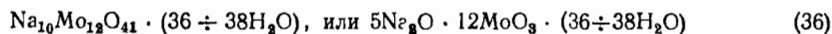
Нормальный молибдат аммония $(NH_4)_2MoO_4$ выделяется из водных растворов спиртом, но полученные кристаллы легко теряют аммиак и переходят в изополисоль. Парамолибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ кристаллизуется в виде призм моноклинной системы. Растворимость его при 20° в воде 300 г/л, при 80—90° 500 г/л. Плотность кристаллов 2,27 г/см³. При прокаливании соль начинает терять воду при 110°, при 150—200° переходит в тетрамолибдат, а выше 300—350° образуется MoO_3 . Димолибдат аммония кристаллизуется с одной молекулой воды — $(NH_4)_2Mo_2O_7 \cdot H_2O$, тримолибдат — с двумя — $(NH_4)_2Mo_3O_{10} \cdot 2H_2O$ и октамолибдат — с четырьмя —

* Или $5(NH_4)_2O \cdot 12MoO_3 \cdot 7H_2O$.

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_8\text{O}_{27} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Парамолибдат аммония — полупродукт при получении чистых соединений; применяется в аналитической химии.

В безводном состоянии помимо нормальной соли Na_2MoO_4 в системе существуют еще три изополисоединения: димолибдат $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, тримолибдат $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ и тетрамолибдат $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$. Плотность безводного Na_2MoO_4 при 18° $3,27 \text{ г/см}^3$, т. пл. 687° . Из водных растворов до 10° кристаллизуются бипирамиды ромбической системы соли $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выше 10° — соль $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, которая теряет воду при 100° . Ди-, три- и тетрамолибдаты выделены в безводном состоянии из расплавов. Растворимость молибдата натрия в воде значительна: при 0° — $30,63$, при $15,5^\circ$ — $39,7$, при $51,5^\circ$ — $41,27$ и при 100° — $45,57\%$ безводной соли. Плотность $39,42\%$ -ного раствора Na_2MoO_4 при 25° $1,43$, а $6,31\%$ -ного $1,1085 \text{ г/см}^3$ (4 — 15°).

У парамолибдата натрия описаны два состава:



Первый парамолибдат кристаллизуется из слабокислых растворов (рН 5). Его растворимость $61,9 \text{ г}$ безводной соли в 100 г раствора при 30° . Второй парамолибдат получен при выпаривании растворов молибдата натрия. Его растворимость $46,9 \text{ г}$ безводной соли в 100 г раствора при 24° и $50,06 \text{ г}$ — при 30° . Формула парамолибдата натрия, как гетерополисоединения, $\text{Na}_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{MoO}_4)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Парамолибдат натрия при обработке кислотой переходит постепенно в осадки гидратов MoO_3 , а при обработке щелочью — в нормальный молибдат.

По Розенгейму, состав метамолибдата натрия $\text{Na}_6\text{H}_4[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ приближается по стехиометрии к $4\text{MoO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Он образуется при нейтрализации щелочных растворов молибдата натрия до рН $3,2$ — $4,0$ [5, 1, 2].

Нормальные молибдаты лития, калия, рубидия и цезия хорошо растворяются в воде. За исключением литиевой соли, все они выделяются из водных растворов в виде кристаллогидратов с двумя или десятью молекулами воды. Молибдат лития кристаллизуется в виде безводной соли.

Безводные молибдаты щелочных металлов можно получить, спекая или сплавляя соответствующие окислы, гидраты или карбонаты с молибденовым ангидридом в условиях, исключающих улетучивание последнего. При 1000 — 1200° безводные молибдаты в различной степени испаряются и диссоциируют на MoO_3 и щелочной окисел. Степень диссоциации солей уменьшается от лития к натрию, а затем увеличивается в ряду калий—рубидий—цезий. Скорость испарения солей возрастает от лития к цезию.

Безводный молибдат лития плавится при 705° , калия — при 926° , рубидия — при 929° и цезия — при 925° . Растворимость в воде безводного молибдата лития при 20° $46,13\%$, молибдата калия при 25° $\sim 65\%$. Молибдат рубидия заметно расплывается на воздухе. Существуют безводные ди-, три- и тетрамолибдаты лития, натрия, калия и рубидия.

Димолибдат цезия не выделен. Калий, рубидий и цезий дают также гекса- и октамолибдаты. С возрастанием ионных радиусов щелочных элементов растет склонность к образованию более «кислых» молибдатов. Температуры плавления безводных изополимолибдатов понижаются в направлении от калия к цезию и растут с увеличением числа MoO_3 в молекуле. Наиболее устойчивы при 1000—1200° димолибдаты лития и натрия и тримолибдаты калия, рубидия и цезия. В пределах каждой из указанных двух групп прочность соли возрастает с увеличением ионного радиуса катиона.

Водные изополимолибдаты лития, калия, рубидия и цезия получены нескольких составов. У лития, калия, и рубидия известны парамолибдаты состава $\text{Me}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. У литиевой соли $n=12$ или 28, у рубидиевой и калиевой $n=4$. Выделен цезиевый парамолибдат $\text{Cs}_{10}\text{Mo}_{12}\text{O}_{41} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Тримолибдаты выделены у всех четырех металлов. Число молекул воды в них 3, 4 и 7. Получены октамолибдаты калия с 13 молекулами воды, лития — с 11, рубидия — с 4. Имеются и другие изополимолибдаты щелочных металлов.

Молибдаты щелочноземельных металлов и бериллия могут быть получены осаждением из растворов, при высокотемпературных реакциях в твердых фазах и обменными реакциями в расплавах. Так, молибдат кальция осаждается в виде белого мелкокристаллического осадка из раствора CaCl_2 и Na_2MoO_4 :



В твердых фазах тот же молибдат кальция получается взаимодействием CaO или CaCO_3 с MoO_3 :

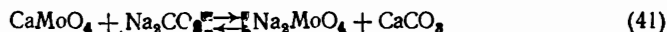


Аналогичными путями можно получить молибдаты и других металлов этой группы. Реакция (39) начинается ниже 400° и протекает в интервале 500—685° практически до конца за 30—40 мин [5, 7, 12]. Экзотермический эффект реакции — около 26,5 ккал/моль. Реакция (40) эндотермична (тепловой эффект около — 16 ккал) и начинается около 300°, интенсивно протекая в интервале 500—600° и практически заканчиваясь к 650°. Как для всех реакций в твердых фазах, скорость и полнота протекания реакций (39), (40) и подобных им для других соединений щелочноземельных металлов с MoO_3 при данной температуре зависят от размеров частиц взаимодействующих веществ.

Молибдаты щелочноземельных металлов нелетучи и устойчивы при высокой температуре. Это используется, в частности, при введении молибдена в ферросплавы в виде молибдата кальция. Молибдаты кальция, стронция и бария осаждаются из растворов в виде белых тяжелых осадков. Плотность молибдата кальция — 4,4—4,5, стронция и бария — около 5. Молибдаты всех трех металлов кристаллизуются в виде бипирамид тетрагональной системы. Кристаллы молибдата магния относятся к триклинной системе (до 350°), что, как и растворимость в воде, отличает его от первых трех молибдатов. MgMoO_4 хорошо

растворим, а молибдаты кальция, стронция и бария мало растворимы в воде. Растворимости CaMoO_4 при 0° 0,0044%, при 100° 0,02%. Известны следующие кристаллогидраты молибдатов щелочных земель: $\text{CaMoO}_4 \cdot (1-2)\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaMoO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgMoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgMoO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Молибдаты кальция, магния, стронция, бария разлагаются крепкими кислотами — выпадает желтоватый осадок H_2MoO_4 или образуются растворимые гетерополисоединения и соли молибденила в зависимости от концентрации, избытка кислоты и температуры. CaMoO_4 незначительно разлагается слабыми растворами аммиака. Так, при часовой обработке 1%-ным раствором аммиака в раствор переходит 1,9% молибдена от взятого количества, что превышает растворимость CaMoO_4 в воде. CaMoO_4 медленно и обратимо разлагается при взаимодействии с раствором соды [6]:



Константа равновесия реакции (41) изменяется от 1,45 до 3,82 (в зависимости от температуры и метода получения CaMoO_4). Приближенные уравнения изменения свободной энергии реакции (41) имеют вид:

$$\Delta F = -3999,9 + 15,29 T \quad (\text{для } \text{CaMoO}_4, \text{ осажженного из растворов});$$

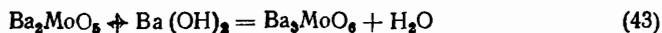
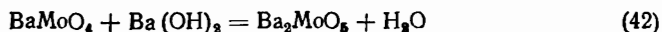
$$\Delta F = -3839,7 + 13,18 T \quad (\text{для } \text{CaMoO}_4, \text{ полученного прокаливанием смеси окислов}) [6].$$

Растворимость в воде молибдата кальция (вероятно, и других щелочноземельных молибдатов) в смеси с молибденовым ангидридом выше, чем без добавки MoO_3 . Это может объясняться образованием изополимолибдатов, более растворимых, чем нормальные соли.

Двойные молибдаты магния-аммония, калия-аммония, тройные калия-магния-аммония и других мало растворимы в воде. Двойная соль магния-аммония выпадает в виде тяжелого мелкокристаллического осадка и используется в аналитической практике.

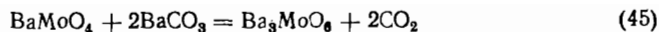
Парамолибдат магния $\text{Mg}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ мало растворим в холодной воде. Аналогичный парамолибдат бария выпадает в виде аморфного осадка. Выделены также три- и тетрамолибдаты магния, кальция и бария. Общая формула тримолибдата — $\text{MeMo}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 3$ для бариевой соли, 6 — для кальциевой и 10 — для магниевой. Метамолибдаты тех же металлов имеют упрощенную (см. выше) общую формулу $\text{MeMo}_4\text{O}_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где для солей кальция и бария $n = 5$ и 9 соответственно.

«Основные» молибдаты бария и стронция типа Me_2MoO_5 и Me_3MoO_6 получены Шольдером с сотрудниками в виде порошков желтого цвета по типовым твердофазным реакциям при высокой температуре, например:



Изоморфны аналогичным вольфраматам. Возможны реакции, применяемые для получения «основных» вольфраматов [5]:





Реакции (42 — 45) проводят преимущественно в среде азота или кислорода. «Основные» соли щелочноземельных металлов легко гидролизуются.

Нормальные молибдаты прочих металлов — Cu, Ag, Zn, Pb, Fe(II), Ni, Co, Bi и др. — получаются аналогично молибдатам щелочноземельных металлов осаждением из растворов, с помощью реакций в твердых фазах при высоких температурах (рис. 47) и из растворов в расплавленных солях.

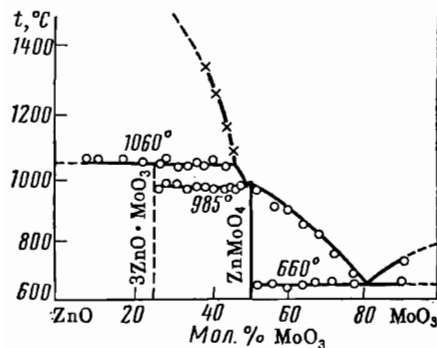
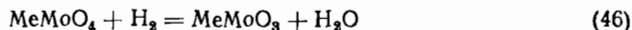


Рис. 47. Диаграмма состояния системы ZnO — MoO₃

Большинство из них нерастворимо в воде и разлагается в разной степени растворами аммиака, соды и кислотами [7]. В первых двух случаях получают растворимые молибдаты, в третьем случае в зависимости от концентрации и избытка кислоты — либо осадок молибденовой кислоты, либо растворы изоили гетерополисоединений, или солей молибденила.

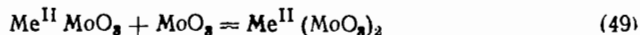
Молибдаты редкоземельных элементов (Ln) представляют интерес по своим физическим свойствам для квантовой техники. Изучены диаграммы состояния (Ln)₂O₃—MoO₃ и растворимость в системах Ln₂(MoO₄)₃—H₂O. Молибдаты редкоземельных элементов близки по свойствам к молибдатам щелочноземельных металлов. Диаграммы плавокости систем Ln₂(MoO₃)—MeMoO₄(Me^IMoO₄), где Me — щелочноземельные ионы, Me^I — щелочные см. в [14, 16].

Восстановлением нормальных молибдатов стронция и бария получены соединения Me(MoO₃)₂ и MeMoO₃. Эти же соединения образуются при взаимодействии окислов щелочноземельных металлов с MoO₂ или взаимодействием нормальных молибдатов с окислами в присутствии Mo:



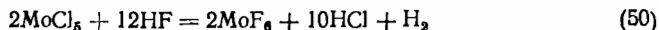
(Me во всех уравнениях — Mg, Ca, Sr, Ba).

MeMoO₃ имеют кубическую структуру (типа перовскита) с искажением. MgMoO₃ черный, CaMoO₃ черно-фиолетовый, SrMoO₃ красно-коричневый, BaMoO₃ красный. Получены окрашенные соединения тех же металлов типа Me₂MoO₄ восстановлением Me₂MoO₅ водородом. Соединения Me^{II}(MoO₃)₂, в которых молибден может быть представлен пятивалентным, получены для щелочноземельных металлов по реакции [5]

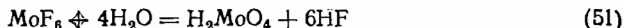


Соединения с галогенами. Молибден образует гексафторид MoF_6 , пентафторид MoF_5 , тетрафторид MoF_4 и трифторид MoF_3 ; гексахлорид MoCl_6 , пентахлорид MoCl_5 , тетрахлорид MoCl_4 , трихлорид MoCl_3 и комплексный псевдодихлорид $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$; тетрабромид MoBr_4 , трибромид MoBr_3 и комплексный псевдодибромид $[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4$. С иодом достоверно известно лишь два соединения — диiodид MoI_2 и триiodид MoI_3 . Помимо этих соединений, известен ряд оксигалогенидов и несколько менее достоверных соединений.

Ф т о р и д ы. Гексафторид получается действием сухого фтора в смеси с азотом на металл (в платиновой трубке), трифторида брома на металл при 250° , безводного HF на MoCl_5 :

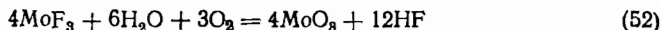


Гексафторид конденсируется при -70° в виде белых кристаллов и отгоняется под вакуумом при 40° . Плавится при $17,5^\circ$ и кипит при 35° . Молекула имеет октаэдрическую структуру с атомом металла в центре октаэдра и атомами фтора в вершинах его. Устойчив в сухом воздухе, хлоре, двуокиси серы. Гидролизуется:



Образует с фторидами щелочных металлов комплексные соли типа $\text{Me}_2[\text{MoF}_6]$.

Трифторид молибдена получается нагреванием MoBr_3 в токе безводного HF . При нормальных условиях твердый. При нагревании во влажном воздухе диссоциирует:



В сухом воздухе устойчив до 800° . При действии водорода восстанавливается до металла. Водой на холоду медленно разлагается.

О к с и ф т о р и д ы. У молибдена (VI) выделены два оксифторида — MoOF_4 и MoO_2F_2 . Это твердые, белые, тяжелые кристаллические вещества, получающиеся фторированием молибдена в присутствии кислорода или обменными реакциями MoO_3 с фторидами. Т.пл. MoOF_4 97° , т. кип. 180° . MoO_2F_2 возгоняется при 270° . Имеются производные от них комплексные соединения: у MoOF_4 — $\text{Me}^1\text{F} \cdot \text{MoOF}_4$, у MoO_2F_2 — $\text{Me}^1\text{F} \cdot \text{MoO}_2\text{F}_2$ и $2\text{Me}^1\text{F} \cdot \text{MoO}_2\text{F}_2$. Оксифториды молибдена растворяются в воде, разлагаясь вплоть до образования H_2MoO_4 . Растворяются в органических растворителях, восстанавливаясь (при этом меняется цвет раствора). Водный раствор MoO_2F_2 бесцветный.

Известен также оксифторид Mo(V) примерного состава $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{F}_4$. Красный. Образуется в отсутствие воздуха под действием безводного HF на MoO_3 при $300\text{—}400^\circ$. Не растворяется в воде, растворяется в плавиковой кислоте. Ему соответствуют комплексы типа $\text{K}_2\text{Mo}^{\text{V}}\text{OF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

У Mo(III) известен водный оксифторид $\text{MoOF} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=3\text{—}4$).

Х л о р и д ы. MoCl_6 термически очень неустойчив и чувствителен к малейшим следам влаги. Получен недавно длительным кипячением тионилхлорида с MoO_3 .

MoCl_5 получается хлорированием молибдена в отсутствие воды и воздуха при $600\text{--}750^\circ$. Кристаллизуется в виде темно-зеленых тригональных бипирамид. Т. пл. 194° , т. кип. 268° . Давление пара при сублимации:

$$\lg p = -\frac{4371}{T} + 8,591.$$

Давление пара жидкости:

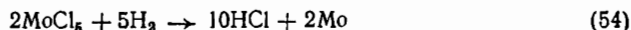
$$\lg p = -\frac{2663}{T} + 4,847$$

(p — в мм рт. ст.).

Плотность MoCl_5 2,9275. Он растворяется в безводном эфире, спиртах, углеводородах, кетонах, альдегидах, сероуглероде, аминах с образованием комплексов. При нагревании в отсутствие кислорода разлагается:



Водород при 900° восстанавливает его до металла:

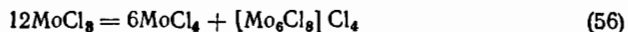


Восстанавливать можно над накаленной металлической нитью в токе его пара в смеси с водородом. В этом случае на нити осаждается плотный слой молибдена, но при 250° образуется трихлорид:



При нагревании MoCl_5 в сухом воздухе образуется оксихлорид $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$. При нагревании во влажном воздухе MoCl_5 полностью разлагается, образуя окси- и гидроксихлориды. В воде полностью гидролизуется с большим выделением тепла.

Концентрированные H_2SO_4 и HNO_3 переводят MoCl_5 в H_2MoO_4 и HCl . В соляной кислоте MoCl_5 растворяется. Образует продукты присоединения с POCl_3 , PCl_5 , NH_3 , эфиром. Тетрахлорид MoCl_4 образуется при нагревании MoCl_3 :



MoCl_4 выделяется из получающейся смеси возгонкой, так как другие компоненты нелетучи. Это твердое желто-коричневое вещество; т. пл. 320° , т. кип. 325° . Сублимирует, частично разлагаясь. Плотность $\sim 4 \text{ г/см}^3$.

Тетрахлорид получается хлорированием MoO_2 смесью Cl_2 и CCl_4 . При нагревании без доступа влаги и кислорода MoCl_4 диспропорционирует на MoCl_5 и MoCl_3 . При нагревании в присутствии влаги и кислорода образуются оксихлориды и гидроксихлориды. С рядом веществ, в том числе органических, тетрахлорид образует продукты присоединения.

Трихлорид MoCl_3 получается в виде твердого красного вещества частичным восстановлением MoCl_5 водородом при 250° , а также пропусканием смеси паров MoCl_5 с инертным газом над молибденом. Кро-

ме того, он может быть получен пропусканием газообразного HCl через сильноокислый раствор MoO_3 в соляной кислоте. В результате выделяется осадок MoCl_3 . С галогенидами щелочных металлов MoCl_3 дает комплексы типа $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ и $\text{K}_2[\text{MoCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

Трихлорид разлагается, не плавясь. Сублимирует в токе инертного газа. Устойчив в сухом воздухе при нормальной температуре, а при нагревании переходит в оксихлориды. При нагревании в инертном газе разлагается на MoCl_4 и комплексные нелетучие хлориды (смотрите реакцию 56. Водой и водными растворами щелочей разлагается соответственно при нагревании и на холоду. С аммиаком образует комплексы. Окислителями окисляется до H_2MoO_4 . В соляной кислоте не растворяется. Растворяется в солянокислых растворах MoO_3 , образуя комплексы. Пример структуры комплексного молибденхлоридного комплексного аниона показан на рис. 48.

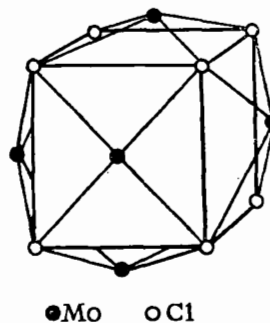
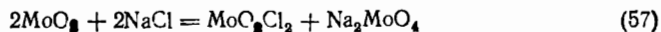


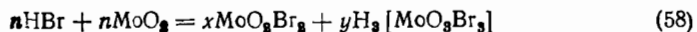
Рис. 48. Структура комплексного молибденхлоридного аниона

О к с и х л о р и д ы. Описаны оксихлориды MoOCl_4 , MoOCl_3 , MoO_2Cl_2 и др., а также гидратированные комплексные соединения молибдена разных степеней окисления: оксихлоромолибденовая кислота $\text{H}_2[\text{MoO}_3\text{Cl}_2]$, или $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$, хлорокись молибдена (III) $[\text{MoOCl}(\text{H}_2\text{O})_4]$. Известны комплексные оксихлориды типа $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]$, или $2\text{KCl} \cdot \text{MoOCl}_3$; $\text{K}[\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{MoOCl}_3$ и др. Оксихлориды получают гидролизом или окислением хлоридов, хлорированием оксидов молибдена или металла в присутствии хлорода, нагреванием оксидов молибдена с хлоридами металлов, например с NaCl :



MoO_2Cl_2 растворяется в воде. Все оксихлориды гигроскопичны.

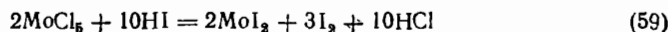
Б р о м и д ы. Все бромиды получают действием Br_2 на Mo^0 в среде CO . Так, черно-зеленые иглы тетрабромида получают около 600° при атмосферном давлении, трибромид — преимущественно при 350 — 500° . При более низком давлении или несколько более высокой температуре получается смесь бромидов, в том числе комплексных. Известны также красно-оранжевые кристаллы диоксибромида MoO_2Br_2 и желтые игольчатые кристаллы бромомолибденовой кислоты $\text{H}_3[\text{MoO}_3\text{Br}_3]$, или $\text{MoO}_3 \cdot 3\text{HBr}$; оба они, в частности, получают по реакции



Эти оксибромиды растворяются в воде, второй — с разложением. Получены оксибромид Mo(III) , $\text{MoOBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, растворимый в воде, и ряд комплексных бромидов.

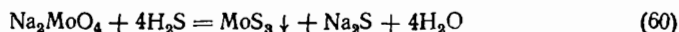
И о д и д ы. Достоверно известен лишь диодид молибдена MoI_2 . Получается он взаимодействием паров иода с металлом выше 1000°

[50], а также по реакции



Иод из реакционной смеси удаляется сероуглеродом. Существование иодидов MoI_5 , MoI_4 и MoI_3 пока не доказано [18].

Соединения с серой, селеном и теллуром. Сульфиды. Молибден образует сульфиды MoS_3 , Mo_2S_5 , MoS_2 , Mo_2S_3 . Первые два диссоциируют выше 400° . Помимо этих простых сульфидов, известны полисульфид $\text{Mo}(\text{S}_2)_2$, сульфосоли (тиомолибдаты) типа $\text{Me}_2^I \text{MoS}_4$ и др. Высший сульфид MoS_3 образуется при пропускании сероводорода в растворы молибдатов, например:



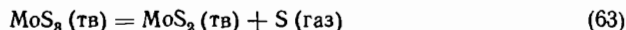
В щелочной среде осадок не выпадает — образуется растворимый тиомолибдат:



При подкислении раствора вновь выпадает осадок:

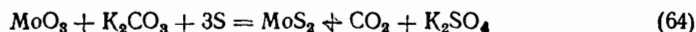


Реакция применяется в аналитической и технологической практике. Для полноты осаждения в раствор, содержащий молибден, пропускают избыток H_2S под давлением. MoS_3 выпадает в виде аморфного хлопьевидного черно-коричневого осадка. При нагревании распадается:

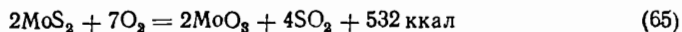


Парциальное давление паров серы над смесью MoS_2 — MoS_3 резко растет с температурой: при 355° $p=4$, при 418° $p=178,6$ мм рт. ст. [19]. Пентасульфид образуется тем же путем, что и трисульфид, но в растворах, содержащих Mo(V) .

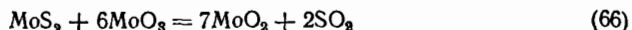
Дисульфид MoS_2 — важнейший минерал молибдена. Образуется в земной коре в высокотемпературных условиях. Имеет сложную слоистую гексагональную решетку (рис. 49). Не плавится при 1185° , как считалось ранее, а диссоциирует при 1650 — 1700° . Может быть получен нагреванием смеси MoO_3 , K_2CO_3 и S при температуре до 800° :



Структура MoS_2 , полученного искусственным путем, ромбоэдрическая [7]. Молибденит при 400 — 600° окисляется до MoO_3 :



При 600° протекают промежуточные реакции:



Пары воды окисляют MoS_2 при красном калении. Кислоты-окислители разлагают MoS_2 , переводя его в H_2MoO_4 ; неокисляющие кислоты не действуют на него. Сульфиды щелочных металлов и щелочи разлагают MoS_2 при сплавлении.

Селениды. Молибден образует четыре селенида: MoSe_3 , Mo_2Se_5 , MoSe_2 , Mo_2Se_3 . Первый из них образуется действием селеноводорода на молибдат аммония. MoSe_2 образуется восстановлением MoSe_3 водородом при красном калении. Все селениды черно-коричневые. MoSe_2 обладает металлическим блеском. Селениды по методам получения и свойствам близки к соответствующим сульфидам.

Теллуриды. Дителлурид молибдена MoTe_2 получается действием избытка Te^0 на Mo^0 при 815° . При более высокой температуре — между 815 и 950° — получено соединение Mo_2Te_3 . Дителлурид — серый, блестящий порошок, при нагревании диссоциирует на Mo_2Te_3 и теллур.

Соединения с азотом, фосфором и мышьяком. Нитриды. Взаимодействием порошка молибдена с аммиаком при 400 — 745° получены три фазы: MoN (δ -фаза); Mo_2N (γ -фаза); β -фаза, содержащая 28% N. Во всех трех фазах установлены определенные кристаллические структуры. В вакууме при нагревании они легко разлагаются.

Нитриды, как и карбид Mo_2C , и бориды (см. ниже) являются соединениями, в которых валентные соотношения не сохранены. Mo_3N и Mo_2N относятся к так называемым фазам внедрения, в которых атом неметалла внедряется между атомами металла, при этом сохраняется структура последнего. MoN имеет более сложную структуру и не может быть отнесен к фазам внедрения [5].

Фосфиды и арсениды. Известны три фосфида молибдена: MoP_2 , MoP и Mo_3P . Дифосфид MoP_2 — черный порошок. Получается нагреванием смеси порошка молибдена с красным фосфором при 550° в запаянной трубке. Не растворяется в соляной кислоте, но растворим в азотной и других окисляющих кислотах. Монофосфид MoP получается нагреванием дифосфида выше 550° :



а также совместным восстановлением MoO_3 и фосфатов углеродом (в угольном тигле) или электролизом. MoP_2 имеет металлический вид. Устойчив в HCl и щелочах. При действии окислителей разлагается, как и при нагревании на воздухе, со вспышкой фосфора. Mo_3P получен электролизом расплава смеси Na_3PO_3 , MoO_3 , NaCl . На воздухе устойчив. Плавится выше 1700° .

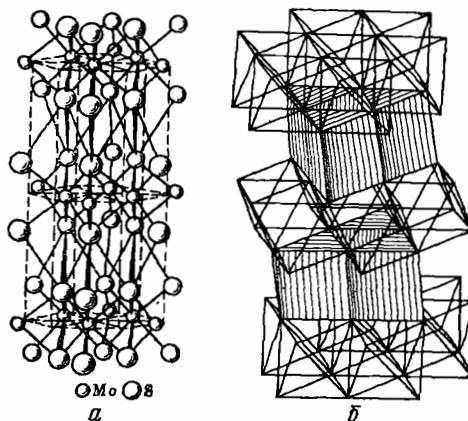


Рис. 49. Структура молибденита MoS_2 .
а — гексагональная модификация; б — гексагональный молибденит в виде координационных полиэдров (треугольных призм); видно, что основания призм примыкают к пустым тетраэдрам

Выделены два арсенида молибдена: MoAs_2 и MoAs . Первый получается в виде черного порошка нагреванием смеси порошкообразных молибдена и мышьяка при 570° . Второй получается электролизом при 800° расплава MoO_3 и NaAsO_3 в смеси NaF и буры. Это серо-синеватый порошок. Разлагается окислителями. Устойчив в HCl и щелочах.

Соединения с углеродом. К а р б и д ы. Молибден с углеродом образует два карбида: Mo_2C и MoC . Это очень твердые, тяжелые, тугоплавкие металлоподобные соединения. Они близки по свойствам к фазам внедрения, имеющим металлический характер (проводимость, внешний вид и т. п.), обусловливаемый особенностями их атомно-кристаллической структуры. Mo_2C образуется по перитектической реакции при 2400° . Это темно-серый порошок, получаемый обычно науглероживанием в твердой фазе смеси молибденового порошка и сажи при 1400 — 1500° . Может быть также получен науглероживанием накалинной молибденовой проволоки из газовой фазы или взаимодействием MoO_3 с CO и углеводородами. MoC плавится при 2650° . Карбиды всех тугоплавких металлов, благодаря своей твердости и тугоплавкости, играют важную роль в инструментальной и других отраслях современной техники.

К а р б о н и л ы. Молибден образует с окисью углерода под высоким давлением гексакарбонил $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Он диссоциирует при 150° . Это ромбоэдрические белые кристаллы, возгоняющиеся при пониженном давлении и комнатной температуре, растворимые в эфире и бензоле. С органическими основаниями образует комплексы. При разложении $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в зависимости от условий образуется металлическое зеркало или порошок из мелких гранул [6].

Соединения с кремнием и бором. С и л и ц и д ы. Получаются взаимодействием смеси порошков молибдена и кремния в восстановительной или инертной атмосфере либо в вакууме при 1000 — 1500° , а также при пропускании паров SiCl_4 над накалившимся молибденом. Наиболее изучены свойства практически важного дисилицида MoSi_2 . Он плавится при 2000° , плотность $\sim 6 \text{ г/см}^3$, структура тетрагональная. Устойчив против окисления до 1400 — 1500° , против действия HCl , SO_2 , CO_2 . Это объясняется образованием защитной пленки SiO_2 на поверхности. Нарушение или отсутствие этой пленки делает дисилицид химически нестойким. Кроме MoSi_2 , имеются еще Mo_3Si и Mo_3Si_2 [5, 6].

Б о р и д ы. Молибден образует пять боридов: Mo_2B , MoB_{12} , α - и β - MoB , MoB_2 , Mo_2B_5 . Диаграмма состояния молибден — бор изучена неполностью. Бориды отличаются твердостью и тугоплавкостью: т. пл. выше 2000° , твердость выше твердости карбидов; плотность 8 — 9 г/см^3 .

Бориды — соединения, промежуточные между интерметаллидами и фазами внедрения. Кристаллизуются в сложных кристаллических решетках. Получаются либо взаимодействием карбида бора и окислов молибдена, либо электролизом (с молибденовым катодом) расплавов, содержащих борную кислоту, либо диффузией бора в металлический молибден в восстановительной или инертной среде. Термодинамически они прочнее карбидов и силицидов. Разлагаются кислотами (кроме со-

ляной) и окисляются с разной скоростью при нагревании на воздухе [5, 6].

Взаимодействие с металлами. Молибден образует сплавы со многими металлами. Двойные его сплавы можно разделить на три основные группы: 1) с полной взаимной растворимостью при любой температуре или в широком интервале температур; 2) с перитектикой; 3) эвтектические. К первой группе относятся сплавы с Cr, Ta, Ti, W, Nb, ко второй — с Al, Co, Fe, Ni, U, Zr, Mn, к третьей — с Be, C, B. Не образует сплавов с Cu, Ag, Pb, Mg и некоторыми другими металлами. Число известных интерметаллидов молибдена велико, например: MoAl_3 , $\text{MoAl}_{1,2}$, Mo_2Co_2 , Mo_6Co_7 , MoCo_3 , MoFe , Mo_2Fe_3 , Mo_6Fe_7 , MoNiMo_3 , MoNi_4 , Mo_2Zr , MoZn , MoBe_2 и др. Есть много тройных металлических фаз с молибденом. Многие двойные и тройные сплавы имеют большое практическое значение в силу их высокой твердости, прочности на холоду и в горячем состоянии, жаростойкости и других важных свойств [5, 20].

Важнейшие области применения молибдена и экономика. Молибден имеет большое значение в современной технике. Из всего его количества, потребляемого промышленностью, до 80% используется в черной металлургии для производства жаропрочных, жаростойких антикоррозионных, инструментальных, быстрорежущих, магнитных, конструкционных сталей, жаропрочных и жаростойких чугунов. Молибден повышает прочность сталей на холоду и содействует ее сохранению при высокой температуре, повышает жаростойкость сталей и чугуна, улучшает способность принимать закалку. 1 вес. ч. Mo повышает прочность стали эквивалентно 2—2,5 вес. ч. W.

Молибден в стали входит в состав как свободных выделений карбидов, так и твердого раствора. Присадка его в сталь способствует созданию мелкозернистой структуры. Вследствие этих причин и повышается прочность стали на холоду, при повышенной температуре, кратковременной и длительной нагрузке. Молибден повышает способность стали к цементации. В магнитных сталях и сплавах он увеличивает магнитную проницаемость. Придает жаропрочность и жаростойкость ряду сплавов на основе цветных металлов.

В жаропрочных сплавах с цветными металлами потребляется 4—5% вырабатываемого молибдена. 3—6,5% Mo выпускают в виде проволоки, прутков, листа для электро- и радиотехнической промышленности и других назначений. Для реактивов, красок и других химикатов используется 4—5% Mo. Повышается его применение в сельском хозяйстве.

Молибден вводят в стали в виде сплава с железом — ферромolibдена. Молибдена в ферросплавах не ниже 50%.

Проволока и прутки из чистого молибдена применяются для холодной арматуры, вводов, анодов радио- и электроламп, элементов сопротивления высокотемпературных печей с защитной атмосферой, высокотемпературных термопар. Листовой молибден применяется в машиностроении как жаропрочный материал, а в радиоэлектронике — для анодов мощных радиоламп, защитных экранов высокотемпературных электропечей и для других целей. Из молибденового порошка

получают «псевдосплавы» (сплавы-смеси) с серебром для электротехнических контактов, карбид молибдена применяется в твердых сплавах, силицид молибдена MoSi_2 — в жаростойких изделиях. Последний, как указывалось, применяется в элементах сопротивления электропечей, работающих до 1600° без защитной атмосферы. Соединения молибдена применяются как катализаторы в органическом синтезе и как реактивы в аналитической химии (парамolibдат аммония и комплексные соединения молибдена), в производстве лаков и красок для шерсти и шелка. В сельском хозяйстве используются соединения молибдена в виде слабых растворов: он облегчает усвояемость растениями питательных веществ из почвы. Но в то же время большие дозы молибдена оказывают токсическое действие на растительные и животные организмы.

Из MoS_2 готовят сухую смазку для деталей механизмов, работающих при повышенной температуре. Его смазывающее действие эффективнее, чем графита.

Молибденовые рудные концентраты перерабатывают на феррсмобиден, мобидат кальция, MoO_3 , парамolibдат аммония, MoS_2 . Первые два — полуфабрикаты для производства мобиденсодержащих сталей, парамolibдат аммония — полуфабрикат для производства чистых соединений мобидена и самого мобидена.

Производство мобидена (в пересчете на металл в концентратах) в капиталистических странах составляло по годам (тыс. т): 1960—~40,00; 1965—~44,00; 1968—58,05; 1969—64,87; 1970—74,41. Прирост выпуска рудных концентратов мобидена в 1970 г. сравнительно с 1969 г. 15%. В 1971 г. выпущено 73,935 тыс. т мобидена в концентратах. Ожидается рост спроса в связи с разработкой новых марок сплавов и сталей, в частности, стойких против коррозии под нагрузкой, для нефтехимии и работы при низкой температуре. Потребление мобидена в концентратах в тех же странах было: в 1968 г. 55,79 тыс. т., в 1970 г. 59,96 тыс. т. Цена технического мобиденового ангидрида в 1970 г. была в США 4,23 долл/кг, за 1 кг мобидена в ферромобидене 4,87 долл., мобиденового порошка — 7,22 долл/кг (1968 г.). Более 50% запасов мобиденовых руд капиталистических стран сосредоточено в США в виде собственно мобиденовых руд и до 15% — в медных и медно-мобиденовых рудах.

В последние годы значительно увеличился выпуск мобиденовых концентратов в Канаде и Чили, которые в капиталистическом мире вышли в этой области соответственно на второе и третье места. Товарная продукция мобидена в США выпускается в виде трехокси, порошка мобидена, мобидатов аммония и натрия, ферромобидена, сульфида мобидена MoS_2 и др. [6, 21, 24].

ТЕХНОЛОГИЯ МОЛИБДЕНА

Минералы, руды и месторождения. При миграции и отложении в земной коре мобиден в отличие от хрома и вольфрама проявляет больше халькофильные свойства, чем литофильные. В соответствии с этим в природе более распространен сульфидный минерал — мобиденит

MoS_2 , чем окисленные минералы — соли молибденовой кислоты: повеллит CaMoO_4 и др. Окисленные минералы не имеют самостоятельных месторождений, а находятся в зоне окисления сульфидных месторождений. В первичном, сульфидном, минерале молибден четырехвалентен, а в окисленных, вторичных, — шестивалентен. Кларк $1,5 \times 10^{-4}\%$. Максимальные концентрации в земной коре наблюдаются в гидротермальной зоне интрузий кислой магмы.

Из 17 известных минералов Мо наиболее существенное промышленное значение до сих пор имеет молибденит MoS_2 . Из руд, содержащих молибденит, добывают подавляющую массу молибдена. В зоне окисления молибденовых, медно-молибденовых и вольфрамо-молибденовых месторождений встречаются повеллит, молибдит (ферри-молибдит) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, молибдо-шеелит $\text{Ca}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$, вульфенит PbMoO_4 , чиллагит $\text{Pb}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$, линдгрениит $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})_2$ и другие комплексные минералы (с висмутом, мышьяком, оловом и т. д.) Первые три минерала последнее время приобретают некоторое промышленное значение. Это связано с тем, что по мере выработки богатых чисто сульфидных молибденовых и комплексных месторождений начинают разрабатываться месторождения смешанных сульфидно-окисленных руд. В сульфидных месторождениях окисленные минералы встречаются как в виде пленок на молибдените, так и в виде самостоятельных кристаллов вторичного происхождения.

Молибденит — минерал черного цвета, внешне очень похожий на графит. Имеет чешуйчатое строение. Кристаллизуется в гексагональной слоистой решетке (см. рис. 49). При нормальной температуре химически устойчив. Начинает окисляться на воздухе выше 300 — 400° . При 500 — 550° сгорает полностью до MoO_3 и частично до MoO_2 . При более высокой температуре получающийся MoO_3 возгоняется и, охлаждаясь, образует друзы бледно-зеленоватых игл. Плотность минерала 4,75, твердость по Моосу 1. Молибденит обладает хорошими смазывающими свойствами. Дает жирную черновато-зеленоватую черту. Постоянная примесь в нем — рений ($x \cdot 10^{-3}$ — $x \cdot 10^{-2}\%$).

Повеллит — наиболее распространенный минерал зоны окисления молибденовых месторождений. Серый. Плотность 4,3, твердость по Моосу 3,5. Кристаллизуется в бипирамидах тетрагональной системы. При облучении ультрафиолетовым излучением люминесцирует. Это может использоваться в анализе и обогащении руд. Цвет люминесценции желтый. Очень хрупок и поэтому переизмельчается при дроблении. Особенно часто встречается в скарновых и медно-молибденовых месторождениях, иногда в виде псевдоморфоз по молибдениту.

Молибдо-шеелит — разновидность шеелита, в которой часть атомов W замещена атомами Мо (обычно не выше нескольких процентов). Разности, содержащие до 15% Мо, носят название зейригит. Кристаллы молибдо-шеелита, как и повеллита, — тетрагональные бипирамиды. Плотность 5,8—6,2, твердость по Моосу 4,5. Минерал, содержащий более 0,5% W, в ультрафиолетовых лучах люминесцирует желтым цветом.

Молибдит $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{MoO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, — чешуйчатый, мягкий минерал серо-желтого цвета. Образуется в участ-

ках месторождений, содержащих большое количество железных минералов.

В у л ь ф е н и т PbMoO_4 — минерал тетрагональной сингонии. Образует буро-коричневые или красные бипирамиды.

Другие минералы молибдена встречаются, в частности, в урановых полиметаллических месторождениях, осадочных породах органического происхождения.

Промышленные молибденовые руды делятся по форме рудных тел и минеральному составу на жильные (кварцевые), прожилково-вкрапленные (медно-молибденовые, медные порфиновые с молибденом) и скарновые (молибденовые, вольфрамо-молибденовые, медно-молибденовые). Ранее наибольшее значение имели кварцевые жильные месторождения. Среднее содержание молибдена в них было 0,3—0,4 % и до 1 %. Они в основном выработаны. Сейчас наибольшее значение имеют молибденовые, медно-молибденовые и медно-порфиновые месторождения прожилково-вкрапленного типа, а также скарновые. В первых молибдена 0,05—0,15 %, а в наиболее крупных (Клаймакс, США) — до 0,4 %. Вкрапленность молибдена в них значительно более мелкая, чем в жилах. Сопутствующие рудные минералы — халькопирит, пирит, реже другие сульфиды, арсениды, магнетит. Как из медно-молибденовых, так и из медно-порфиновых руд молибден добывают попутно с медью. Это экономически выгодно и в случае очень низкого содержания молибдена.

Скарновые руды — это руды, образовавшиеся на контакте известняков и кислых пород типа гранитов. Сопутствующие рудные минералы в них те же, что и в предыдущих типах руд. Но особенно обычен комплекс с шеелитом и другими вольфрамосодержащими минералами. Из нерудных минералов преобладают кварц, кальцит, флюорит. Оболочки вторичных окисленных образований осложняют обогащение сульфидной руды. Обогащение осложняется также мелкой вкрапленностью сульфидных минералов, большим содержанием кальцита, доломита, флюорита.

Основной метод обогащения молибденовых руд — флотация. Наиболее просто обогащаются руды жильных кварц-молибденовых месторождений. В результате первоначальной коллективной флотации получают концентрат с 5—10 % Мо. Селективную флотацию молибденита проводят затем при подавлении флотации других сульфидов. После перечисток получают стандартный концентрат с 80—90 % MoS_2 при общем извлечении до 90—95 % и выше. В табл. 33 дан состав стандартных концентратов.

Низкосортные молибденовые концентраты и промежуточные продукты подвергают «химическому» обогащению, иначе говоря, гидрометаллургической переработке с получением в итоге молибдата кальция для ферросплавной промышленности. Такая комбинация флотационного обогащения и гидрометаллургической обработки позволяет экономичнее достигать большего извлечения молибдена из руды, чем это можно было бы сделать флотационными методами. Состав таких низкосортных концентратов дан ниже.

Таблица 33

Технические условия на немогорые молибденовые концентраты

Способ получения	Сорт концентрата	Mo, %, не менее	Примеси в концентрате, %, не более							Примерное назначение
			As	P	Cu	SiO ₂	Sn	H ₂ O	W	
Флотация	КМ-1	50	0,07	0,07	0,50	5,0	0,07	4,0	—	Для ферромolibдена высших марок
	КМ-2	48	0,07	0,07	1,00	7,0	0,07	4,0	—	
То же	КМ-3	47	0,07	0,15	2,00	9,0	0,07	4,0	—	Для низших марок
Гидрометаллургия	КМГ-1	50	0,10	0,05	0,15	3,0	0,05	—	3,0	—
	КМГ-2	48	0,15	0,07	0,25	5,0	0,07	—	4,0	—

Переработка молибденовых концентратов. Концентраты, содержащие молибден в виде молибденита, обрабатывают прежде всего для окисления серы сульфидов. С этой целью в промышленности наиболее часто прибегают к окислительному обжигу. Вместо обжига может применяться малораспространенная в заводской практике обработка сильными окислителями в водной среде: азотной кислотой, гипохлоритом, кислородом или воздухом под давлением, либо хлорирование. Огарки, получаемые после обжига богатых и чистых концентратов, используют в производстве ферромolibдена, для получения чистой трехоксида методом возгонки и для химической переработки на чистые соединения молибдена. Последние, в свою очередь, могут использоваться для получения металла высокой чистоты. Огарки от обжига более бедных, низкосортных концентратов и промпродуктов обогащения обязательно подвергают химической переработке. В процессе обжига до 30—40% Mo и основная масса Re переходят в пыль и газы.

Первичная обработка в окисляющих растворах может быть применена для любых концентратов. Растворы, полученные после окислительного выщелачивания концентратов, очищают от примесей, после чего из них выделяют необходимые соединения молибдена и рения. Из полученных растворов чистые молибденовые и рениевые соединения могут быть селективно выделены ионообменом или экстракцией.

Хлорирование пока не получило распространения, хотя в принципе оно применимо и к необоженным богатым концентратам, и к бедным некондиционным промпродуктам, и к «огаркам», полученным обжигом тех и других.

Для природных окисленных концентратов возможны также восстановительное вскрытие в твердых фазах и расплавах, электролиз в расплавленных средах. Но и эти процессы практического применения не получили. Более перспективно для окисленных концентратов вскрытие растворами соды или кислот с последующим извлечением молибдена экстракцией и ионообменом.

Окислительный обжиг молибденовых концентратов. Обжиг — важнейшая операция процесса извлечения молибдена из рудных концентратов. В результате обжига из MoS_2 образуется MoO_3 , хорошо растворимая в щелочах и растворах аммиака. С пылью выносятся части необоженного MoS_2 . Полнота обжига в значительной мере определяет степень извлечения молибдена из концентратов в товарные химические соединения и качество последних.

Помимо первичных процессов окисления сульфидов и арсенидов, выгорания флотореагентов и испарения влаги, при обжиге протекают и другие вторичные процессы с участием твердых, жидких, газообразных продуктов обжига и исходных соединений. На возможность таких процессов оказывают большое влияние условия обжига — температура, время, перемешивание, высота слоя концентрата. Условия обжига в значительной мере определяются принципом работы и конструкцией печи. Большую роль при этом, в частности, играют условия, которые изменяют поверхность соприкосновения компонентов между собой и с воздухом, вызывают переход одного или нескольких компонентов в новое агрегатное состояние, образуют новую фазу на межфазных поверхностях раздела. В зависимости от этого изменяются скорости реакций. Например, образование новой твердой фазы на поверхности раздела твердый MoS_2 — воздух может приостановить дальнейшее окисление сульфида.

Образование легкоплавких фаз или наличие их в концентрате также может играть существенную роль в процессе обжига. Если жидкая фаза, например эвтектика, образовалась в результате локального повышения температуры, то за пределами зоны повышенной температуры она застывает и образует твердую корку, которая может сыграть роль твердой границы раздела. С другой стороны, жидкая фаза может играть роль среды, в которой ускоряется диффузия, растворяются частицы твердых фаз и облегчается реакция между ними, причем могут образоваться нежелательные соединения. Скорости диффузии в твердой, жидкой и газообразной фазах отличаются друг от друга, как известно, на несколько порядков.

Химические свойства новых промежуточных соединений (наравне со свойствами окислов, получившихся при обжиге), будут определять поведение огарка при последующей за обжигом химической обработке и влиять на извлечение молибдена в твердый продукт. Так, CaMoO_4 и MoO_2 не разлагаются аммиаком и увлекают молибден в нествориваемые отвалы. Важную роль играет гранулометрический состав концентрата в целом и размер зерен каждого из основных его компонентов в отдельности. Подвижность атомов в поверхностном слое зерна больше. Чем больше общая поверхность концентрата и отдельных его фазовых составляющих, тем больше их химическая активность. Соотношение размеров зерен исходных составляющих концентрата и продуктов обжига сказывается на преимущественном направлении отдельных элементарных процессов, протекающих при обжиге. Размер зерен веществ, способных испаряться, возгоняться или плавиться в процессе обжига, сказывается и на потерях с возгоном и пылью, влияет на кинетику реакций. Упругость пара вещества связана с радиусом кривизны

поверхности его частиц уравнением

$$\ln \frac{p_r}{p_{пл}} = \frac{2\sigma M}{dRT}, \quad (69a)$$

где p_r — давление пара над поверхностью с радиусом кривизны r ; $p_{пл}$ — давление пара над плоской поверхностью; σ — поверхностное (межфазовое) натяжение; M — молекулярный вес; d — плотность; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

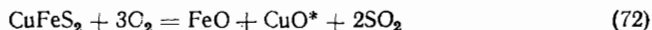
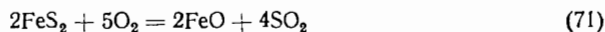
Скорость реакции приближенно выражается зависимостью

$$\frac{dc}{dz} = \frac{\text{const}}{r}, \quad (69б)$$

где c — количество прореагировавшего вещества; z — время; r — радиус частицы.

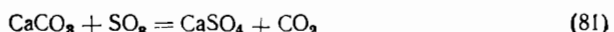
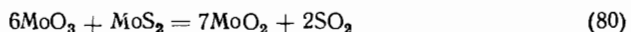
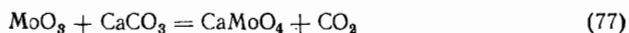
Естественно, что зависимости (69 а, б) определяют лишь направление процесса.

Рассмотрим реакции обжига молибденитовых концентратов, в которых находятся, помимо молибденита MoS_2 , также пирит FeS_2 , халькопирит CuFeS_2 , арсенопирит $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot \text{FeS}_2$, кальцит CaCO_3 , кварц SiO_2 , апатит, небольшое количество алюмосиликатов и др. При обжиге протекают следующие первичные реакции:



и др.

Из вторичных процессов, имеющих существенное значение для последующего извлечения и очистки соединений молибдена, упомянем образование молибдатов Ca , Fe , Cu и др., двуокиси молибдена, сульфатов. Молибдаты образуются как в твердой фазе, так и с участием газообразной MoO_3 :



и др.

* Образуется также Cu_2O .

Образование молибдатов кальция, железа, меди и др., устойчивых в условиях обжига концентрата, а также MoO_2 подтверждено рентгеновским и фазовым химическим анализом огарков. Образованию SO_3 содействует каталитическое действие окислов тяжелых металлов. Реакции SO_3 с окислами металлов дают сульфаты. Из образующихся сульфатов только CaSO_4 вполне устойчив при температуре обжига (разлагается выше 1000°). Молибдаты кальция, свинца и железа (III), не растворимые в воде и растворах аммиака, нежелательны при переработке огарков аммиачным способом (см. ниже). Молибдаты меди и свинца образуют с MoO_3 низкотемпературные эвтектики, при застывании дающие плотные корочки, которые цементируют частицы огарка и недообожженного концентрата, ухудшая, таким образом, условия доступа кислорода к частицам MoS_2 . Молибдаты меди, никеля, железа (II) и цинка хотя и устойчивы при температурах обжига, но разлагаются в растворах аммиака и соды (реакции см. ниже).

На образовании молибдатов сказываются температура обжига, условия перемешивания и размеры частиц всех составляющих концентрата и продуктов обжига. Реакции MoO_3 с CaO , CaCO_3 и CaSO_4 начинаются соответственно при 400 , 300 , 650° . Взаимодействие с CaO и CaCO_3 интенсивно протекают при 600° .

Для получения ферромolibдена недопустимо образование значительного количества сульфата кальция, устойчивого вплоть до температур восстановления процесса выплавки ферромolibдена. При этом CaSO_4 восстанавливается, и сера переходит в ферросплав. Другие сульфаты при нагреве с подшихтованной при получении ферросплавов окисью кальция также образуют сульфат кальция.

Переход самих цветных металлов в ферромolibден высших марок также недопустим. Содержание сульфатов в огарках, перерабатываемых на химические соединения молибдена, лимитируют в меньшей мере, чем в огарках для ферросплавов, так как сульфатная сера, щелочные, щелочноземельные и тяжелые цветные металлы будут отделены при очистке. Образование MoO_2 по реакции (80) начинается при 400 — 500° . Наибольшее количество MoO_2 обнаруживается в огарке при более высокой температуре обжига, а также в области перегрева.

Обжиг молибденитового концентрата, начавшись от внешнего источника тепла (зажигание), протекает далее самопроизвольно с большим тепловыделением. Если обжиг происходит без перемешивания, то во внутренних зонах слоя концентрата на поду легко перегревается материал. В присутствии окислов металлов из мышьяковистых минералов могут образоваться As_2O_5 и арсенаты. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, силикаты и алюмосиликаты при обжиге не изменяются, но в зонах более высоких температур могут протекать твердофазные реакции с их участием.

Образование CaMoO_4 , MoO_2 и PbMoO_4 особенно нежелательно в том случае, когда дальнейшая переработка огарка предусматривает выщелачивание его раствором аммиака, в котором они не разлагаются. Поэтому обжигают в таких условиях, чтобы максимально исключить образование MoO_2 и твердофазные реакции MoO_3 с окислами, карбонатами, уменьшая соприкосновение твердых частиц между собой и облегчая доступ кислорода в слой концентрата. Температура обжига

не должна быть выше 550—600°. Это уменьшает потери MoO_3 за счет его возгонки, а также вероятность реакций образования MoO_2 и молибдатов за счет газообразного MoO_3 [6, 27]. Парциальное давление MoO_3 при 660° равно 0,05 мм рт. ст., при 700°—0,6 мм рт. ст. Промывка концентратов слабой кислотой перед обжигом снижает содержание карбоната и фосфата кальция. Промывкой огарка водой после обжига отмывают сульфат меди и щелочные металлы. Но и то и другое вызывает некоторые потери молибдена.

Образование сульфата кальция при обжиге особенно нежелательно при использовании огарка непосредственно в производстве ферромolibдена, при выплавке которого сульфатная сера восстанавливается и переходит в сплав. При обжиге концентратов ниже 550° в огарке остается значительное количество сульфидов.

Как указывалось выше, большую роль при обжиге играет гранулометрический состав концентрата. Частицы сульфидов меньших размеров загораются при более низкой температуре, чем частицы больших размеров. Парциальное давление MoO_3 над его частицами меньших размеров выше, следовательно, реакция на поверхности раздела газовой фазы MoO_3 — твердые окислы металлов идет с большей скоростью при меньшей температуре. При более низкой же температуре протекают реакции между более мелкими твердыми частицами образовавшихся MoS_2 и MeO :



В процессе обжига молибденитовых концентратов с большим содержанием меди огарок заметно спекается при температуре более низкой, чем в случае обжига безмедистых концентратов. Это связано с образованием при 560° эвтектики: (15—16%) CuO — (85—84%) MoO_3 .

При более низкой температуре возможно окисление сульфидов и арсенидов с непосредственным образованием, соответственно, сульфатов и арсенатов. Реакция образования SO_3 из SO_2 катализируется окислами тяжелых металлов, особенно MoO_3 , но равновесное парциальное давление SO_3 в смеси газов при более высокой температуре понижается. В присутствии сульфидов устойчивость сульфатов понижается. Относительно невысокая температура обжига молибденита (500—600°) способствует большому содержанию сульфатов в огарке. На рис. 50 показана зависимость давления диссоциации сульфатов от температуры.

Окисление MoS_2 протекает необратимо при любой концентрации кислорода в газовой фазе и с большим тепловым эффектом. Изобарно-изотермический потенциал реакции (70) при температуре обжига 600° и константа равновесия велики: $\Delta \Sigma_T = -213,3$ ккал,

$$K = \frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{O}_2}} = 10^{53}$$

[7]. Температурная зависимость изобарно-изотермического потенциала

$$\Delta \Sigma = -265180 - 8,125 T \cdot \lg T + 83,35 T.$$

Реакция (70) протекает выше 250°. Окисление MoS_2 в интервале 400—600° протекает до MoO_3 без промежуточных окислов, так как

скорость реакции образования MoO_3 выше скорости образования MoO_2 и других низших окислов. MoO_2 и Mo_4O_{11} все же образуются за счет вторичной реакции на контакте MoO_3 с поверхностью еще неокислившегося MoS_2 (реакция 80). Образованию MoO_2 способствуют спекание частиц концентрата и плохое перемешивание, ухудшающие доступ кислорода к частицам MoS_2 .

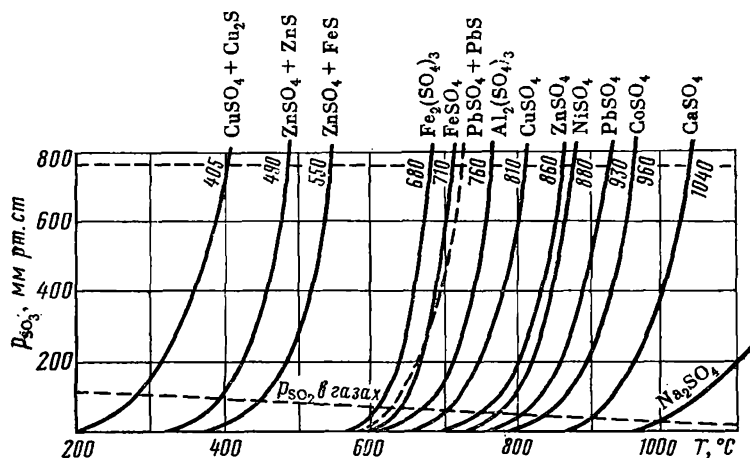


Рис. 50. Зависимость давления диссоциации сульфатов от температуры

Скорость реакции (70) резко возрастает выше 550° , что связано с образованием газовой фазы MoO_3 . При 700° реакция практически заканчивается за 10 мин. При более низкой температуре в продуктах реакции содержится Mo_4O_{11} . При обжиге до 500° продукт окисления MoS_2 состоит только из MoO_3 . При достаточном поступлении кислорода MoO_2 окисляется до MoO_3 :



На 1 кг сульфидов выделяется тепла (ккал): MoS_2 — 951,4, FeS_2 — 1670, ZnS — 1160. Обжигают сульфидные концентраты всегда при температуре выше температуры воспламенения сульфидов (табл. 34). Для воспламенения последних необходимо, чтобы в единицу времени количество выделяемого тепла было выше количества тепла, отводимого при данных скорости потока газа, условиях перемешивания, размерах частиц и составе концентрата.

Температура начала окисления молибденита при размере зерен, 0,063 мм 207° , 0,2—0,35 300° [6, 28]. Температура воспламенения и интенсивность окисления зерен зависят от теплоемкости, плотности зерен сульфидов, влажности воздуха и состава обжиговых газов. Во влажном воздухе она снижается. Повышение содержания SO_2 в газах повышает ее и снижает скорость окисления сульфидов. Скорость окисления

Температура воспламенения сульфидов железа и цветных металлов (°C) [28]

Сульфид	Размер зерен, мм		
	0,063	0,1—0,15	0,2—0,3
Халькопирит CuFeS_2	—	364	380
Пирит FeS_2	360	422	424
Сфалерит ZnS	615	637	646
Галенит PbS	—	720	730
Молибденит MoS_2	365	465 (0,09—0,127)	510

MoS_2 зависит от температуры обжига прежде всего потому, что последняя влияет на характер и состав оболочки, образующейся на поверхности окисления частицы MoS_2 . При 400° образуется плотная оболочка, создающая чисто диффузионный режим процесса окисления. Режим процесса при 500° носит переходный характер. Около 600° образуется рыхлая оболочка MoO_3 , не оказывающая диффузионного сопротивления проникновению кислорода к поверхности MoS_2 , что создает кинетический режим процесса. Но при этой температуре уже возможно образование MoO_2 на поверхности частиц MoS_2 .

Диффузионное сопротивление оболочки MoO_3 сказывается существенно лишь при толщине ее более 0,1—0,2 мм. Так как все частицы флотационных концентратов меньше 0,1 мм, то окисление молибденита в концентрате протекает практически в кинетической области. Окисление облегчается образованием адсорбционных промежуточных соединений MoS_2 с кислородом типа $\text{MoS}_2[\text{O}_2]$, MoS_2O или MoSO_2 [6].

Практика обжига молибденовых концентратов. В зависимости от масштабов производства и состава молибденовых концентратов обжиг может производиться в печах муфельных, барабанных вращающихся, многоподовых и кипящего слоя (КС). По конструкции все эти печи аналогичны соответствующим печам, применяемым в металлургии других цветных и редких металлов. Любая печь снабжается питающим и приемным устройствами, а также оборудуется системой улавливания пыли и возгонов MoO_3 , газоочистки и улавливания окислов рения. Для полноты обжига необходимо хорошее соприкосновение с кислородом воздуха, для чего требуется непрерывное перемешивание. Муфельные печи имеют существенные недостатки: перемешивание в них осуществляется ручным приспособлением; воздух движется над слоем концентрата, находящимся на поду и перемешиваемым эпизодически; противотока обжигаемого материала и воздуха нет; тепло экзотермических реакций используется недостаточно; температура регулируется с трудом. Поэтому такие печи неэкономичны, малопроизводительны, дают огарок спекшийся и с большим количеством остаточной серы, низших окислов молибдена и молибдатов. Во вращающихся барабанных печах создаются лучшие условия обжига благодаря передвижению материала вдоль печи навстречу воздуху и

обжиговым газам. Но и они неэкономичны в тепловом отношении из-за низкой производительности (хотя и более высокой все же, чем в первых типах печей). Благодаря тесному контакту твердых частиц между собой в огарке образуются низшие окислы и молибдаты.

В многоподовых механических печах передвижение материала довольно интенсивное; при пересыпании с пода на под воздух пронизывает весь пересыпающийся материал;

условия теплоотдачи от горящего MoS_2 к газам хорошие. В США для обжига молибденитовых концентратов применяют печи (рис. 51) с 8, 12, 16 подами диаметром 4—5,5 м. Горелки для сжигания топлива установлены на нижних подах. На первом снизу поду сжигание топлива производится непрерывно — для выгорания следов серы. На 2-м и 3-м подах топливо сжигают лишь во время запуска печи. Чтобы температура на средних подах не поднималась выше $570\text{--}590^\circ$, газ в общий газоход отбирают с каждого пода через окна и патрубки с регулируемы́ми заслонками. Пылеунос $\sim 20\%$. Выносятся в основном необоженный концентрат, который и возвращается в печь на дообжиг. Высота слоя концентрата на подах ~ 60 мм. Скорость вращения вала $2/3\text{--}1$ об/мин. Производительность печей достигает $70\text{ кг с } 1\text{ м}^2$ пода печи в сутки. Пылеулавливание осуществляется пылевыми камерами, циклонами, кулерами, мешочными фильтрами, электрофильтрами. В многоподовые печи подают концентрат состава (%): Mo — до 56, Cu — 0,2, Ca — 0,06, Al_2O_3 — до 0,3, S — 37—38, Zn — 0,06, Mg — 0,08, P — 0,03, Pb — 0,04, Fe — 0,3—0,4, SiO_2 — 4,5, Ag — следы; обожженный огарок содержит 80—90% MoO_3 .

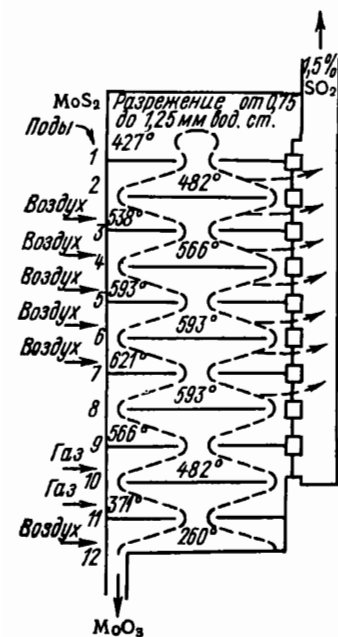


Рис. 51. Распределение температуры по подам механической многоподовой печи для обжига молибденита при подводе воздуха на каждый под и отводе газов с каждого пода в общий газоход

Печи с кипящим слоем для обжига сульфидных концентратов наиболее совершенны по экономичности и степени обжига. Контакт частиц с воздухом в них очень хороший, так как воздух проходит непосредственно через слой концентрата, находящегося в состоянии «кипения». Благодаря этому же затрудняется контакт частиц между собой. Условия теплопередачи в слое и из слоя хорошие. В огарках печей кипящего слоя (КС) содержание молибдена, выщелачиваемого раствором аммиака, на 10—12% выше, чем в огарках подовых печей, и достигает 90—93%. Двоукиси молибдена и молибдатов значительно меньше в

огарках печей КС, но сульфатов Са, Си, Fe больше. «Кипение» возникает при определенном соотношении гидростатического сопротивления слоя и скорости газового потока через слой. Сопротивление кипящего слоя рассчитывается по уравнению

$$\Delta P = H (\gamma_{\text{ТВ}} - \gamma_{\text{Г}}) (1 - \delta), \quad (86)$$

где H — высота слоя; $\gamma_{\text{ТВ}}$, $\gamma_{\text{Г}}$ — плотности твердых частиц и газа; δ — относительный объем, занимаемый газом в кипящем (ожиженном) слое (в долях единицы).

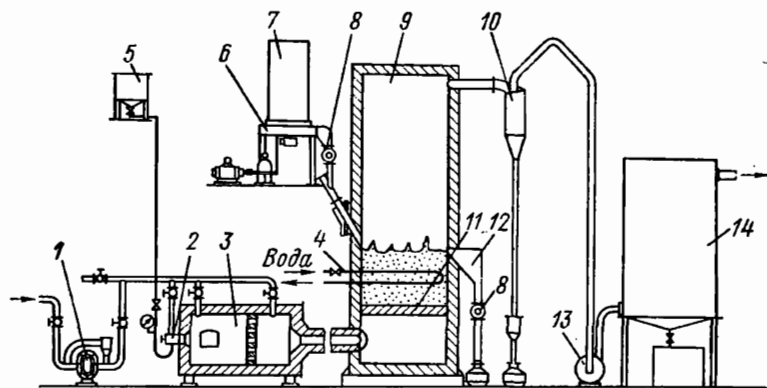


Рис. 52. Схема установки для обжига молибденитовых концентратов в кипящем слое:

1 — воздуходувка; 2 — форсунка; 3 — топка под давлением; 4 — система водяного охлаждения для отъема избыточного тепла; 5 — бак для мазута; 6 — тарельчатый питатель; 7 — бункер; 8 — шлюзовой затвор; 9 — камера печи; 10 — циклон; 11 — решетка (подина); 12 — разгрузочный бункер; 13 — дымоход; 14 — электрофильтр

Подвижность ожиженного слоя позволяет просто осуществлять непрерывную подачу материала в слой и самопроизвольную разгрузку огарка из печи. Циркуляция частиц в слое обуславливает его высокую теплопроводность и хорошую теплопередачу [29, 30].

В печах КС легко осуществляется автоматическое регулирование температуры в слое и надслоевом пространстве путем автоматического изменения количества подаваемого концентрата в зависимости от изменения температуры, а также устройством кессонов с циркулирующей водой, встраиваемых непосредственно в кипящий слой. Количество воды, подаваемой в кессон, изменяется автоматически в зависимости от температуры.

Недостаток печей с кипящим слоем — значительный пылеунос (до 40% от массы подаваемого концентрата). Пыль содержит повышенное количество сульфидной серы сравнительно с огарком и требует возврата на дообжиг. Схема установки печи КС с системой улавливания дана на рис. 52.

Обжиг молибденитовых концентратов в кипящем слое впервые в мировой практике исследован и внедрен в промышленность в Советском

Союзе А. Н. Зеликманом, Л. В. Беляевской, В. М. Петровым, И. А. Буровым и др. [6].

Обжиг гранулированных концентратов. Для уменьшения количества пыли, повышения степени обжига и повышения производительности обжига молибденитовых концентратов в печах КС применяется грануляция концентратов*. Гранулируют в чашевых грануляторах. Для получения более прочных гранул применяют связку-бентонит — разновидность глины с хорошими вяжущими свойствами. Для получения устойчивого псевдоожиженного слоя требуется набор достаточно прочных гранул с размерами от 0,2 до 2 мм. Для получения гранулированного концентрата с таким набором гранул скорость вращения чаши гранулятора 0,9 м/с, наклон 45°. При диаметре чаши 1 м производительность аппарата 300 кг/ч.

Обжиг гранулированного концентрата дает более высокую степень окисления пыли и более мелкую пыль. Пыль получается за счет истирания гранул. Более тонкая ее часть (до 40%) имеет высокую степень окисления (до 99%) и направляется на выщелачивание вместе с огарком. Более грубая часть пыли (60%) окисляется лишь на 90% и возвращается на дообжиг. Общий вынос пыли ~40%. Таким образом, на дообжиг возвращается лишь 24%. При увеличении расхода воздуха может быть достигнута производительность 2,8 т/сут на 1 м² печи. Повышение производительности 70—80% (влажного гранулированного концентрата). Это полностью покрывает увеличение массы подаваемого на обжиг материала за счет связки. Производительность печи может быть повышена грануляцией в 2—2,5 раза.

Получение MoO_3 возгонкой. Возгонка и испарение из расплава MoO_3 применяются для получения чистого окисла. Возгонка начинается заметно с 800°; расплав кипит при 1150°. Способы возгонки и испарения MoO_3 из расплава дают возможность получить чистый MoO_3 по очень короткой схеме [6]. Количество MoO_3 , испарившегося с поверхности расплава при 930° за 1,5 ч ($1,0 \text{ г/см}^2$) 10^{-4} , за 4 ч ($1,5 \text{ г/см}^2$) 10^{-4} . Значительное влияние на возгонку MoO_3 оказывают примеси. Это связано с образованием молибдатов, особенно Са и Mg, устойчивых при температуре испарения**. Эти соединения растворяются в расплаве MoO_3 , понижая упругость его пара. Упругость пара молибдатов повышается с температурой, и перенос примеси увеличивается. Так, давление пара PbMoO_4 при 1016° 0,08, при 1060° 0,23 мм рт. ст. В процессе возгонки к порошку MoO_3 добавляют кварц, облегчающий разгрузку невозогнанного остатка. В противном случае остаток MoO_3 налипает на под и пропитывает его.

В промышленности при малом масштабе производства MoO_3 при 1100—1200° возгоняют в тигельных наклонных вращающихся электропечах, при большом масштабе — в карусельной электропечи с вращающимся подом и силитовыми нагревателями. На поду находится слой

* Установлено, что гранулирование не затрудняет обжига, так как обжиг при этом протекает одновременно по всему объему гранулы.

** При 1000° из чистой MoO_3 возогнано 99,7%, из MoO_3 с 2,8% СаО — 67%, с 3,3% MgO — 64%.

кварцевого песка. Воздух в тигли вдувают через трубку на поверхность испарения, а возгон выносятся током воздуха из тигля через приемный зонтик и трубопровод в приемные устройства. В карусельных печах воздух продвигают над поверхностью пода; газы выносятся через отверстия в своде печи в общий приемный коллектор, далее в кулеры и мешочные фильтры. В печи есть две зоны: зона питания с загрузочными бункерами и зона возгонки с отверстиями для вывода возгона и пара. За один оборот пода возгоняется около 60% MoO_3 , имеющегося в огарке. Подовый остаток поступает на химическую переработку растворением или на выплавку ферромolibдена. За сутки печь дает 3,75 т чистой MoO_3 . Чистота зависит от температуры, состава исходного огарка и может быть достаточно высокой. Повышение температуры снижает чистоту возгона, которая колеблется от 99,5 до 99,75%.

Исходные для возгонки огарки получают обжигом богатых и чистых концентратов и содержат 80—90% MoO_3 . Для этого в концентратах должны быть не менее 60% молибдена, ~5% SiO_2 и сотые доли процента примесей металлов.

В практике СССР возгонка применялась для использования отходов металлического молибдена [6].

Химическая переработка «огарка» от обжига богатых молибденитовых концентратов. Химическую переработку «огарков» после обжига богатых высококачественных концентратов производят с целью получения чистых соединений молибдена — парамolibдата аммония и молибденового ангидрида. Из этих последних в случае необходимости легко получить любые другие соединения, в том числе и соединения высокой чистоты. Молибденовый ангидрид, находящийся в огарке, растворяется в растворах аммиака, щелочей, соды, некоторых кислот. Но щелочные металлы — нежелательные примеси для соединений молибдена, применяемых в электротехнической и химической промышленности. В щелочах, соде и кислотах растворяется большое число и других примесей.

Раствор аммиака обладает тем преимуществом, что в нем нерастворимо большинство примесей, сопутствующих молибдену в огарке. Поэтому аммиачный способ переработки богатых молибденовых огарков более распространен. Его преимуществами, помимо высокого извлечения MoO_3 в раствор и достаточно полного отделения примесей, являются простота дальнейшей очистки аммиачного раствора, легкость выделения молибдена в виде чистого парамolibдата аммония, простота подбора материала для аппаратуры. Схема аммиачного метода переработки огарков после обжига молибденита представлена на рис. 53.

Перед обработкой раствором аммиака рекомендуется промывать огарок водой для удаления растворимых в воде сульфатов (CuSO_4 , части CaSO_4 и др.) и солей щелочных металлов. Но так как при этом несколько теряется молибден*, то промывают не всегда. Потеря молибдена при промывке достигает 4—5%.

* За счет образования растворимых полимолибдатов в присутствии избытка молибденового ангидрида MoO_3 и механического уноса дисперсного MoO_3 .

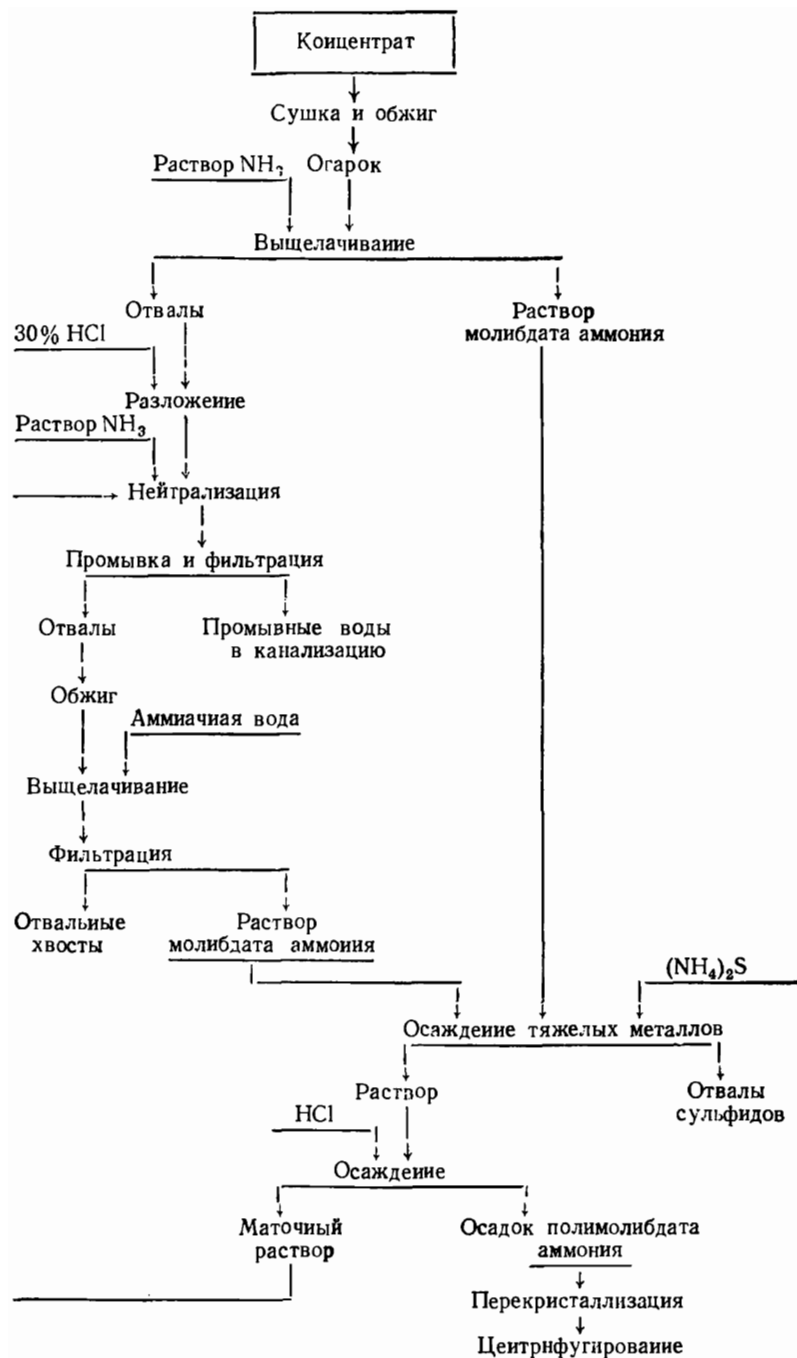
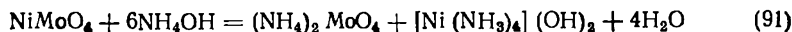
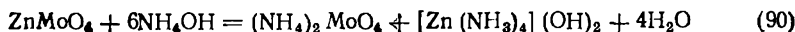
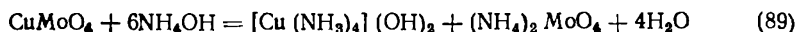
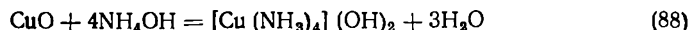
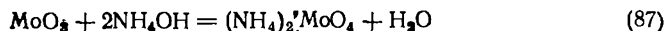
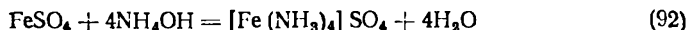


Схема переработки огарков с кислотным разложением хвостов выщелачивания

При обработке огарка раствором аммиака протекают реакции:

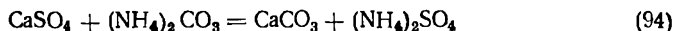
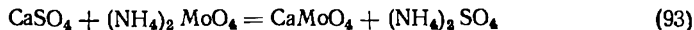


Аналогично молибдатам реагируют сульфаты меди, цинка, никеля и железа, если они образовались при обжиге. Железо (II) (в составе сульфата или окиси) частично реагирует по уравнению

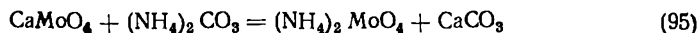


и переходит в раствор в составе комплекса. Железо (III), образующееся в результате окисления Fe^{2+} кислородом воздуха при обжиге и выщелачивании, частично остается в составе химически стойкого Fe_3O_4 , частично дает нерастворимую гидроокись $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Остаются без изменения MoO_2 , CaMoO_4 , кварц, неокислившиеся при обжиге сульфиды. В аммиачные растворы в зависимости от минералогического состава концентрата и условий обжига переходит 80—95% молибдена. Для более полного перевода молибдена в раствор добавляют 60—80 кг $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ на 1 т огарка. Влияние карбоната аммония на извлечение молибдена связано со следующими реакциями:



Молибдат кальция образуется не только в процессе обжига по реакции (77), но и по реакции (93) во вторичных процессах в ходе выщелачивания. Растворимость CaSO_4 и CaMoO_4 соответственно 2 и 0,028 г/л при 20°. Поэтому реакция (93) смещена в сторону образования CaMoO_4 . Без добавки $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в процессе выщелачивания раствором аммиака сульфат кальция, образовавшийся в огарке в ходе обжига, превращается в CaMoO_4 , устойчивый в аммиачных растворах. Добавка $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ведет к образованию CaCO_3 из CaSO_4 по реакции (94). Возможно и частичное растворение CaMoO_4 :



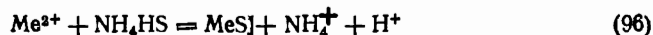
Осаждение CaCO_3 на частицах CaSO_4 затрудняет растворение последнего. Осаждение его же на зернах CaMoO_4 прекращает растворение последнего. Кроме того, благодаря наличию ионов CO_3^{2-} в растворе в отвалы хвосты переходит не гидроокись железа, а карбонат, который меньше адсорбирует молибден. Это снижает переход молибдена в остатки от выщелачивания [7]. Сухой остаток после выщелачивания и сушки составляет 10—30% от массы огарков. В нем 5—25% Мо. Поэтому на заводах дополнительно обрабатывают остаток по особой схеме (см. далее).

В заводских условиях огарок выщелачивают 8—10%-ным раствором аммиака при Т:Ж=1:3÷1:4 и 20—60°. Процесс проводят во

вращающихся горизонтальных герметических стальных барабанах с шарами или в вертикальных реакторах с мешалками. Вращающиеся герметические барабаны более экономичны и по извлечению молибдена, и по расходу аммиака. Процесс в обоих случаях периодический и идет в несколько стадий, хотя в принципе возможна организация непрерывного или полунепрерывного выщелачивания в каскадах герметизированных реакторов. Раствор с первых стадий поступает на очистку и дальнейшее извлечение молибдена. Слабые растворы и промывные воды поступают на первую стадию. Общий расход аммиака на всех стадиях в зависимости от состава концентрата и аппаратуры колеблется в пределах 115—140% от теоретически необходимого количества. У крепких растворов плотность более 1,1 г/см³, они содержат 140—190 г/л MoO₃. Остатки от выщелачивания отфильтровывают на фильтрах непрерывного или периодического действия.

В последнее время предложено выщелачивать огарки аммиаком в кипящем слое. Это интенсифицирует выщелачивание и может осуществляться в непрерывном процессе.

Концентрированные растворы после фильтрования очищают от тяжелых металлов, осаждая их в виде сульфидов:



где Me^{2+} — Cu²⁺, Pb²⁺.

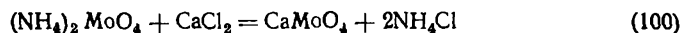
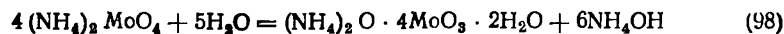
Fe²⁺ частично осаждается в виде FeS, частично захватывается осадком других сульфидов. Благодаря очень малому произведению растворимости сульфидов, все тяжелые металлы осаждаются практически полностью. Это, в частности, можно наглядно наблюдать по исчезновению характерной интенсивной сине-фиолетовой окраски раствора, характерной для медно-аммиачного комплекса. Количество раствора сульфида аммония, которое необходимо добавить для полного осаждения тяжелых металлов, устанавливают в отдельной пробе. Избытка (NH₄)₂HS избегают с тем, чтобы не загрязнять раствор серой и уменьшить потерю молибдена с осадком сульфидов.

Пробу на избыток иона S²⁻ в растворе производят (также в отдельном объеме) раствором соли Pb(II). При наличии ионов S²⁻ образуется черный осадок PbS. Избыток ионов S²⁻ в аммиачном растворе связывается затем расчетным количеством соли свинца. Прекращение выделения черного осадка и появление белого осадка PbMoO₄ указывает на полное удаление иона S²⁻. Последовательность осаждения сульфидов и молибдатов определяется растворимостью соответствующих солей.

Из очищенного аммиачного раствора молибден может быть выделен: 1) кристаллизацией парамолибдата аммония; 2) осаждением тетрамолибдата; 3) осаждением молибденовой кислоты; 4) осаждением CaMoO₄*



* Реакция (97) протекает при pH 6—6,5, (98) — при pH 2,5—3,5 как в присутствии соляной, так и азотной кислот. Образование молибденовой кислоты по реакции (99) протекает при pH < 1.



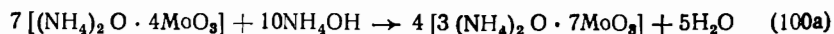
Кристаллизацию парамолибдата производят в несколько стадий. После первых стадий получается наиболее чистый продукт, но с небольшим выходом. Увеличения выхода достигают дальнейшей, более глубокой кристаллизацией, но при этом продукт получается более низкого качества. Молибденовая кислота частично растворима в кислотах и выделяется в виде трудно отстаивающихся и трудно промываемых осадков. Осаждение тетрамолибдата дает высокое извлечение молибдена и богатый молибденом продукт. Осадок его лучше отстаивается, но продукт требует переочистки. Осаждение CaMoO_4 из аммиачных растворов нерационально, так как он применяется лишь при выплавке ферромolibдена и может быть получен более простым путем. Для других же целей требовалась бы дальнейшая химическая переработка CaMoO_4 . Введение иона Ca^{2+} усложняло бы дальнейшую очистку соединений молибдена.

Для осаждения парамолибдата аммония аммиачный раствор упаривают до 400 г/л MoO_3 , что соответствует плотности раствора 1,40 г/см³. В производственных условиях выпаривают сначала до плотности 1,20—1,23 г/см³. После этого дают отстояться дополнительно выпавшему осадку сульфидов Cu(II) , Fe(II) , Pb(II) и гидроксида железа. Осадок отделяют, раствор упаривают далее. Горячий раствор фильтруют и направляют в кристаллизаторы. Кристаллизовать рациональнее при перемешивании и искусственном охлаждении. При этом выделяются более мелкие кристаллы, но процесс протекает быстрее. После первых двух операций получают продукт наивысшей чистоты. Последующие кристаллы более грязны. Их либо направляют на перекристаллизацию, либо квалифицируют более низшим сортом. Выпаривают и кристаллизуют в аппаратуре, стойкой против действия раствора аммиака.

Тетрамолибдат аммония, или, точнее, полимолибдат, так как состав осадка может отклоняться от формулы $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, осаждают, нейтрализуя аммиачный раствор кислотой, непрерывно перемешивая, до pH 2,5—3,5; температуру поддерживают около 55°. При начальной концентрации раствора 280—300 г MoO_3 на 1 л в осадок в составе полимолибдата выделяется 96—97% Mo , находившегося в растворе до нейтрализации. Необходимо быстро отделять осадок полимолибдата от маточного раствора, иначе может образовываться мелкокристаллическая труднотрафирующаяся безводная соль $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3$. Осадки достаточно чисты, так как примеси металлов, мышьяка, фосфора, серы остаются в основном в растворе.

В осадок полимолибдат увлекает большое количество ионов хлора и вольфрама. Перекристаллизацией полимолибдата в парасоль $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ эти примеси удаляют. Для этого полисоль растворяют в 3—5%-ном растворе аммиака при 70—80° — столько, чтобы

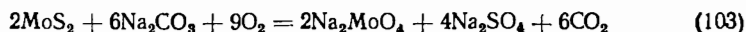
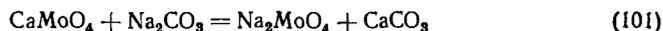
плотность стала 1,41—1,42. Затем, охлаждая раствор до 15—20°, кристаллизуют парамолибдат аммония:



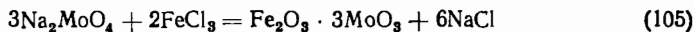
В кристаллы выделяется до 60% всего молибдена, бывшего в растворе. Оставшийся маточный раствор без очистки используют для перекристаллизации ряда порций осадков полимолибдата.

Описанный метод переработки дает конечный продукт более высокой чистоты, чем просто парамолибдатный. Содержание примесей в конечном продукте (%): Fe < 0,005; S < 0,003; Al < 0,003; Zn, Ni, Ca, Mg, As, P и других элементов < 0,001 каждого. Примесь вольфрама осаждается вместе с молибденом [7]. Для процесса применяются эмалированные чугунные выпарные аппараты и кристаллизаторы. Возможно применение и других аппаратов. В маточных растворах, подлежащих очистке, содержится до 10 г/л Мо. Подкислением до pH 3—2 из них можно выделить осадки полимолибдатов, которые направляют на очистку. Из маточных растворов, содержащих < 1 г/л Мо, последний выделяют ионообменом.

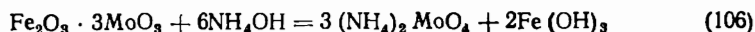
Переработка отвалов после выщелачивания огарка растворами аммиака. Остатки (отвалы) от выщелачивания раствором NH_3 огарков, полученных после обжига богатых молибденовых концентратов, могут содержать до 20—25% Мо в составе соединений, не разлагаемых растворами аммиака, — CaMoO_4 , MoO_3 , MoS_2 . Молибден из остатков от выщелачивания извлекают одним из трех методов: 1) спеканием остатков (отвалов) с содой и последующим выщелачиванием спеков водой; 2) выщелачиванием растворами соды в автоклавах*; 3) обработкой отвалов кислотами. В первых двух способах молибден переходит в раствор в составе Na_2MoO_4 :



Из раствора Na_2MoO_4 молибден осаждается в составе молибдатов кальция или железа (III) (после удаления избытка ионов CO_3^{2-} частичной нейтрализацией кислотой):



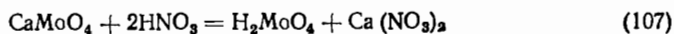
Получаемые молибдаты кальция и железа (III) используются в промышленности ферросплавов. Кроме того, молибдат железа может быть разложен раствором аммиака:



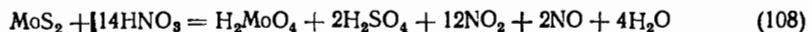
Полученный аммиачный раствор после очистки перерабатывают на парамолибдат аммония, как описано выше. При кислотной обработ-

* При одновременном окислении MoS_2 и MoO_2 .

ке отвалов используется азотная или соляная кислота. Молибдаты разлагаются кислотами, выделяя молибденовую кислоту:



MoS_2 и MoO_2 , оставшиеся в отвалах в результате неполного окисления концентрата при обжиге, окисляются при выщелачивании азотной кислотой, также образуя молибденовую кислоту:



При обработке отвалов на холоду соляной кислотой образующаяся молибденовая кислота переходит в раствор. Это удобно при переработке отвалов, содержащих значительное количество соединений вольфрама. Вольфрамат кальция соляной кислотой на холоду не разлагается. Таким образом можно в принципе частично разделять соединения вольфрама и молибдена. Поэтому солянокислая обработка рациональна, если в отвалах от аммиачного выщелачивания есть соединения вольфрама.

Режим и схема спекания отвалов с содой следующие. Смесь отвалов с содой спекают 6—9 ч при 700—750° на поду пламенной печи. Спек выщелачивают водой. Пульпу фильтруют и промывают. Из фильтрата осаждают молибдаты железа или кальция (молибдат железа осаждается при pH 3,5—5). В осадке получается смесь молибдата и гидроокиси железа. Осадок выщелачивают раствором аммиака. Полученный раствор молибдата аммония перерабатывают на парамолибдат аммония обычным путем. Хвосты после выщелачивания осадка молибдата железа содержат 1—1,5% MoO_3 и являются отвальными. Выщелачивают отвалы растворами соды в автоклавах при 180—200°, что соответствует давлению 12—15 атм. Автоклавный процесс рационален при низком содержании MoS_2 и MoO_2 в отвале.

По одному из вариантов кислотной обработки отвалы, содержащие помимо соединений молибдена до 5% W, обрабатывают 20—30%-ной соляной кислотой при нагревании. Молибден в основном переходит в раствор. Кислотой не разлагаются MoO_2 , MoS_2 , минералы вольфрама. Кислую пульпу нейтрализуют раствором аммиака до pH 2,5—3. Молибден осаждают в составе молибдата железа или полимолибдатов. Осадок отфильтровывают. С раствором отделяются Ca, Cu, часть Fe. Осадок обжигают, чтобы окислить MoS_2 и MoO_2 . После обжига его выщелачивают аммиачным раствором. В полученный раствор извлекается до 85% Mo. Соединения вольфрама остаются в остатке от выщелачивания. Аммиачный раствор молибденовых соединений присоединяют к основному раствору от выщелачивания огарков. Общее извлечение молибдена из концентрата достигает 93—95%. Потери при обжиге ~1,5%, при выщелачивании (с использованием хвостов) ~2,5%, на прочих операциях до 3%. Переработка отвалов повышает общее извлечение молибдена из концентратов в готовую продукцию.

Из анализа себестоимости парамолибдата с учетом использования хвостов первичного выщелачивания (табл. 35) следует, что более 90% себестоимости составляет стоимость сырья. Поэтому повышать извле-

чение молибдена из исходных концентратов — важнейшая задача его технологии.

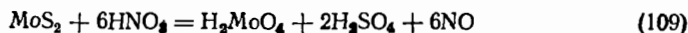
Т а б л и ц а 35

Примерная структура себестоимости парамолибдата аммония и вольфрамового ангидрида [7]

Затраты	% от цеховой себестоимости	
	парамолибдата аммония	вольфрамового ангидрида (метод спекания)
Сырье-концентрат	91,8	83,0
Основные материалы (химикалии)	2,0	9,7
Вспомогательные материалы (фильтр-ткань и т.п.)	0,2	0,2
Энергозатраты	1,1	1,7
Зарплата с начислениями	1,72	2,0
Цеховые расходы	3,18	3,4
Итого	100,0	100,0

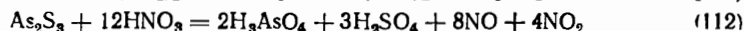
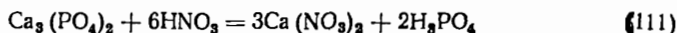
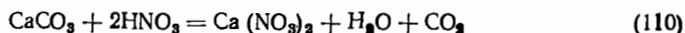
Обработка молибденитовых концентратов азотной кислотой. Методы вскрытия молибденитовых концентратов в растворах азотной кислоты удобны тем, что из получаемых растворов молибден и сопутствующий ему рений могут селективно извлекаться экстракцией и ионообменом. Это значительно сокращает схему очистки молибденовых соединений.

Для рентабельности азотнокислотного вскрытия необходимо, чтобы избыток азотной кислоты и продукты ее разложения могли быть регенерированы и эффективно использованы. В противном случае метод нерентабелен, так как вместо прямого использования кислорода воздуха, как это происходит при окислительном обжиге в печах, окисление производится дорогой азотной кислотой, предварительно полученной тоже из азота и кислорода воздуха. Нельзя допускать и выброса в атмосферу окислов азота, получающихся при разложении кислоты в ходе реакции. Схема азотнокислотного метода показана на рис. 54 [6]. Основная реакция взаимодействия MoS_2 с HNO_3 :



Реальный расход кислоты на окисление чистого MoS_2 близок к теоретическому по этой реакции. Но при разложении концентрата кислоты расходуется еще и на разложение примесных минералов, испарение, термическое разложение. Поэтому общий расход кислоты значительно выше расчетного (расчетный расход 3,16 т, в пересчете на 60%-ную кислоту, на окисление молибденита в 1 т концентрата, содержащего 48—50% Mo).

Некоторые возможные реакции взаимодействия примесных минералов с азотной кислотой:



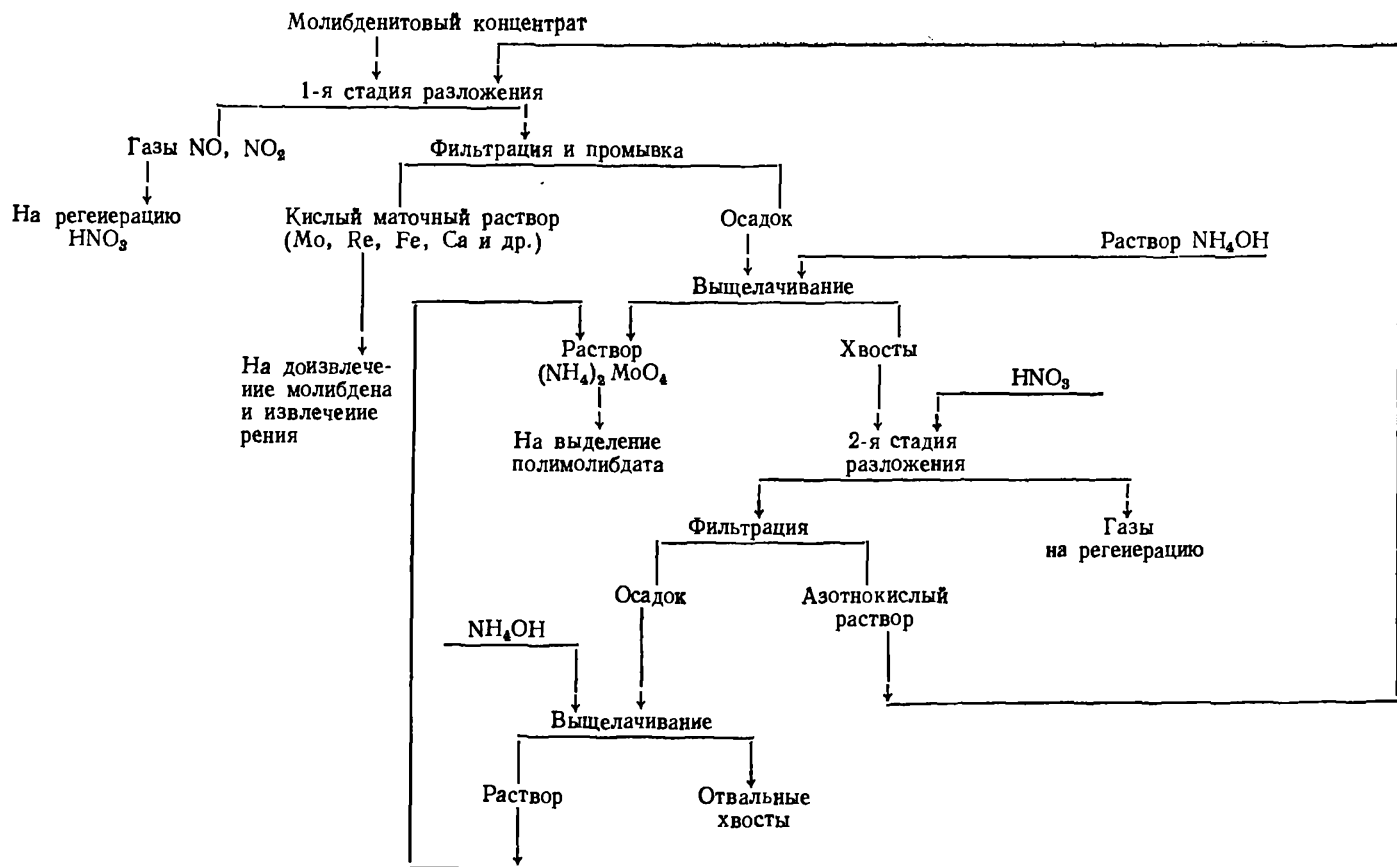


Рис. 54. Принципиальная схема разложения молибденитового концентрата азотной кислотой

Возможны и иные, более сложно протекающие реакции, в частности с другими сульфидными минералами.

Молибденовая кислота первоначально оказывается полностью в растворе, а затем в значительной степени выпадает в осадок. По [72], в растворе молибден находится в основном в составе комплексных анионов $[\text{MoO}(\text{MoO}_4)(\text{SO}_4)_2]^{2-}$. В газовой фазе, помимо NO , находятся другие окислы азота и пары кислот. К концу разложения молибденита азотной кислотой в растворе содержится 15—25 г/л Mo . Растворимость H_2MoO_4 в воде ~ 2 г/л при 20° .

Из азотнокислых растворов молибден можно выделить в зависимости от избытка кислоты, содержания молибдена и примесей экстракцией или осаждением ферромolibдата. При этом необходимо учитывать как экономику процесса (большой или меньший расход реагентов для нейтрализации избытка кислоты и т. п.), так и условия техники безопасности в работе с растворами NH_4NO_3 , особенно в присутствии органических реагентов. Из сбросных растворов, содержащих NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и следы молибдена, можно кристаллизовать смешанные соли для удобрений [7, 6].

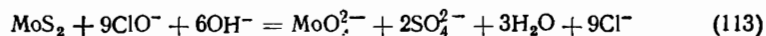
Вариантом азотнокислотной обработки молибденовых полупродуктов является предложенная в [34] промывка огарка после обжига богатых концентратов молибденита 7—8%-ной HNO_3 . Предложение преследует цель — улучшить качество полуфабрикатов для производства ферромolibдена. При такой промывке в огарке снижается количество сульфидной серы и примесей цветных и щелочных металлов. Молибден, частично увлекаемый в промывные растворы, извлекают из последних осаждением ферромolibдатов и экстракцией.

Расход кислоты при азотнокислотном разложении концентратов по [6] может быть снижен циркуляцией газообразных продуктов разложения с дополнительным введением кислорода в смесь газов. Образующиеся HNO_3 , HNO_2 вновь вступают в реакцию с MoS_2 .

Полное окисление молибденита достигается 27%-ной кислотой, взятой в количестве 80% от стехиометрии, при циркуляции газов с добавкой кислорода. Это может дать экономию 2,7 т кислоты на 1 т концентрата (в пересчете на 60%-ную кислоту). Двухстадийное разложение также снижает расход кислоты.

Разлагают азотной кислотой в аппаратах из нержавеющей стали. Схема и условия дальнейшей обработки, начиная с выщелачивания осадка от первого разложения аммиаком, аналогичны стандартной полимolibдатной схеме, но с нейтрализацией аммиачных растворов азотной кислотой.

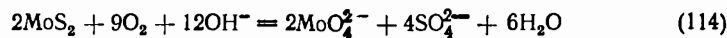
Окисление MoS_2 гипохлоритом в растворах. Молибденит окисляется гипохлоритом кальция по реакции



Реакция протекает со значительным выделением свободной энергии: $\Delta Z_{298} = -343,6$ ккал. Преимущества гипохлоритного окисления — избирательность окисления молибдена и полнота извлечения его в раствор при низкой температуре. Практический расход в 1,5—2 раза

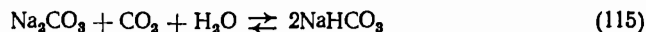
выше теоретического. В заводской практике способ не применяется [6].

Окисление молибденита кислородом в автоклавах. Окисление может производиться в растворах KOH, NH₄OH, NaOH, Na₂CO₃. Принципиальная реакция окисления кислородом проходит по уравнению



Окисление проходит через промежуточную стадию образования тиосульфата и гидроксокатаиона молибдена (VI) [MoO₂OH]⁺. На степень перехода молибдена в раствор влияют давление, температура, концентрация щелочи. Скорость реакции зависит от концентрации ионов OH⁻, поэтому она возрастает в ряду растворов аммиака—сода—щелочи. Ионы меди действуют на окисление каталитически: при концентрации меди 100 мг/л скорость его в два раза выше, чем в отсутствие меди. Добавка меди позволяет снизить давление, температуру и время обработки.

При автоклавном окислении молибдено-медных промпродуктов (5,8—6,3% Mo и 6—9% Cu) рекомендуется проводить процесс в растворе соды или аммиака при 200°, а в растворе едкого натра при 130—140° и давлении кислорода соответственно 9—10 и 1—2 атм. Работая с едким натром, кислород можно заменить сжатым воздухом. В растворах аммиака вместе с молибденом растворяется много меди, что нежелательно. Смеси аммиак—кислород взрывоопасны. При работе с содой образуется гидрокарбонат:



Избыток соды поэтому должен быть выше, чем щелочи.

В качестве аппаратуры можно использовать автоклавы с механическим перемешиванием из нержавеющей стали специальных сортов [6]. Автоклавное выщелачивание связано с трудностями подбора аппаратуры из-за образования больших количеств CaSO₄ и в отношении техники безопасности (см. ранее). Метод, как известно, применяется для окисления сульфидов других металлов. Исследования по применению его для молибденовых концентратов и руд целесообразны.

Извлечение молибдена из низкопроцентных промежуточных продуктов обогащения медно-молибденовых и медных руд. Для извлечения молибдена из медно-молибденовых руд или медных с примесью молибдена, а также из ряда других руд в некоторых случаях оказывается экономичнее подвергать химической (пиро- и гидрометаллургической) переработке не высокопроцентные («кондиционные») концентраты, а промежуточные продукты обогащения, не доводя их «до кондиций» флотацией. Извлечение в первом случае оказывается более высоким, а процесс в целом экономически более целесообразным. При обогащении медно-молибденовых руд часть молибдена извлекается в составе высокопроцентных концентратов, другая же часть — в виде промежуточных продуктов. При обогащении же руд, в которых молибден находится в значительной мере окисленным, может быть целесообразным всю руду

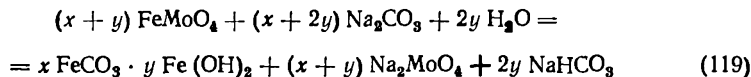
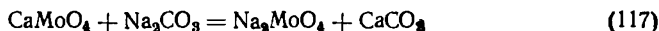
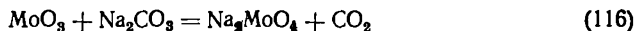
доводить обогащением только до состава низкопроцентного концентрата (см. ниже).

Промежуточные продукты обогащения и бедные концентраты могут содержать от десятых долей процента до 15—25% Mo, до 15% Fe, до 5% и более Cu, до 25% и более SiO₂. Общее содержание серы колеблется от 15 до 23%, в том числе серы сульфатной 0,2—0,3%. Содержание окисленного молибдена доходит до 0,4%.

Минералогический состав типичного образца промежуточного продукта обогащения медно-молибденовых руд следующий (%): молибденит MoS₂ — 25,5; повеллит CaMoO₄ — 0,44; халькопирит — 8,63; CaCO₃ — 1,8; Cu(OH)₂ — 1,43; гипс CaSO₄·2H₂O — 1,43; пирит — 9,01; кальцит (безводный) — 0,95; магнезит — 0,49; кремнезем — 25,72; глинозем — 11,52; уголь свободный — 9,70; прочие — 3,31 [36].

Ввиду наличия сульфидов и угля обжиг таких продуктов обязателен. Производится он при более высоких температурах, чем обжиг богатых концентратов. Это возможно благодаря меньшему содержанию молибдена и большему — тугоплавких компонентов — кварца, глинозема, окислов железа. В связи с этим возгонка MoO₃ затруднена, а спекаемость концентрата понижена. Обжигать можно в печах кипящего слоя. Состав одного из типичных огарков после обжига (%): MoO₃ — 26,3; CaMoO₄ — 0,54; MoS₂ — 0,59; CuSO₄ — 1,42; CaSO₄ — 4,26; Cu₂S — 4,26; Cu₂O — 4,07; Fe₂O₃ — 11,7; SiO₂ — 31,5; Al₂O₃ — 14,0; прочие — 4,09.

Выщелачивают огарки растворами соды, а не аммиака, так как последний не разлагает молибдата кальция; при большом содержании соединений меди в огарке аммиак непроизводительно расходуется на растворение меди. Образующиеся растворимые медно-аммиачные комплексы при большом их количестве затрудняют очистку молибдатных растворов. Выщелачивают 8—10%-ным раствором соды в четыре-пять стадий противотоком при pH 7—8,7 и отношении T : Ж = 1 : 5 в железных реакторах с мешалкой, подогреваемых змеевиком или паровой рубашкой. Указанную щелочность поддерживают соотношением количества содового раствора и огарка. При выщелачивании протекают реакции:



Константа равновесия K_1 реакции (116) может быть выражена через равновесные молярные концентрации Na₂CO₃ и Na₂MoO₄ в растворе:

$$\frac{1}{K} = \frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}{[\text{Na}_2\text{MoO}_4]} ; \lg K_1 = -\frac{838,5}{T} + 2,877. \quad (120)$$

Избыток соды в процессе колеблется от 80% при 25° до 22—23% при 90—100°.

Извлечение молибдена из молибдатов меди и железа в зависимости от избытка Na_2CO_3 представлено на рис. 55. Часть меди переходит в раствор в составе комплексных карбонатов меди-натрия (схематически $n\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot m\text{CuCO}_3$).

Растворимость меди повышается с ростом концентрации соды и падением температуры не ниже 20°. Ниже 20° растворимость начинает понижаться. В слабощелочной и нейтральной средах растворимые карбонатные комплексы $n\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot m\text{CuCO}_3$ распадаются — выделяется осадок $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (см. реакцию 118). Это используется при очистке растворов от меди и железа. Раствор нейтрализуют до pH 7—8, добавляя огарок. При нейтрализации одновременно гидролизуются силикат натрия и коагулируют соединения железа. Осадок основных карбонатов меди, кремниевой кислоты и гидроокисей железа отделяют от раствора. В растворе вместе с молибденом остаются примеси P, As, S, часть Si, щелочные металлы. Если содержание фосфора и мышьяка выше допустимого, то их отделяют, добавляя соли железа. Осадки гидроокисей железа окклюдировать фосфат и арсенат железа. Для полного осаждения фосфора и мышьяка требуется до трехкратного избытка соли железа против теоретически необходимого. Ионы SO_4^{2-} и щелочные металлы отделяют на следующей операции — осаждении молибдата кальция.

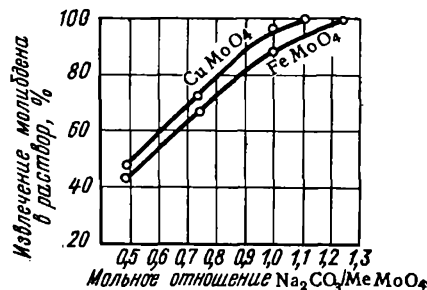


Рис. 55. Извлечение молибдена в раствор при разложении CuMoO_4 и FeMoO_4 раствором соды при 75°

Из полученных растворов молибдата натрия, содержащих 40—70 г/л Mo, молибден осаждают в составе молибдата кальция по реакции (29) раствором CaCl_2 с минимальным избытком. Осаждают при 85—90° в слабощелочном растворе в деревянных, железных или гуммированных реакторах. Так как CaMoO_4 весьма мало растворим в воде (при 100° 0,20 в 1 л H_2O), то осаждение его позволяет получить высокое извлечение молибдена из раствора. На осаждение поступает раствор, содержащий (г/л): Mo 40—70; соды 0,25—0,50; Cu 0,4—0,5; Cl^- 1—2; SO_4^{2-} 8—10. Раствор CaCl_2 должен содержать 350—400 г соли в 1 л. Осаждают до такого состояния, чтобы в осадок не переходило значительного количества иона SO_4^{2-} . Условия осаждения молибдата кальция влияют не только на полноту осаждения, но и на структуру осадка. Последняя, в свою очередь, существенно влияет на скорость и полноту отстаивания и отмывки. Определенный гранулометрический состав и форма зерен осадка молибдата кальция важны также для обеспечения максималь-

ного использования молибдена при введении его в ферросплав или сталь.

Промытый 3—4 раза и отфильтрованный осадок CaMoO_4 сушат и прокаливают. Для промывки, фильтрования и сушки применяют аппаратуру периодического или непрерывного действия (в зависимости от масштабов производства). Получаемый молибдат кальция направляют непосредственно на производство ферромolibдена для сталеплавильной промышленности. Примесей в молибдате аммония должно быть не более (%): Fe_2O_3 — 0,01; Al_2O_3 — 0,02; Ni — 0,05; Mn — 0,01; As — 0,005; P — 0,002; S — 0,05; SiO_2 — 0,03; $(\text{CaO} + \text{MgO})$ — 0,008; NaCl — 0,1; в молибдате кальция марки МДК-1 — не более (%): P — 0,1; S — 0,2; Ca — 22; в молибдате кальция марки МДК-2 — не более (%): P — 0,2; S — 0,23; Ca — 24.

В маточных растворах после осаждения CaMoO_4 содержится менее 0,5 г Мо в 1 л. Такое его количество рационально улавливать сорбцией на анионитах в слабокислой среде при pH 2—3. Молибден из анионита десорбируют аммиаком. После десорбции получают растворы, содержащие 50—70 г Мо в 1 л. Из десорбционных аммиачных растворов молибден извлекают, как указано ранее.

В себестоимости молибдата кальция 89% составляет стоимость сырья. Стоимость материалов и реагентов ~1,5% от затрат на сырье, топливо и электроэнергию 1,7%, зарплата с начислениями 2% [7, 36].

Извлечение молибдена из сульфидно-окисленных и окисленных руд.
Сульфидно - повеллитовые концентраты. Такие концентраты содержат пониженное количество Мо, повышенное — Ca, Fe, F, SiO_2 . Молибден находится в основном в составе молибденита, ферримolibдита, повеллита. Последние два в значительной части находятся в виде примазок на кварце и молибдените. Состав концентрата (%): $\text{Mo}_{\text{общ}}$ — 6—10, $\text{Mo}_{\text{окисл}}$ — 4—7, $\text{S}_{\text{общ}}$ — 5—7; $\text{S}_{\text{сульф}}$ — 0,1—0,2; SiO_2 — 8—10; Al_2O_3 — 4—5; CaO — 30—50; Fe — 2—4; Cu — 0,5 — 0,3; F — 11—13, прочие примеси — 0,7—1,2.

Перерабатывать такие концентраты можно принципиально по той же схеме, что и бедные сульфидные. Для высокого извлечения молибдена необходимо многостадийное противоточное выщелачивание и большой расход соды. Целесообразно растворы объединять с теми, которые получают в ходе обработки бедных сульфидных концентратов. Таким образом, оба типа концентратов рационально обрабатывать на одном предприятии.

Переработка ферримolibдитовых концентратов [76]. Химический состав типичных ферримolibдитовых руд и концентрата:

	$\text{Mo}_{\text{общ}}$	$\text{Mo}_{\text{окисл}}$	SiO_2	Fe	Al_2O_3	CaO	S
Окисленная руда	0,08	0,07	67,2	2,78	16,48	0,99	0,28
Концентрат	0,29	0,21	51,4	7,53	14,67	—	0,96

Молибден в таких рудах и концентратах находится в составе ферримolibдита и повеллита — в различном их соотношении. Несмотря на бедность этих руд и концентратов, переработка их рациональна,

так как залежи ферримolibдитсодержащих руд могут быть достаточно большими. Молибден в них связан с железными минералами; от железа Мо полно может быть отделен лишь химическими методами. Возможны выщелачивание серной кислотой и раствором соды в автоклавах, обжиг с известью с последующим выщелачиванием содой в автоклавах, обжиг с хлоридом натрия, хлорирование хлором и его газообразными соединениями — CCl_4 и S_2Cl_2 .

Хлорирование молибденовых огарков, окисленных промежуточных продуктов и чистых соединений молибдена. Хлорирование — перспективный метод переработки низкосортных огарков, окисленных концентратов и промежуточных продуктов обогащения окисленных руд, содержащих молибден. Хлорирование может также применяться для получения чистых хлоридов с целью выработки из них металлического молибдена методами диссоциации или металлотермии. Хлорировать можно хлором, летучими хлоридами (например, S_2Cl_2 , CCl_4), твердыми хлоридами. Хлорирование низкосортных концентратов, содержащих сульфиды, целесообразно применять к обожженным «огаркам» таких концентратов. Ректификацией продуктов хлорирования могут быть получены соединения высокой чистоты [42].

Извлечение молибдена из растворов. Степень извлечения молибдена из рудного сырья зависит не только от полноты химического вскрытия минерала и перевода молибдена в раствор, но и от полноты последующего извлечения его из растворов. В изложенных выше технологических схемах молибден извлекался из первичных растворов осаждением пара- и полимолибдата аммония, молибдата кальция, «ферримolibдатов», а из бедных растворов и промывных вод — ионным обменом. Помимо этих способов, возможно осаждение малорастворимого трисульфид молибдена MoS_3 , экстракция молибдена органическими экстрагентами, осаждение соединений молибдена низшей валентности, восстановлением молибдатных растворов молибденом или водородом. Осаждение MoS_3 применяется в промышленности для отделения молибдена от вольфрама при переработке комплексных вольфрамо-молибденовых промежуточных продуктов (см. гл. V). Осаждение соединений низшей валентности, в частности MoO_2 , не получило практического применения.

Сейчас наиболее экономичны и перспективны методы извлечения молибдена из растворов экстракцией и ионным обменом. Их достоинства: 1) полнота выделения полезного элемента из раствора; 2) селективность выделения элементов из комплексных растворов; 3) полнота отделения примесей; 4) простота аппаратного оформления; 5) высокая производительность (причем производительность экстракции выше ионного обмена).

Экстракция молибдена органическими растворителями. Извлечение молибдена из растворов и пульп экстракцией до настоящего времени находится на стадии укрупненных лабораторных и полупромышленных испытаний, показывающих в ряде случаев весьма перспективные результаты для промышленного использования. Этому способствует то, что молибден может находиться в растворах в разнообразных формах (катионы, анионы, полианионы, комплексные анионы). Молибден-

содержащие ионы способны сольватироваться и давать комплексы со многими органическими соединениями. Поэтому возможна экстракция молибдена экстрагентами различных типов, анионо- и катионообменными, нейтральными. К первому типу экстрагентов относятся амины и четвертичные аммониевые основания, ко второму — алкилфосфорные кислоты, к третьему — спирты, кетоны, эфиры, в том числе трибутилфосфат.

Как показала практика, из анионообменных экстрагентов молибден достаточно успешно экстрагируется триоктиламином (сокращенно ТОА) $(C_8H_{17})_3N$ и аммониевым основанием — диалкилметилбензил-аммонийхлоридом $[CH_3-NR_2-CH_2C_6H_5]Cl$ (так называемый дамбас). Молибден экстрагируется катионообменным экстрагентом Д2ЭГФК — ди-2-этилгексилфосфорной кислотой $(C_8H_{17})_2HPO_4$, экстрагентом нейтрального типа — трибутилфосфатом $(C_4H_9)_3PO_4$ (ТБФ), метилизобутилкетонем $C_5H_{12}CO$ (МИБК), циклогексаном $(CH_2)_5CO$ и метилфенилкетонем (ацетофеноном) $CH_3COC_6H_5$ [6].

Указанные соединения отвечают требованиям, предъявляемым к экстрагентам: мало растворимы в воде, кипят при высоких температурах, большинство из них легче воды. Для понижения их вязкости, увеличения разности в плотностях с водой и повышения температур воспламенения применяются они в виде растворов в керосине или других растворителях. Повышение температуры воспламенения особенно важно для применения циклогексанона и ацетофенона.

В табл. 36 дан предположительный состав экстрагируемых разными экстрагентами соединений [6].

Таблица 36

Состав экстрагируемых веществ

Кислотность исходного раствора		Экстрагент	Мольное отношение			Формула
pH	HCl, н.		[Mo]	экстра- гент	Cl свя- занный	
3,0	—	ТОА	1	2,3	—	$(R_3NH)_2MoO_4$
1,0	—	»	3	0,97	—	$(R_3NH)_2 [Mo_6O_{14}(OH)_{10}]$
—	10	»	1	1,0	3,1	$(R_3NH) [MoO_2Cl_3]$
1,0	—	Д2ЭГФК	1	4,10	—	$MoO_2 (R_2PO_4)_2 \cdot 2HR_3PO_4$
—	4	ТБФ	1	2,05	2,0	$MoO_2Cl_2 \cdot 2ТБФ$
—	6	»	1	2,0	2,9	$[H_3O(H_2O) \cdot ТБФ [MoO_2Cl_3 \cdot (H_2O)]]$
—	6	МИБК	1	3,0	3,0	$[H_3O(H_2O) \cdot 3МИБК [MoO_2Cl_3 \cdot H_2O]]$

С помощью экстракции можно решать ряд задач технологии молибдена: а) повышение извлечения из бедных и сбросных растворов; б) извлечение из растворов, получаемых при выщелачивании бедных руд и некондиционных концентратов; в) отделение молибдена от вольфрама, что особенно важно в тех случаях, когда молибден находится в малом количестве по сравнению с близким ему по свойствам воль-

фрамом; г) извлечение рения из молибденовых растворов; д) повышение селективности извлечения молибдена из комплексных растворов.

При экстракции молибдена из вольфрамсодержащих растворов большую трудность представляет разделение вольфрама и молибдена, так как, являясь близкими химическими аналогами, они на контакте с органическими экстрагентами ведут себя аналогично.

Из солянокислых растворов (10 г HCl в 1 л), полученных после промывки молибденсодержащих шеелитовых концентратов, молибден экстрагируется растворами аминов (ТАА) в толуоле (отношение органической и водной фаз 1 : 2). Реэкстрагируют раствором NaOH. В экстракт переходит 98—99% обоих металлов. При содержании 100 г HCl в 1 л исходного раствора вольфрам экстрагируется на 98—98,5%, а молибден на 63%. Таким образом, меняя кислотность, можно в несколько стадий практически полностью извлечь оба металла из промывных растворов, а затем разделить их [37].

Разделение из солянокислых растворов возможно также ацетофеноном, который образует при этом сольват состава $[H_3O(H_2O)_nS_m]^+ [MoO_2Cl_3 \cdot H_2O]$ (где S — кетон, в данном случае ацетофенон, сокращенно АЦФ). Распределение вольфрама и молибдена при экстракции показано в табл. 37.

Т а б л и ц а 37

Извлечение вольфрама и молибдена экстракцией

Остаточная кислотность, н.	Отношение объемов водной и органической фаз	Извлечено всего в экстрагент, % от исходного		Содержание Мо в вольфрамовой кислоте, %	
		Мо	W	после разложения кислотой	после экстракции из пульпы
5,8	1:3,6	92,99	3,26	0,5	0,45
7,1	1:1,9	98,07	3,58	0,30	0,10
7,4	1:1,3	96,22	2,99	0,30	0,07
8,2	1:1,2	94,75	2,34	0,29	0,05

Ацетофенон — доступный продукт с высокой температурой вспышки, практически не растворимый в воде. Но при экстракции им требуется большой расход кислоты.

Разделить молибден и вольфрам из шеелито-повеллитовых промежуточных продуктов можно после разложения последних соляной кислотой. В результате разложения и отделения пульпы получается раствор и черновая вольфрамовая кислота, содержащие молибден. Экономически более целесообразна экстракция Мо из пульп раствором ТБФ в керосине. Молибден экстрагируется достаточно полно, но совместно с железом. Разделить их можно раздельной реэкстракцией: железом подкисленной водой, затем молибден — раствором аммиака; молибден экстрагируется в составе сольвата соединения Мо (V), например $MoOCl_3 \cdot 2TB\Phi$.

Из вольфрамат-молибдатных растворов, в которых оба металла могут находиться или в виде простых анионов RO_4^{2-} , или полимерных анионов разного состава (в зависимости от pH раствора), достаточно успешная экстракция молибдена возможна только катионообменными экстрагентами, например Д2ЭГФК. Для этого необходим перевод молибдена в катионную форму. Вольфрам, оставаясь в форме комплексных изо- или гетерополианионов, катионообменным экстрагентом не экстрагируется. При очень большом отношении W:Мо экстракция молибдена ухудшается, что связано с образованием прочных комплексных смешанных вольфрамо-молибденовых полианионов. Доля свободного молибдена в растворе тем меньше, чем больше W : Мо. Полная селективная экстракция молибдена из таких растворов возможна только при очень большом числе стадий экстракции [6, 39].

Из азотно-сернокислых растворов примерного состава (г/л): 0,5—3 Мо, 0,015—0,030 Ре, 100—200 NO_3^- , 50—100 SO_4^{2-} , 0,1—0,2 Fe, 1—1,5 Cu — молибден (совместно с рением) экстрагируется ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. Наиболее полный переход молибдена в органическую фазу наблюдается при pH 2—3. В этих условиях катионные формы молибдена находятся в равновесии с анионными. При более высоком pH начинают преобладать молибдат-анионы, а при более низком мешает экстракция ионов H^+ . Реакция при экстракции:



Нитраты, сульфаты и хлориды Na^+ и NH_4^+ , присутствующие в производственных растворах после азотнокислого вскрытия молибденовых и молибден-вольфрамовых концентратов, не мешают экстракции молибдена. Но W, Р, As и Fe(III) делают экстракцию молибдена неполной. Это связано с образованием гетерополикомплексных, в частности анионов $[\text{H}(\text{W}_x\text{Mo}_{6-x})\text{O}_{24}]^{5-}$ и комплексов железа с алкилфосфорными кислотами. Железо необходимо предварительно удалить в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, нейтрализуя растворы. Это осложняет процесс, так как затем снова надо повышать кислотность раствора. В производственных условиях молибден экстрагируют в 5 ступеней и реэкстрагируют 10%-ным раствором аммиака. Экстрагент — 5—7%-ный раствор в керосине. Его регенерируют 30%-ной HNO_3 при соотношении органической и водной фаз 10 : 1. После этого он возвращается в цикл [7, 32].

Из бедных молибденом азотнокислых растворов его можно экстрагировать гидроксамовыми кислотами. Это побочные продукты промышленности органического синтеза [34].

Экстрагируют молибден в смесителях-отстойниках или пульсационных колоннах. Последние обеспечивают большее извлечение и более высокую производительность. Колонны для многостадийной экстракции и реэкстракции собирают в каскады* [40].

Ионный обмен и сорбция на углях. Ионный обмен в технологии молибдена может применяться для: а) селективного извлечения Мо из основных растворов как относительно богатых им, так и бедных; б) из-

* Применение пульсационной аппаратуры возможно и для выщелачивания, растворения, осаждения, промывки [40].

влечения очень малых количеств Мо из сбросных растворов и промывных вод; в) извлечения Мо из рудничных молибденсодержащих вод [46]; г) разделения Мо и Re в кислых растворах; д) очистки молибденовых растворов от примесей тяжелых, щелочноземельных и щелочных металлов.

До настоящего времени наиболее широко распространено ионообменное извлечение молибдена из бедных маточных и сбросных растворов и промывных вод. Остальные возможности применения ионитов в технологии молибдена весьма перспективны. Ионообменное извлечение из растворов после кислотной обработки бедных окисленных руд и концентратов — актуальная задача, так как эти руды и методы обработки приобретают большое промышленное значение [37, 43].

Молибден сорбируется и катионитами, и анионитами. Большое практическое значение имеет сорбция молибдена на анионитах. Ион MoO_2^{2+} существует лишь в сильноокислых растворах, в которых одновременно могут сорбироваться и многие другие металлические ионы и где велика концентрация конкурирующего иона H^+ . В этих условиях может вестись ионитная очистка молибденовых растворов от примесей тяжелых цветных, щелочных и других металлов. В сильнощелочной среде (рН 8) молибден находится в форме неполимеризованного аниона MoO_4^{2-} . Полная обменная емкость анионитов по молибдену в сильнощелочной среде ниже, чем при более низком рН, при котором молибден в растворе находится в виде полимеризованных, большого объема, ионов пара-, мета- и других полимолибдатов. Но большой объем этих ионов вносит пространственные затруднения в процесс сорбции: требуется, чтобы активные группы ионита были возможно менее экранированы другими элементами его структуры.

В табл. 38 видно, что большой обменной емкостью обладает анионит АМ, в котором активный азот экранирован только метильными группами. В смолах IRA-410 и АМ-П азот экранирован более крупными радикалами или бензольным кольцом, и их обменная емкость соответственно меньше.

Т а б л и ц а 38

Обменная емкость по молибдену анионитов различного строения
($c_{\text{Мо}} = 1$ г/л; $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1$ моль/л) [44]

Марка анионита	Формула анионита	Обменная емкость, мг/л
АМ	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	530
IRA-410	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	380
АМ-П	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{N}^+\langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$	98

В слабокислой среде для сорбции молибдена из растворов эффективен сульфуголь. Захват им молибдена носит сорбционный характер, без обмена ионами. Активированный уголь также хорошо сорбирует молибден из бедных кислых растворов. Так, уголь марки КАУ для раствора, содержащего 0,144 г/л Мо и 0,1 моль/л H_2SO_4 , показал динамическую обменную емкость (емкость до проскока — ДОЕ) 14 мг Мо на 1 г сорбента и полную обменную емкость (ПОЕ) 145 мг/г.

В технологии извлечения молибдена из растворов и их очистки используются и испытываются аниониты с разными основностью, структурой, пористостью. В слабокислой среде (рН 2—5) эффективно применение как сильноосновных, так и слабоосновных смол. В нейтральных и слабощелочных растворах обладают достаточной емкостью лишь сильноосновные смолы.

При 1,6 г/л Мо и рН раствора 3 сильноосновная смола АВ-16 показала ПОЕ 394 мг/г и коэффициент распределения по молибдену $K_p = 20\,615$, а слабоосновной анионит АН-1 показал ПОЕ 233 мг/г и $K_p = 3598$. Но так как сильноосновные смолы прочнее удерживают молибден и для десорбции (элюирования или вымывания) из них требуются растворы более сильных щелочей (NaOH, KOH), а для вымывания со среднеосновной и тем более со слабоосновной смолы вполне достаточны 5—10%-ные растворы аммиака, то в практических условиях чаще находят применение средне- и слабоосновные аниониты. Применение раствора аммиака как элюента не вносит загрязнений щелочами и дает возможность получать более технологичные аммиачные соединения молибдена — поли- и парамолибдаты.

Для очистки аммиачно-молибденовых растворов от тяжелых металлов в полупромышленном масштабе использовали амфолит*. АНКБ-1 в форме блоков или гранул с анионитом АН-31 в динамическом режиме. Состав раствора от аммиачного выщелачивания огарка печи КС был следующий (г/л): Мо 70—110; Cu 1,08—2; H_4^{+} 10—15; SO_4^{2-} 12—18. Плотность раствора 1,09—1,14 г/см³. Загрузка ионита в колонку 0,4 кг. Сорбция производилась в три цикла. Извлечение меди достигало 97—99%. Увлечение молибдена в амфолит — следы. Медь элюировалась 2 н. соляной кислотой и из элюата осаждалась цементированием. Содержание меди в элюате 12,5—17 г/л. Раствор молибдена в процессе ионообмена практически не загрязнялся. Техноэкономическое сравнение ионитного метода очистки с сульфидным показало снижение эксплуатационных расходов на 20% и повышение извлечения молибдена — на 0,45%. Обменная емкость амфолита и полная динамическая обменная емкость от первого цикла сорбции к последнему возрастали (% по меди) соответственно от 2,73 до 5,05 и от 6,83 до 9,19.

Ионитная очистка молибденсодержащих растворов сокращает длительность процесса очистки, исключает потери молибдена в кеках

* Амфолит — амфотерный сложный анионит, синтезированный из более простых анионитов с введением в них дополнительных органических групп. В результате получают конденсированные продукты с крупной виутроструктурной и межструктурной пористостью и неполиостью насыщенными связями. Разным соотношением реагентов при синтезе могут быть получены различные модификации амфолита, отличающиеся соотношением кислотных и основных групп [44].

тяжелых металлов, исключает из технологических процессов операции по переработке этих кеков.

Ионный обмен применяется и для разделения рения и молибдена из серноокислых растворов от «мокрой» газоочистки рений- и молибденосодержащих газов и пылей после обжига молибденитовых концентратов. Применяется ионообменная сорбция молибдена из азотнокислых растворов, получаемых при обработке азотной кислотой молибденитовых концентратов или получаемых огарков из них. Хорошими сорбционными свойствами в этом случае обладает анионит АВ-17 макропористой структуры и АВ-17×8П. Эти аниониты модифицируются углеводородами — изооктаном, изобутаном. Они хорошо сорбируют молибден при таком рН, при котором молибден существует в растворе в виде крупных полимеризованных анионов. Так, обменная емкость анионита АВ-17×8П при рН 5,5—4 больше в 8—9 раз сравнительно с сорбцией в области рН 7—8,5. Значительное увеличение концентрации ионов H^+ снижает полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ) анионита. Снижение ПДОЕ в этом случае связано как с координацией ионов H^+ в полианионах молибдена, так и с появлением катионной формы MoO_2^{2+} при особенно низком водородном показателе: рН 1—2 [37—40, 45].

Можно извлекать молибден сорбцией на слабоосновных анионитах АН-1, АН-9 из бедных по Мо содовых растворов. В табл. 39 показаны результаты сорбции при рН 3*. В этом случае Мо элюируют 5%-ным раствором NH_3 .

Для извлечения молибдена из бедных рудничных вод успешно применялся анионит АВ-17 в сульфатной форме при рН 6—7. Концентрирование молибдена достигалось в 10 000 раз. Элюат содержал около 50 г/л Мо [37—40].

Молибден успешно извлекается из маточных растворов (0,5—1,5 г/л Мо и до 60 г/л примесей) в производстве парамолибдата аммония на слабоосновных анионитах АН-9 и АН-1 в Cl^- -форме при рН 3. Анионитом АН-1 незначительно сорбируются примеси железа и меди, но емкость его несколько более, чем АН-9. Мо элюируется из смолы 5—10%-ным раствором аммиака. Ионит регенерируется 7—10%-ной соляной кислотой. Слабые растворы молибдата аммония после десорбции направляют в обороты на десорбцию, а промывные воды с анионита — на сорбцию. Общее извлечение молибдена по аммиачному процессу с применением сорбции из маточников на анионитах и последующей десорбцией 95—96%.

Таблица 39

Сорбция молибдена из содовых растворов

Марка смолы	ПОЕ, % анионита в форме	
	SO_4^{2-}	Cl^-
АН-1	21,2	21,7
АН-9	4,3	23,5
АН-2ф	8,1	23,3

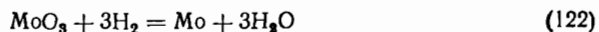
* И. А. Кузнецов, Т. Г. Плеченов. ЖПХ, XXIV, 11 (1961).

Таким образом, ионообменная сорбция может успешно применяться для извлечения молибдена из весьма различных по составу растворов, а также для очистки таких растворов от примесей.

В технологии молибдена могут применяться сорберы с неподвижным слоем ионита (сорбционные фильтры), колонны с движущимся слоем смолы, смесительно-отстойные сорберы. В последнее время разработаны пульсационные сорбционные колонны прямоточного и противоточного типов. Пульсационные колонны более производительны, чем первые три типа аппаратов [40].

Получение металлического молибдена. Металлический молибден в промышленных условиях получают ниже температуры его плавления в виде порошка восстановлением MoO_3 водородом. Для получения плотного поддающегося механической обработке металла порошок прессуют в брикеты («штабики»). Брикеты спекают в 2 стадии. Прессованием и двойным спеканием получают чистый металл, хорошо обрабатывающийся в тонкую проволоку, ленты и листы, необходимые для электро- и радиотехники. Чтобы получить более крупные заготовки для проката листа, труб и т. п. из чистого молибдена и сплавов на его основе, прессованные и слабо спеченные брикеты плавят в вакуумных дуговых или электронно-лучевых печах. Прессованные заготовки применяют также для введения присадок молибдена в сплавы цветных металлов и высококачественные ферросплавы.

Порошкообразный молибден можно также получить, восстанавливая его окислы и некоторые соли углеродом, галогениды — водородом или диссоциацией газообразных галогенидов [5, 6] и карбониллов [89], а также электролизом солей:



Можно получить Mo и электролизом расплава MoO_3 . Так, в лабораторных условиях электролизом MoO_3 в расплавленной смеси тетрабората, пиррофосфата и фторида натрия* или CaMoO_4 и CaCl_2 [98] получается достаточно чистый порошок, но с крупнодендритной структурой. Такой порошок пригоден для переплавки в слитки в дуговых и т. п. печах, но не пригоден для порошковой технологии [6].

Тонкие пленки и покрытия из молибдена на металлах и керамике осаждаются напылением в вакууме или диссоциацией и восстановлением галогенидов из газовой фазы [5, 6].

Восстановление окиси молибдена водородом. Сведения о теории процесса восстановления окислов молибдена до металла недостаточно полны, так как до сих пор недостаточно четко

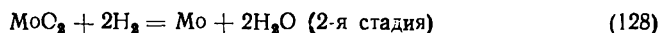
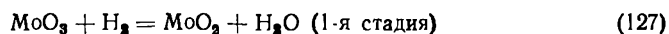
* В. И. Андреев. Укр. ХЖ, № 23, 569 (1953).

определено количество промежуточных окислов молибдена (см. раздел «Окислы молибдена»), помимо двух основных точно идентифицированных: MoO_3 и MoO_2 . В связи с этим не вполне ясны промежуточные стадии восстановления.

В продуктах неполного восстановления первой стадии (см. ниже ур-е 127) промежуточные между MoO_3 и MoO_2 окислы (см. выше) не обнаруживаются. Тепловой эффект реакции (127) — 11,2 ккал.

Образование MoO_2 по (127) протекает с большой скоростью и полностью уже при 400° . Реакция $\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$ эндотермична (ΔH_{298}° изменяется от +16,1 до +25,2 ккал, что соответствует поглощению 164,5 ккал на 1 кг Мо). При $700^\circ K_p=0,37$, при $1100^\circ K_p=1,12$. Чтобы реакция шла до конца, необходим большой избыток водорода. Равновесное парциальное давление паров воды для этой же реакции при 717° равно 176,7, при 1127° 327,9 мм рт. ст. Таким образом, при повышении температуры восстановление MoO_2 до Мо протекает при меньшем избытке водорода. Содержание паров воды в газовой смеси при 665 и 900° , допустимое для процесса, должно быть не более 18 и 30 % соответственно.

В производственных условиях MoO_3 восстанавливают водородом до металла в две или три стадии (чаще в две):



Первую стадию осуществляют при $550\text{--}600^\circ$, вторую — между 900 и 1000° . Если вторую стадию проводить ниже 900° , то получается порошок металла со значительным содержанием кислорода. В этом случае необходима третья стадия (выше 1100°). После нее содержание кислорода снижается до 0,2—0,3 %, что допустимо для последующей порошковой технологии. При двухстадийном процессе вторую стадию проводят в токе большого избытка тщательно осушенного водорода. Получаемый в таких условиях порошок молибдена соответствует требованиям дальнейшей технологии как по содержанию кислорода, так и по размерам зерен.

На заводах восстанавливают MoO_3 до низших окислов в электрических печах непрерывного действия — вращающихся трубчатых или трубчатых с толкателем (см. гл. V). Восстанавливают до металла в печах с толкателем. Во вращающиеся печи молибденовый ангидрид подают непрерывно из герметичного бункера. В печи с толкателем исходный порошок загружают в контейнерах-лодочках. В печи навстречу непрерывному движению лодочек (во вращающейся печи — навстречу движению слоя порошка) непрерывно же поступает осушенный электролитический водород. Количество водорода превышает в 5—10 раз теоретически необходимое для восстановления.

На первой стадии необходимо, чтобы до 550° восстановление в MoO_2 было завершено. Дело в том, что при 550° образуется эвтектика между MoO_3 и низшими окислами. Образование эвтектики вызывает оплавление части загрузки, спекание ее, ухудшение условий восстановления

и качества получаемого порошка. Для экономии водорода последний по выходе из печи направляют на регенерацию в специальные установки. Там его сушат, очищают от пыли и кислорода.

Порошки молибдена мелкозернисты: до 80—90% всех зерен имеют размеры меньше 2 мк и до 60% — меньше 0,6 мк. Кислорода в металле 0,2—0,3%. Общая чистота 99,6—99,7%. Металл такого качества пригоден для применения в электро- и радиотехнической промышленности, где к нему предъявляют особенно высокие требования.

Чтобы измельчить конгломераты, восстановленный порошок молибдена размалывают. Затем его просеивают и прессуют определенными навесками на гидравлических прессах в стальных пресс-формах или гидростатическим методом в водонепроницаемых оболочках и в жидкой среде (масло, вода и др.), находящейся в специальных сосудах высокого давления. В последнем случае создаются условия для всестороннего сжатия порошка, при котором он намного равномернее уплотняется по всему объему изделия. Давление на плоскость прессования на гидравлических прессах 2—5 т/см². При всестороннем прессовании в оболочках изделие равномерно прессуется по всему объему при более низком давлении. Благодаря этому требуется меньшее общее давление. Прессованное изделие спекают сначала при 1300—1400° в среде водорода, затем подают либо на второе спекание (также в восстановительной среде) при температуре на 800—400° ниже температуры плавления, либо переплавляют в плавильных печах.

Второе спекание (сварку) проводят в печах сопротивления «прямого нагрева» — в так называемых сварочных аппаратах. В них нагрев происходит за счет джоулева тепла, выделяющегося при пропускании электрического тока через спрессованный и слабоспеченный брикет.

Можно осуществить второе спекание в печах с индукционным нагревом, что особенно удобно в работе с крупными брикетами, спрессованными гидростатическим методом. Масса спекаемых в такой печи брикетов до 300 кг. Температура спекания в индукционной печи 1800—1850°; при этом достигается плотность 9,6—9,7 г/см³. Спеченные при 1360—1800° заготовки плавят в вакуумных дуговых печах с расходуемым электродом. Для плавки могут использоваться отдельные штабики и пакеты из них, а также скрап, отходы металла и крупнозернистый порошок. Расходуемый электрод сваривают из штабиков или их пакетов.

Переплавка молибдена в вакуумных печах — эффективный метод его очистки. Содержание примесей в молибдене, восстановленном водородом, до переплавки: 0,05—2% кислорода, до 0,01% углерода, 0,002—0,003% азота, до 0,015% металлов (в сумме). После однократной переплавки в вакуумной дуговой печи содержание кислорода, азота, водорода снижается до $x \cdot 10^{-3}$ — $x \cdot 10^{-4}$ %. Вторичная переплавка в вакуумной дуговой печи дополнительно уменьшает содержание примесей, в частности кислорода, в наибольшей мере снижающего пластичность молибдена. Молибден эффективно раскисляется добавкой в шихту титана, циркония, углерода. Возможна плавка в электронно-лучевой печи. Такую плавку проводят при 2900—3000° и 10⁻⁵ мм рт. ст. Получается металл чистотой до 99,99%. Введение раскислителя — угле-

рода — понижает содержание кислорода до $\leq 0,0001$ — $0,0003\%$; содержание углерода не превышает $0,004\%$ [6, 47, 48].

Примеси кислорода, азота, углерода и другие сильно влияют на механические свойства молибдена. Растворимость их в молибдене очень мала, поэтому они выделяются по межзеренным границам в виде низших окислов, карбидов, нитридов и др. Такие выделения понижают пластичность металла, что затрудняет механическую обработку и уменьшает его жаропрочность. Необходимо максимально удалять примеси из молибдена при его восстановлении, спекании и плавке.

Механические свойства молибдена на холоду и в нагретом состоянии можно улучшить, введя в него легирующие добавки. В качестве таковых применяют хром, ванадий, титан, рений, цирконий, алюминий, кобальт, никель, вольфрам. Их вводят перед прессованием или в процессе плавки. Есть метод введения добавок в виде окислов с последующим металлотермическим восстановлением или восстановлением гидридом кальция [6]. Добавки титана, циркония и некоторые другие играют роль раскислителей и «дегазаторов» молибдена, связывая кислород, углерод, азот.

П р и м е ч а н и е. Список литературы см. в гл. V «Вольфрам».

Вольфрам был открыт Шееле в 1781 г. в минерале тунгстене, обнаруженным на Урале Кронштедтом в 1775 г. и позднее названном шеелитом. Шееле выделил из него вольфрамовую кислоту H_2WO_4 и установил, что тунгстен является кальциевой солью этой кислоты — $CaWO_4$. Первоначальное название вновь открытого элемента также было тунгстен. Оно до сих пор еще применяется во многих странах. «Тунгстен» — тяжелый камень (шведск.). Название вольфрам — германского происхождения.

В 1783 г. братья Д'елюар (Испания) выделили вольфрамовую кислоту H_2WO_4 из минерала вольфрамита $(Fe, Mn)WO_4$. Они же восстановили кислоту углем и назвали полученный металл вольфрамом. В дальнейшем выяснилось, что полученный таким путем вольфрам содержал карбиды. Чистый металл был получен в 1909—1910 гг. Кулиджем в виде порошка методом восстановления окисла водородом. Кулидж также разработал металлокерамическую технологию плотного вольфрама и проволоки. Она до настоящего времени является общепринятой. В течение XIX в. были выделены Берцелиусом, Велером и другими многочисленные соединения вольфрама и изучены их свойства. Наибольшее развитие химия вольфрама получила в XX в. в связи с расширением областей его применения.

ХИМИЯ ВОЛЬФРАМА

Физические и химические свойства. Вольфрам — тугоплавкий тяжелый металл. Атомные массы его природных изотопов 180, 182, 183, 184, 186. Содержание их в природном элементе соответственно 0,16; 26,35; 14,32; 30,68; 28,49%. Есть две кристаллические модификации вольфрама: α (до 600—650°) — кубическая, объемно-центрированная, $a=3,16 \text{ \AA}$; β (выше 600—650°) — той же системы, $a=5,04 \text{ \AA}$. У него наиболее высокий модуль упругости среди всех химических элементов, низкое давление пара, высокая электро- и теплопроводность, довольно большое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов, высокая противокоррозионная стойкость. Его физические свойства см. на стр. 160.

По химическим свойствам вольфрам близок к молибдену. В элементарном состоянии это типичный металл. В соединениях он поливалентен. Металлические свойства его в соединениях падают с ростом ва-

лентности. Высший окисел — вольфрамовый ангидрид WO_3 ; низшие окислы имеют неярко выраженный основной характер. Как и у молибдена, наиболее устойчивы соединения вольфрама (VI). Среди соединений низшей валентности весьма прочна двуокись WO_2 . В водных растворах присутствует в составе WO_4^{2-} или аниона изо- и гетерополи-соединений.

Вольфрам устойчив на воздухе и в атмосфере кислорода на холоду. Он более устойчив, чем молибден, при нагревании. Окисление поверхности металла на воздухе заметно с $400\text{--}500^\circ$. Образование плотной пленки окисла задерживает дальнейшее окисление. Компактный вольфрам интенсивно окисляется лишь выше 600° , образуя в конечном итоге WO_3 . С водородом заметно не реагирует до температуры плавления. С азотом около 2000° образует нитрид WN_2 . Растворимость азота в вольфраме при 1200° $0,0013$ мг на 100 г, при 2400° — $0,38$ мг на 100 г W.

В парах воды окисляется при $600\text{--}700^\circ$. С фтором реагирует при комнатной температуре, с сухим хлором — заметно с 300° , особенно в виде порошка. Пары иода и брома на холоду и при слабом нагревании не взаимодействуют с ним. Твердый углерод во всех формах, а также углеводороды и окись углерода заметно карбидизируют вольфрам выше 1000° . Двуокись углерода окисляет его начиная с 1200° . Взаимодействие с серой начинается выше 450° . Сероводород действует на него выше 700° . В токе хлористого водорода при доступе воздуха вольфрам улетучивается в составе оксихлоридов WOCl_4 , WO_2Cl_2 .

Вольфрам при нормальной температуре устойчив против действия кислот. HNO_3 , HF и царская водка заметно действуют на него начиная с $80\text{--}100^\circ$; концентрированная H_2SO_4 взаимодействует с вольфрамом при 20° . В разбавленной HCl и H_2SO_4 устойчив. В смеси HNO_3 и HF быстро растворяется. В растворах щелочей слегка растворяется при нагревании и в присутствии окислителей. В расплавленных щелочах быстро растворяется, особенно при доступе воздуха и добавке окислителей.

Фосфор, бор, кремний взаимодействуют с ним лишь при высоких температурах. Расплавленные натрий, кальций, калий, магний взаимодействуют с ним выше 600° , а ряд других металлов активно взаимодействуют и при более низких температурах. В виде порошка более реакционно способен, чем компактный металл.

Соединения с кислородом. В системе вольфрам — кислород, бесспорно, установлены четыре фазы: WO_3 , WO_2 , $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ($\text{WO}_{2,72}$) и $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ($\text{WO}_{2,9}$). Соответственно им присвоены индексы α , β , δ , γ . Область гомогенности трехокиси вольфрама $\text{WO}_3\text{--}\text{WO}_{2,95}$; $\text{WO}_{2,90}$ гомогенна в пределах $\text{WO}_{2,92}\text{--}\text{WO}_{2,88}$; $\text{WO}_{2,72}$ — в пределах $\text{WO}_{2,75}\text{--}\text{WO}_{2,66}$; WO_2 — в пределах $\text{WO}_{2,94}\text{--}\text{WO}_{2,03}$. Помимо этих четырех фаз, возможно существование W_3O и WO^* . Кристаллическая структура фаз W—O дана в табл. 40, а некоторые другие физические свойства — в табл. 41.

* По данным [49], в условиях тонкого поверхностного слоя.

Фаза	Структура	Параметры (А) и углы кристаллической решетки
WO ₃ , желтый	Моноклиная или триклинная; 4 молекулы в элементарной ячейке	$a = 7,29; b = 7,54;$ $c = 3,85; \beta = 90^\circ 9'$
WO _{2,90} , синий	Моноклиная; 20 молекул WO _{2,90} в элементарной ячейке	$a = 12,1; b = 3,78;$ $c = 23,4; \beta = 95^\circ$
WO _{2,72} , сине-фиолетовый	Моноклиная; 18 молекул WO _{2,72} в элементарной ячейке	$a = 5,56; b = 4,884;$ $c = 5,546; \beta = 118^\circ 93'$
WO ₃ , коричневый	Искаженная решетка рутила; 4 молекулы WO ₃ в элементарной ячейке	$a = 5,65; b = 4,89; c = 5,55;$ $\beta = 120^\circ 25'$

Некоторые свойства окислов вольфрама

Таблица 41

Свойства	WO ₃	Промежуточные окислы		WO ₂
		WO _{2,93}	WO _{2,70} (WO _{2,65} —WO _{2,76})	
Цвет	Желто-зеленый до синего при WO _{2,98}	Синий	Сине-фиолетовый	Коричневый (до красноватого)
Плотность, г/см ³	7,15—7,23	—	—	11,4
Т. пл., °C	1473	—	Диссоциирует ~1727	1270
Т. кип., °C	1750 (1700—2000) [2,5]	—	—	>1700
Давление паров, мм рт. ст.	0,0193(963K); 3,23(1175K); 41,40×(1353K); 298*(1508K); 760**(1630K)	—	—	Диспропорционирует на WO ₃ и W
Т-ра начала заметной сублимации, °C	800—900	—	900	~1000
Теплота образования из элементов (тверд.), ккал/моль	197,3—202,80	193,1	1803	131,4—138,4

* Экстраполировано.

** По Борну 760 (2000 K).

Образование четырех вышеуказанных окислов установлено как в процессе последовательного окисления металла, так и при исследовании восстановления высшего окисла WO₃ любыми восстановителями; оно подтверждено рентгенографическим анализом. Существование ранее описывавшихся соединений W₂O₅ и W₄O₁₁ последними исследованиями не подтверждено.

Связь в оксидах вольфрама, как и в оксидах молибдена, носит в основном ионный характер с некоторой долей ковалентности. Заметная летучесть оксидов без разложения подтверждает последнее. Низшие оксиды термодинамически более устойчивы, чем высший WO_3 .

Вольфрамовый ангидрид WO_3 получается в виде мелкокристаллического желто-зеленого порошка в результате полного окисления вольфрама и его промежуточных оксидов в токе кислорода или избытка воздуха, а также при прокаливании в тех же условиях вольфрамовой кислоты, паравольфрамата аммония $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot nH_2O$. Помимо указанной в табл. 34 модификации α - WO_3 , существующей до 720° , есть еще модификации β (720 — 1100°) и γ (выше 1100°).

Условия получения вольфрамового ангидрида влияют на его дисперсность и могут вызвать незначительное отклонение от стехиометрического состава. И первое и второе сказывается на цвете получаемого оксида. Небольшие примеси восстановителя, например аммиака, при прокаливании восстанавливают ангидрид. Уже при составе $WO_{2,98}$ ангидрид приобретает синий оттенок. Незначительная диссоциация оксида при высокой температуре прокаливании и недостаточном доступе кислорода приводит к тем же результатам. Более грубодисперсный ангидрид, получаемый при высокой температуре прокаливании или длительном прокаливании, также имеет иной цвет и менее химически активен. Последнее обстоятельство заметно проявляется в ухудшении растворимости WO_3 в растворах аммиака и щелочей.

Наиболее чистый вольфрамовый ангидрид получается многократным растворением его в растворе аммиака, осаждением паравольфрамата аммония и прокаливанием последнего.

WO_3 адсорбирует H_2 , CO , NH_3 . Практически не растворяется в кислотах, медленно растворяется в растворах аммиака и щелочей. В щелочных растворах образуются растворы солей вольфрамовой кислоты — вольфраматов. При сплавлении со щелочами, а также при обжиге с основными оксидами тоже образуются вольфраматы. Восстановители восстанавливают WO_3 до низших оксидов и до W .

WO_3 реагирует с Cl_2 , HCl , S_2Cl_2 , смесью $Cl_2 + CCl_4$, HCl , образуя хлориды или оксихлориды вольфрама. Аналогичным образом WO_3 реагирует с другими галогенами и их соединениями. Нагревание WO_3 с фосфором выше 1000° дает фосфиды вольфрама. При нагревании WO_3 с углеродистыми продуктами выше 1400° происходит полное или частичное образование карбида вольфрама. Сплавление WO_3 с серой в среде K_2CO_3 дает сульфид WS_2 , который также образуется при сплавлении WO_3 с гипосульфитом натрия.

Получено два точно установленных гидратных соединения вольфрамового ангидрида: 1) $WO_3 \cdot H_2O$, или H_2WO_4 , — «желтая» вольфрамовая кислота; 2) $WO_3 \cdot 2H_2O$, или $H_2WO_4 \cdot H_2O$, — «белая» вольфрамовая кислота. Возможно, образуется третье гидратное соединение — двувольфрамовая кислота $H_2W_2O_7^*$. В особых условиях выделена

* Возможно, что это продукт неполного обезвоживания H_2WO_4 , так как на кривых обезвоживания гидратов (рис. 56) нет «остановки», соответствующей этому составу.

метавольфрамовая кислота $\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, или $\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [4, 25, 104]*. «Желтая» вольфрамовая кислота осаждается при кипячении растворов растворимых вольфраматов или осадков нерастворимых вольфраматов с соляной и азотной кислотами или их смесью. Осадок желто-оранжевый, зеленеющий в присутствии восстановителя.

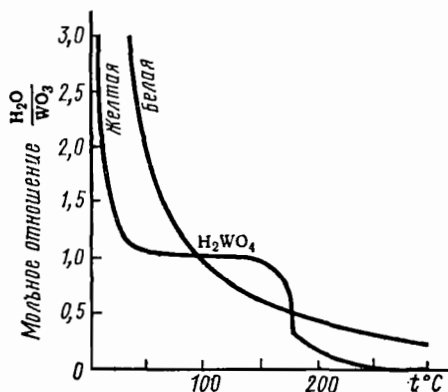
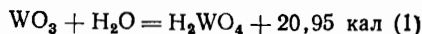


Рис. 56. Кривые обезвоживания вольфрамовой кислоты

После полного разложения солей полученную кислоту кипятят несколько минут для лучшего отстаивания: осадок отмывают, фильтруют и сушат при 90° . Реакция образования H_2WO_4 из WO_3 экзотермическая:



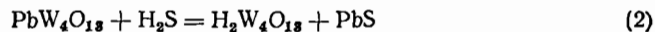
Моногидрат, начиная со 150° , теряет воду. Свежеосажденная H_2WO_4 легко растворяется в растворах NH_3 и NaOH , образуя вольфраматы. Белая вольфрамовая кислота осаждается кислотами из растворов вольфраматов на холоду. Высушивают ее в вакууме в присутствии P_2O_5 . Возможно, что белая кислота — это коллоидная форма

гидрата с переменным количеством воды или результат абсорбции воды окислом WO_3 либо кислотой H_2WO_4 [5]. Соединение, высушенное над P_2O_5 при 20° , устойчиво до 55° . При температуре от 75 до 110° оно переходит в моногидрат. Последний устойчив до 150 — 160° . Примерно при 250° моногидрат полностью теряет воду и переходит в безводный WO_3 . Белая кислота при стоянии медленно переходит в желтую H_2WO_4 . Чем выше температура осаждения гидратов и чем выше кислотность среды, тем полнее и быстрее образуется кристаллическая, легкооседающая форма соединения. Аморфная нестабильная форма вольфрамовой кислоты получается при осаждении разбавленной серной кислотой при 20° из одномолярного раствора вольфрамата натрия. При этом полное осаждение не достигается. При нейтрализации белой кислоты содой образуются мета- и парасоли (см. ниже).

Гидрат $\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, или $2\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, или $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$, получается нагреванием коллоидного осадка вольфрамовой кислоты с водой на водяной бане. Присутствие минеральной кислоты вызывает одновременное образование других гидратов. $2\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — тонкий белый осадок, очень плохо отстаивается. Поэтому его рекомендуют отделять от воды упариванием на водяной бане и сушкой при 100° . Полностью дегидратируется при 250° . В растворах соды и аммиака растворяется с трудом. При этом образуются дивольфраматы $\text{Me}_2\text{W}_2\text{O}_7$.

* По [4], осадки гидратов не содержат молекул H_2WO_4 , и все протоны в них, по данным ЯМР, связаны в молекулах воды.

Метавольфрамовая кислота получается в форме различных кристаллогидратов: $\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n=8, 8,5, 9$). Ей приписывают комплексную структуру $\text{H}_{10}[\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ или $\text{H}_{10}[\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6]^*$. Она получена, в частности, разложением метавольфрамата свинца сероводородом:



Метакислота растворяется в воде. Растворимость ее изменяется с температурой. При 180° она теряет воду. Кристаллы водной формы имеют вид октаэдров или тетрагональных бипирамид. Их можно получить частичным восстановлением WO_3 водородом или другими восстановителями, частичным окислением WO_2 , нагреванием смеси $\text{WO}_3 + \text{WO}_2$ в инертной атмосфере, прокаливанием паравольфрамата аммония, а также электролитическим восстановлением или окислением соответствующих соединений с платиновым катодом и никелевым анодом. Синие-фиолетовый порошок $\text{WO}_{2,65} - \text{WO}_{2,76}$ получался нагреванием WO_3 в токе влажного водорода при 800° в течение 1 ч. Азотная кислота и царская водка окисляют и растворяют его в разной степени в зависимости от того, каким способом оно получено.

Двуокись вольфрама WO_2 — коричневый порошок. Получается тем же методом, что и предыдущий окисел, но при более высокой температуре. Кроме того, его можно получить восстановлением растворов вольфрамов водородом под давлением [7]. Химически устойчив. Восстановители его восстанавливают непосредственно до металла. При $1500-1600^\circ$ диссоциирует на W и WO_3 .

Дигидрат $\text{WO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получен электролитическим восстановлением раствора двуокиси в плавиковой и соляной кислотах.

Окисел W_3O является субоксидом вольфрама. Ранее его принимали за β-модификацию вольфрама. Ныне установлено, что в его кубической решетке из 8 атомных положений только 6 заняты атомами вольфрама, а два — атомами кислорода [5]. Рентгеновским методом определены межатомные расстояния в кристаллической решетке соединения; для W — W они равны 2,52—2,82, для W — O 1,9—2,1. Параметр кубической решетки $a=5,036 \text{ \AA}$. Цвет коричневый.

Вольфрамовая синь. Этим термином принято называть, как и у молибдена, вещество, получающееся в результате умеренного восстановления растворов, содержащих вольфраматы или коллоидную вольфрамовую кислоту. Состав их неоднороден. Средняя валентность вольфрама (n) в них $6 > n > 5$. В зависимости от рода восстановителя получаются соединения с несколько отличными свойствами. Восстановление цинком в солянокислом растворе дает синий осадок, устойчивый на воздухе. При восстановлении дихлоридом олова образуется синий продукт, легко переходящий в желтый осадок H_2WO_4 . Некоторые авторы считают, что вольфрамовые сини — водородные аналоги вольфрамовых бронз H_xWO_3 (где $x=0,1-0,5$). Выделено кристаллическое соединение $\text{H}_{0,1}\text{WO}_3$, полученное восстановлением WO_3 атомарным водородом или литийалюминийгидридом. Другие авторы в

* О структуре мета-кислоты см. подробнее стр. 240 и далее.

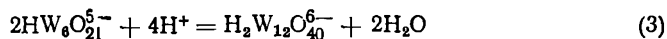
этих же условиях получали продукты, близкие к H_2WO_4 , но с несколько меньшим содержанием кислорода и переменным содержанием воды [1, 2, 32].

Перекисные соединения. Известны пероксвольфрамовые кислоты и соответствующие им пероксвольфраматы. Формула простейшей пероксокислоты H_2WO_5 (или $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$). Образуется эта кислота при нагревании до кипения вольфрамовой кислоты в растворе перекиси водорода. Это соединение, а также получающиеся аналогично пероксвольфраматы типа Me_2WO_5 ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$) растворяются в воде плохо. Перекисные соединения типа $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{WO}_8$ — щелочные тетрапероксвольфраматы — получаются в виде желтых кристаллических осадков из нейтральных или слабощелочных растворов вольфрамов в избытке H_2O_2 . Получены пероксвольфраматы $\text{K}_2\text{WO}_8 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{WO}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Пероксвольфраматы взрываются при ударе и нагревании до 80° . Калийная соль растворяется в воде, разлагаясь.

Пероксвольфраматы сохраняются лишь в сухой атмосфере. Сушат их спиртом при низкой температуре. Выделены желтые кристаллы пероксвольфрамов стронция $\text{SrWO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrWO}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrWO}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Свойства их аналогичны пероксвольфраматам щелочных металлов. Предполагается, что они содержат кристаллизационную перекись водорода аналогично кристаллизационной воде. Перекисные соединения вольфрама могут образоваться и в аморфном состоянии, но несколько иного состава.

Вольфраматы. Есть три основных типа солей вольфрамовых кислот, как и молибденовых: нормальные, поли- («кислые») и «основные»*. Изополивольфраматы могут быть представлены, как и изополимолибдаты, как конденсированная (полимерная) форма вольфрамов**.

Существование тех или иных вольфрамотных ионов в растворах, т. е. степень их полимеризации, зависит от pH среды. В щелочных растворах до pH 8 существуют ионы нормальных (моно) вольфрамов. В области от pH 8 до pH 6 образуются гексавольфрамотные ионы $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$. При дальнейшем увеличении кислотности в сильно разбавленных растворах моноводородный гекса-ион $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ превращается в триводородный $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{41}^{3-}$. В более концентрированных растворах образуются додекавольфрамот-ионы:



При медленной нейтрализации щелочного раствора вольфрамата натрия кислотой до pH 5 образуется осадок паравольфрамата натрия $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$. При pH < 4 образуются метавольфрамотные

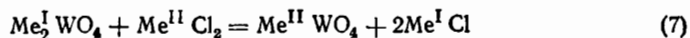
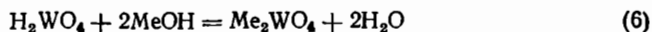
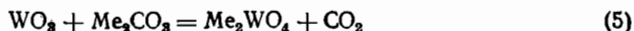
* Термин «основной» условен. В научной литературе еще нет установившегося названия для этого типа соединений. Применяются термины «оксвольфраматы» и «ортовольфраматы» [8, 11].

** При образовании поли- и «основных» вольфрамов вольфрам переходит из четырехкоординационной формы по кислороду в шестикординационную, и в структуре его соединений образуются, таким образом, группировки WO_6 из WO_4 , бывших в нормальных вольфраматах [1, 2, 5].

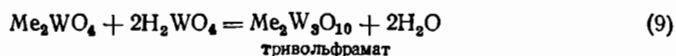
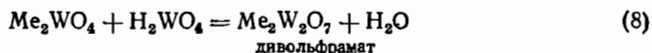
акваполинионы с отношением $\text{Me}_2\text{O} : \text{WO}_3 = 1 : 4$. В зависимости от температуры и концентрации в молекулу изополивольфрамата может входить различное число молекул воды, что сказывается на свойствах соли.

Вольфраматы получают при реакциях в растворах, расплавах или твердых фазах. В зависимости от концентрации компонентов, среды и температуры процесса в результате синтеза или обменных реакций образуются нормальные, кислые (изополивольфраматы) или «основные» соли. Схемы реакций:

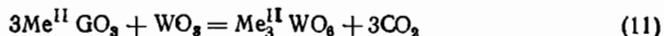
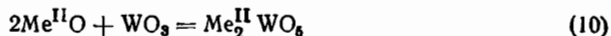
получение нормальных солей



получение изополисолей



получение «основных» солей

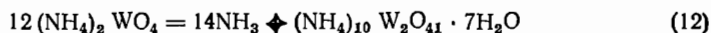


Реакции (4) и (5) протекают в твердой фазе или расплаве, (6) — на границе твердой фазы (H_2WO_4) с раствором (щелочью), (7) — и в растворе, и в твердых фазах (при высокой температуре), (8), (9) и им подобные — на границе твердой фазы с раствором, а также в твердой фазе и расплаве. Получено большое число вольфраматов. Более детально исследованы лишь вольфраматы аммония, щелочных и щелочно-земельных металлов. «Основные» вольфраматы, получаемые в результате твердофазных реакций или реакций в расплавах (10) и (11), сравнительно мало исследованы. Еще менее исследованы соединения типа $\text{Me}^{\text{II}}(\text{WO}_3)_2$ и $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{WO}_6$, которые можно представить как соли кислородных кислот W(V) , W(IV) [1, 2, 5].

Нормальные вольфраматы щелочных металлов и аммония растворяются в воде на холоду. Вольфрамат магния растворяется в горячей воде. Большинство прочих нормальных вольфраматов в воде или мало растворимы, или практически не растворимы. Все вольфраматы разлагаются концентрированными минеральными кислотами, выделяя при нагревании желтый осадок H_2WO_4 . При длительном кипячении растворов вольфраматов в избытке кислот образуются гетерополисоединения. Растворимость в воде нормальных вольфраматов и соответствующих им по катионам изополивольфраматов, например паравольфраматов, резко различна. Так, щелочные нормальные вольфраматы хорошо

растворимы, а парасоли менее растворимы. С другой стороны, нормальный вольфрамат кальция — малорастворимое соединение, а паравольфрамат кальция более растворим.

Вольфраматы аммония и щелочных металлов. Нормальный вольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ существует только в растворе. Получается растворением WO_3 или H_2WO_4 в растворе аммиака. При упаривании такого раствора удаляется часть NH_3 и начинает кристаллизоваться менее растворимый в воде паравольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ниже 50° $n=11$, выше 50° $n=7$). $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ можно выделить, растворяя H_2WO_4 в жидком аммиаке и затем экстрагируя его спиртом или эфиром. Растворимость паравольфрамата аммония в пересчете на безводную соль приведена в табл. 42. Он существует в двух формах — пластинчатой (триклинная система) и игольчатой (псевдоорторомбическая система). Первая получается при быстром выпаривании растворов $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$:



Игольчатая форма кристаллов получается при медленной нейтрализации раствора $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ до pH 7,3:



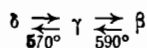
Аммиак начинает улетучиваться из парасоли при нагревании до 60° , а вода — при 100° . Полностью сухой паравольфрамат аммония разлагается при 250° . При длительном кипячении растворов вольфраматов аммония образуется метасоль $(\text{NH}_4)_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в виде октаэдров. Шестиводная метасоль получается, если восьмиводную соль перекристаллизовать из спиртового раствора. Метасоль начинает терять воду и аммиак при $100\text{—}120^\circ$, при 250° переходит в стекловидный гексавольфрамат, растворимый в воде [1]. Выделены также тетра- и пентавольфраматы аммония, двойные соли аммония — с алюминием, железом, серебром и другими металлами.

Таблица 42

Растворимость паравольфрамата аммония

Температура, $^\circ\text{C}$	17	29	45	49	52	70
Растворимость безводной соли, % . .	0,064	2,014	3,467	4,341	3,280	7,971
Число молекул воды на 1 молекулу соли	11H ₂ O				7H ₂ O	

Вольфраматы натрия получены в виде нормальной соли и в форме изополивольфраматов. Нормальная соль существует в безводной форме Na_2WO_4 и в двух водных $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кристаллизуется выше 5°) и $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (кристаллизуется ниже 5°). Известны три модификации Na_2WO_4 :



Полностью соль обезвоживается выше 200°. Безводная соль плавится при 698° и имеет плотность 4,1743 при 20,5°, а дигидрат—3,2314 при 18,5°. Теплота образования вольфрамата натрия из окислов



равна 94,1 кал. Кристаллическая форма дигидрата — бипирамиды орторомбической системы. В табл. 43 приведена растворимость нормального вольфрамата в воде. Дигидрат начинает заметно терять воду при 100°, а в сухой атмосфере — уже при 15°. В спирте не растворяется.

Таблица 43

Растворимость Na_2WO_4 в воде

Температура, °С	—5	0	5	10	20	40	80	100
Растворимость безводной соли, %	30,6	35,4	41,0	41,9	42,2	43,8	47,4	49,2
Число	10			2				

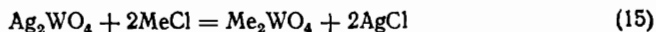
Паравольфрамат натрия существует двух составов: $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; в первом составе n бывает равно 28, 25, 21, во втором 16, 21. Соль с 28 молекулами воды кристаллизуется в триклинной системе, имеет плотность 3,987, теряет воду при нагревании, но при 80—100° содержит еще до четырех молекул H_2O . Растворимость соли в воде резко изменяется с температурой. Но при низкой температуре она меньше, чем у нормальной соли. Растворимость $\text{Na}_4\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot (25 \div 28\text{H}_2\text{O})$ в воде:

Температура, °С	12,41,8	39,60	101,8
Растворимость, %	5,52,2	17,94	70,6

Вольфраматы аммония и натрия имеют важное значение в технологии получения вольфрамовых соединений из руд.

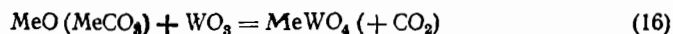
Вольфрамат калия в безводном состоянии плавится при 933°, претерпевает не менее двух полиморфных превращений (около 350 и около 600°). Из водных растворов кристаллизуется с двумя молекулами воды. Хорошо растворяется в воде, гигроскопичен. В растворе при нагревании переходит в парасоль $\text{K}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Вольфраматы рубидия и цезия плавятся соответственно при 959 ± 2 и $958 \pm 2^\circ$; при 1200° разлагаются. Из водных растворов кристаллизуются $2\text{Rb}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $3\text{Cs}_2\text{WO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При 100° они почти полностью теряют воду. Имеют по два полиморфных превращения. Растворимость в воде очень высока: 80% безводной соли рубидия и 86% — цезия при 17°. Поэтому они могут быть получены только обменной реакцией в расплаве солей:



Из сплава соль выщелачивается водой. Получен ряд поливольфраматов калия, рубидия и цезия [14].

Вольфраматы щелочноземельных металлов, прежде всего кальция и бария, представляют значительный интерес для техники. Первый находит применение в технологии вольфрама, его соединений и сплавов и используется, как и второй, в радиоэлектронике. Вольфраматы кальция и стронция применяются в качестве люминофоров. Вольфраматы щелочноземельных элементов, за исключением MgWO_4 , не растворимы в воде. Вольфрамат магния кристаллизуется в безводном состоянии в виде игл моноклинной системы. Образует два кристаллогидрата — с тремя и семью молекулами воды. Это белые порошки или прозрачные кристаллы. Плотность безводной соли $5,66 \text{ г/см}^3$. Вольфраматы кальция, стронция и бария кристаллизуются в виде прозрачных бипирамид тетрагональной системы. В порошке все они белые. Их плотность соответственно $6,062$; $6,184$ и $6,35 \text{ г/см}^3$. Растворимость CaWO_4 при 15° $0,0064$, при 50° $0,0032$, при 100° $0,0012 \text{ г/л}$. При выделении из водных растворов эти вольфраматы чаще осаждаются в виде кристаллогидратов. Безводные соли получают обычными реакциями:

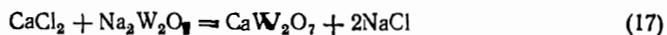


а также кристаллизацией из расплавов:



Для осуществления последней реакции все соли должны быть безводны и не содержать окислов металлов, в противном случае получают основные вольфраматы [9]. Реакция (16) энергично протекает при температуре $900\text{—}950^\circ$. Кинетика реакций типа (16), как и всех реакций в твердых фазах, зависит от гранулометрического состава и степени уплотнения смесей исходных веществ. Реакция в некоторых случаях приостанавливается за счет образования на зернах исходных компонентов плотной пленки вольфрамата [61]. Поэтому рекомендуются промежуточные измельчения реакционных смесей.

Помимо нормальных солей, щелочноземельные металлы образуют поливольфраматы, включая пара- и метасоли. Некоторые из солей существуют в гидратированной и безводной формах, другие же только в водной форме. Дивольфрамат кальция выпадает из водного раствора дивольфрамата натрия и хлорида кальция в безводной форме. Дивольфрамат бария $\text{BaW}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в незначительной степени растворяется в воде. Все изополивольфраматы щелочноземельных металлов могут быть получены обменными реакциями солей щелочноземельных металлов с соответствующими растворимыми изополивольфраматами, например



Кроме простых изополивольфраматов, выпадают двойные соли щелочноземельных и щелочных металлов. Изололисоли щелочноземельных металлов мало исследованы.

«Основные» вольфраматы кальция, бария и стронция Me_2WO_5 и Me_3WO_6 получены и идентифицированы рентгенографически. Диа-

* Соответствующие системы изучены [8].

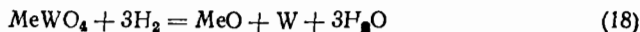
граммы состояния систем $\text{MeO}—\text{WO}_3$ изучены (рис. 57) [5, 8, 16]. Структура и природа «основных» солей требуют дальнейших уточнений.

Нормальные вольфраматы Be, Zn, Cd, Hg(II), Al, Sc, Y, PЗЭ, Pb(II), Th(IV), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) и другие получают осаждением из растворов. Чаще всего выпадают студенистые или очень мелкокристаллические, сильно гидратированные осадки. Свойства их изучены недостаточно. Большинство их мало растворимо в воде [5, 8, 10, 12, 15, 16].

Вольфраматы Pb(II), Cu(II), Mn(II), Fe встречаются в земной коре в составе минералов. Изополн- и «основные» вольфраматы этих металлов мало изучены.

Осадки вольфраматов адсорбируют трудно отделяемые соли других кислот или образуют с ними двойные соли и гетерополисоединения. Поливалентные металлы (железо, марганец, висмут и др.) могут осаждаться в виде вольфрамата металлов смешанной валентности. Большинство вольфраматов указанных металлов образует ряд кристаллогидратов. Степень гидратации, а также образование того или иного изополи- и гетерополисоединения зависят от температуры, концентрации и кислотности раствора.

Как растворы, так и осадки всех вольфраматов при обработке их избытком концентрированной минеральной кислоты в горячем состоянии разлагаются, выделяя желтый осадок H_2WO_4 . Воздействие газообразного HCl при 300—400° переводит вольфраматы в хлориды и оксихлориды. При этом образуется обычно летучий оксихлорид вольфрама (VI) WO_2Cl_2 . Водород и другие восстановители восстанавливают вольфраматы при 600—800° до металлического вольфрама:



При восстановлении CuWO_4 , CdWO_4 и ZnWO_4 также получают соответственно медь, кадмий и цинк, а при восстановлении вольфраматов никеля, кобальта и железа — интерметаллиды Ni_4W , Fe_7W_6 , Co_7W_6 . При восстановлении Ag_2WO_4 и PbWO_4 образуются промежуточные соединения Ag_2WO_3 и PbWO_3 [5]. При обработке растворов вольфраматов водородом под давлением в автоклавах образуется осадок WO_2 [7]. Обработка таких же растворов сероводородом и раство-

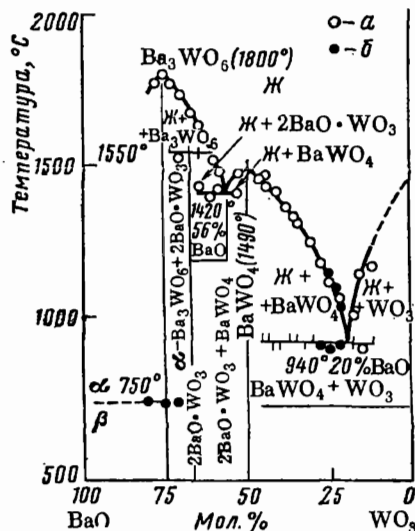


Рис. 57. Система $\text{BaO}—\text{WO}_3$:

а — данные, полученные с помощью высокотемпературного микроскопа; б — запись дифференциально-термического анализа

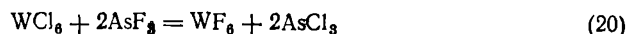
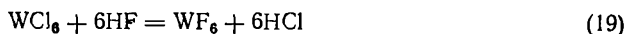
рами сульфидов переводит вольфраматы в сульфовольфраматы (см. ниже).

Вольфрамовые «бронзы» представляют собой соединения с общей формулой Me_xWO_3 (где Me — щелочной* металл; x изменяется в пределах $0 < x < 1$, чаще равен 0,1—0,3). Ранее общая формула бронз принималась схематически $n\text{Me}_2\text{O} \cdot m\text{W}_2\text{O}_5 \cdot p\text{WO}_3$ в предположении, что вольфрам в них одновременно пяти- и шестивалентен. Бронзы выделены в виде порошков от синего до золотистого и ярко-красного цвета. Получаются они восстановлением паравольфраматов щелочных металлов сухим водородом или электролизом — при быстром охлаждении расплавов паравольфраматов, при нагревании смесей вольфраматов щелочных металлов с порошком W и WO_2 в вакууме [5]. Первым способом «бронзы» впервые получены Велером еще в 1824 г., а позднее В. И. Спициным, А. С. Кокуриной и Е. А. Никитиной [5]. Вольфрамовые бронзы обладают кубической (типа перовскита) или гексагональной структурой; химически устойчивы.

По некоторым физическим свойствам они металлоподобны: обладают металлическим блеском, электропроводны, магнитны. Исследованием их электрических и магнитных свойств установлено, что, вероятнее всего, они представляют собой твердый раствор щелочных** металлов в WO_3 . При этом осуществляется полное обобществление валентных электронов и сохраняется металлическая связь между атомами щелочных металлов, что и объясняет их металлоподобность. Выделены, в частности, натриевые бронзы составов $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_6$ (золотистая); $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ (ярко-красная); $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ (фиолетовая); литиевая $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ (синяя); литий-калиевая $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{15} \cdot 3\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$; натрий-калиевая $5\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{Na}_4\text{W}_5\text{O}_{15}$, барий-натриевая $2\text{BaW}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ (темно-синяя); $\text{BaW}_4\text{O}_{12} \cdot 5\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ (желто-красная); стронций-натриевые, кальций-натриевые и др. [5].

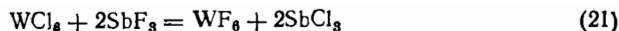
Соединения вольфрама с галогенами. С фтором вольфрам образует гексафторид WF_6 , тетрафторид WF_4 , окситетрафторид WOF_4 и оксидифторид WOF_2 . Кроме того, известны комплексные соединения состава $\text{Me}[\text{WF}_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{Me}[\text{WO}_2\text{F}_3]$; $\text{Me}_2[\text{WO}_2\text{F}_4]$; $\text{Me}_3[\text{WO}_3\text{F}_4]$ (где Me — одновалентный металл или ион аммония). С хлором вольфрам образует хлориды WCl_6 , WCl_5 , WCl_4 , WCl_2 , оксихлориды WOCl_4 , WO_2Cl_2 и большое число комплексных соединений шести-, пяти-, трех- и двухвалентного вольфрама. Вольфрам с бромом образует бромиды WBr_2 , WBr_5 , WBr_6 , оксибромиды WOBBr_4 , WOBBr_2 . С иодом он образует иодиды WI_2 и WI_4 .

Фториды. Гексафторид WF_6 получается действием на WCl_6 фтористого водорода, трифторидов мышьяка и сурьмы, а также фторированием металлического вольфрама:



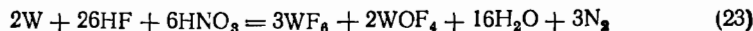
* Возможно, и щелочноземельный.

** Возможно, и щелочноземельных.

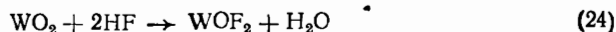


Реакции экзотермичны, начинаются при низких температурах и должны проводиться с сильным охлаждением.

Гексафторид — бесцветная жидкость; т. кип. $19,5^\circ$, т. пл. $2,5^\circ$; пл. $8,419 \text{ г/см}^3$. Очень реакционноспособен. Из металлов его действию сопротивляется только платина. Гигроскопичен, легко гидролизуется, дымит на воздухе. Сухой фторид не разъедает стекла, но влажный разъедает легко. Растворяясь в щелочах и фторидах щелочных металлов, дает двойные соединения. С рядом органических веществ образует устойчивые окрашенные комплексы. Окситетрафторид WOF_4 получается обменной реакцией из окситетрахлорида, а также фторированием металла в присутствии кислорода и окислителей:



Окситетрафторид — белое вещество, плавящееся при 110° и кипящее при 190° . Гигроскопичен, растворим в воде. Дает комплексы и продукты присоединения с органическими веществами, аммиаком и др. Тетрафторид WF_4 получается восстановлением гексафторида бензолом под давлением при 110° . Неустойчив, легко гидролизуется. Оксидифторид WOF_2 получается при 600° :



Химически инертен. На него не действуют даже крепкие кислоты и кипящие щелочи. В нормальных условиях твердое вещество.

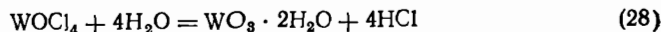
Фторидные комплексы вольфрама получаются или обменными реакциями с соответствующими хлоридными комплексами, или действием плавиковой кислоты на растворимые вольфраматы.

Х л о р и д ы. Гексахлорид WCl_6 получается действием газообразного хлора на металлический вольфрам или паров углерода на WO_3 :



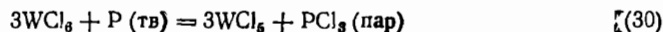
а также действием хлорирующих соединений. Первый процесс протекает при 600° , второй — при 300° и оба — в отсутствие паров воды и кислорода. ΔH образования WCl_6 $162,6 \text{ ккал}$.

Гексахлорид вольфрама плавится при 275° и кипит при 347° . В твердом состоянии это фиолетовые кристаллы; плотность $3,52 \text{ г/см}^3$. При $226,9^\circ$ происходит $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -полиморфное превращение. Устойчив в сухом воздухе, но медленно разлагается на свету. Влага выше 60° гидролизует его:



WCl_6 вступает в реакции обмена также и с другими веществами, например с HI , HBr , H_2S , PH_3 . Многие металлы восстанавливают WCl_6 до вольфрама. WCl_6 растворяется в спирте, эфире и некоторых

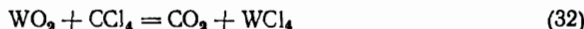
других органических растворителях. Взаимодействует с фенолом, образуя фенолят $W(OC_6H_5)_6$. Низшие хлориды вольфрама — WCl_5 , WCl_4 , WCl_3 — образуются при последовательном восстановлении WCl_6 водородом и другими восстановителями:



Известна реакция диспропорционирования:



При хлорировании низших окислов вольфрама в запаянной трубке (280°) получают кристаллы WCl_4 :



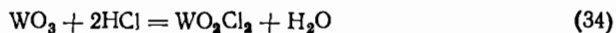
Тетрахлорид WCl_4 серо-бурый; т. пл. 209° , т. кип. 232° , пл. $4,62 \text{ г/см}^3$; давление пара при 163° 41 , при 229° 515 мм рт. ст. Тетрахлорид гигроскопичен, легко гидролизуеться и легко восстанавливается до металла; реагируя с кислородом, превращается в $WO_2 \cdot Cl_2$. Тетрахлорид WCl_4 растворяется в CS_2 и S_2Cl_2 .

Дихлорид WCl_2 получается по реакциям, аналогичным вышеописанным, а также термической диссоциацией WCl_4 при 350° в токе CO или восстановлением WCl_6 амальгамой натрия. Плотность WCl_2 $5,44 \text{ г/см}^3$. Малолетуч. Разлагается до плавления. Образует полимер W_6Cl_{12} . Энергичный восстановитель.

Оксихлориды $\frac{1}{3}WOCl_4$ и WO_2Cl_2 образуются хлорированием вольфрама в присутствии кислорода, действием окислов вольфрама на WCl_6 :



хлорированием окислов с помощью CCl_4 , насыщенным хлором при 200° . Желательная степень хлорирования достигается проведением реакции в инертной атмосфере. Разделение получающейся смеси оксихлоридов возможно благодаря большей летучести $WOCl_4$, чем WO_2Cl_2 . Оксихлорид $WOCl_4$ — твердое красно-бурое вещество, плавится при 204° , кипит при 224° . Оксихлорид WO_2Cl_2 может быть получен действием хлористого водорода на окислы вольфрама, на их гидраты и на вольфраматы при $300\text{—}400^\circ$, например:



WO_2Cl_2 образуется также под действием хлоридов некоторых металлов на кислородные соединения вольфрама. Он более устойчив при нагревании, чем WCl_6 . Устойчив по отношению к безводному фтористому водороду до 180° . Светло-желтый, плавится при 265° , частично возгоняется до плавления.

Комплексные хлориды. Для $W(II)$ известны хлоровольфрамовая кислота $H_2[W_6Cl_{14} \cdot 2H_2O] \cdot 6H_2O$ и ее соли. Для $W(III)$ известны комплексы состава $Me_3[W_2Cl_9]$ (где Me — одновалентный металл). Для $W(V)$ известны комплексные оксихлориды типа $Me_2[WOCl_5]$ (где Me — NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ или органические основания), а также $R[WOCl_4]$ и $R[WOCl_4] \cdot H_2O$ (где R — органические основания).

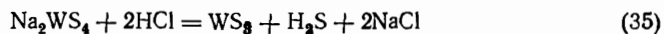
Б р о м и д ы. Гексабромид вольфрама WBr_6 получается действием сухих паров брома на предварительно нагретый вольфрам в атмосфере азота. Разлагается водой. Твердое, черно-синее, игольчатое вещество, при нагревании сублимирует. Пентабромид вольфрама WBr_5 — черно-коричневое вещество, плавящееся при 276° и кипящее при 333° . Окситетрабромид $WOBr_4$ и диоксидибромид WO_2Br_2 получают действием брома на смесь $WO_3 + C$ или $WO_2 + W$ при нагревании до $700\text{—}800^\circ$. Легко разлагаются на воздухе и гидролизуются. Бромиды WBr_5 и WBr_2 получают восстановлением высших бромидов водородом при $250\text{—}400^\circ$. Пентабромид получается также действием брома на вольфрам в присутствии восстановителя.

Хлор замещает бром в бромиде. Все бромиды легко восстанавливаются. WBr_5 растворяется в органических растворителях, тетра-хлориде углерода, бромоформе.

И о д и д ы. Тетраиодид WI_4 получается нагреванием WCl_6 с иодистым водородом при 110° в запаянной стеклянной трубке. При нагревании на воздухе разлагается. В воде не растворяется, но гидролизуется. Не растворяется в эфире, растворяется в спирте. Легко восстанавливается водородом до вольфрама при нагревании. Диiodид WI_2 получается действием паров иода на свежевосстановленный порошкообразный вольфрам при 800° или на WCl_6 в атмосфере водорода. Итетраиодид и диiodид — твердые вещества, разлагающиеся до плавления.

Подробнее о свойствах галогенидов вольфрама см. [1—5, 18, 53].

Соединения с серой, селеном и теллуrom. **С у л ь ф и д ы.** Существуют два сульфида вольфрама: дисульфид WS_2 и трисульфид WS_3^* . Кроме того, вольфрам образует ряд тиовольфрамов и окситиовольфрамов, которые можно представить как продукты частичного или полного замещения кислорода в вольфраматах на серу. WS_3 , подобно MoS_3 , получается разложением тиовольфрамов** (сульфосолей) избытком кислоты:



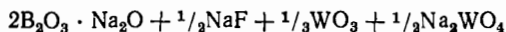
Трисульфид диссоциирует при высокой температуре в отсутствие воздуха на дисульфид и серу. Водород восстанавливает его до металла. Щелочи растворяют WS_3 , образуя бурные растворы тиосолей. Трисульфид — бурый порошок. Растворяясь в воде при нагревании, образует коллоидные растворы.

Дисульфид WS_2 — темно-серый кристаллический порошок, мягкий и блестящий. Структура его подобна структуре MoS_2 . Плотность $7,75 \text{ г/см}^3$ при 20° . В природе встречается в виде редкого минерала тунгстенита. Искусственно получается нагреванием WCl_6 от 375 до 500° в токе H_2S без доступа воздуха, а также сплавлением смеси K_2CO_3 , S и WO_3 при 600° до удаления паров серы с последующим отжигом при 1400° в токе H_2S . Получается, кроме того, взаимодействием порош-

* Невполне достоверен сульфид W_2S_3 .

** Na_2WS_4 образуется как конечный продукт воздействия H_2S на раствор Na_2WO_4 (см. ниже). Промежуточные соединения — окситиовольфраматы.

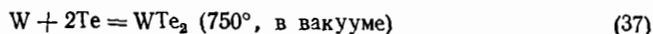
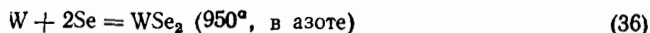
ка вольфрама с серой при 800—900° 24 ч в токе азота; диссоциацией WS_3 ; электросинтезом при 800° расплавленной смеси



Выше 1000° WS_2 начинает диссоциировать и при 2000° полностью разлагается. Восстанавливается водородом. Не растворяется в воде. Разлагается азотной, серной и плавиковой кислотами, царской водкой, щелочами.

Тиосоли $Me_2^I WS_4$, окситиосоли Me_2WO_3S , $Me_2WO_3S_2$ и Me_2WOS_3 образуются в гидратированном состоянии при действии сероводорода, сульфидов аммония и щелочных металлов на растворы вольфрамов, а в безводном состоянии — при сплавлении соответствующих соединений. Тио- и окситиосоли растворяются в воде. Из растворов при сильном подкислении или длительном стоянии выделяется осадок WS_3 (см. выше). Без доступа воздуха кристаллические тиосоли плавятся, не разлагаясь. При нагревании с восстановителями образуют WS_2 . Кристаллы тиосолей — призмы или пластинки желтого и оранжевого цветов [1, 2, 19].

Селениды и теллуриды. С селеном вольфрам образует диселенид WSe_2 и триселенид WSe_3 , с теллуром — дителлурид WTe_2 . Полные диаграммы состояний W—Se и W—Te не исследованы. Дисоединения образуются прямым синтезом:



Диселенид и дителлурид по структуре — аналоги MoS_2 и WS_2 . Триселенид WSe_3 получен взаимодействием между Na_2WO_4 и H_2Se с последующей обработкой продукта их взаимодействия с H_2SO_4 , а также разложением селеновольфрамата калия K_2WSe_4 с кислотами. Это черный аморфный порошок. Диссоциирует при 200°, переходя в WSe_2 [1, 2].

Соединения с азотом, фосфором и мышьяком. Нитриды. Известны два нитрида вольфрама: W_2N (β-фаза) и WN (δ-фаза). Первое соединение получается азотированием вольфрама при 825—875°. Фаза WN разлагается в вакууме при 600°. При нагревании на воздухе оба нитрида легко окисляются. Устойчивы на холоду против действия азотной, разбавленной серной кислоты и раствора соды.

Фосфиды. Вольфрам образует два фосфида: WP_2 и WP . Первый получается действием PH_3 на WCl_6 , взаимодействием вольфрама с фосфором при 700—950°, реакцией между WO_3 и фосфором при 550° с последующей отмывкой полученного продукта спиртом и эфиром. WP получается диссоциацией или восстановлением дифосфида. Оба фосфида — кристаллические порошки: WP_2 — черный, WP — серый. WP более стоек, чем WP_2 , не разлагается водой, растворами HCl и щелочей, но разлагается другими кислотами.

Арсениды. Известен диарсенид вольфрама WAs_2 . Он получен взаимодействием WCl_6 с AsH_3 при 350° в отсутствие воздуха и синтезом из элементов при 620° в запаянных трубках. Это твердое, черное, крис-

таллическое вещество, не растворимое в воде и устойчивое на воздухе на холоду. При нагревании легко окисляется, а в водороде при 400° восстанавливается. Хлорируется при 500°. Разлагается азотной кислотой. Щелочи в растворе не действуют на WAs_2 , но легко действуют на него в расплавах. Получены арсенохлорид состава W_2AsCl_9 и другие комплексы.

Соединения с углеродом. К а р б и д ы. Диаграмма состояния вольфрама — углерод изучена. В системе имеются два соединения — W_2C , плавящийся около 2750°, и WC , разлагающийся по перитектической реакции около 2600°, а также две эвтектики — $W-W_2C$ (~1% C, т. пл. 2475°) и W_2C-WC [20] (~42% WC , т. пл. 2520°). Карбид WC получается нагреванием смеси порошков вольфрама и углерода (сажа, графит) при 1350—1450°:



Карбид W_2C получается плавлением вольфрама в графитовом тигле при температуре около 3000° в печи с графитовой трубой накала:



Оба карбида — очень твердые вещества. Широко используются в производстве литых (W_2C) и металлокерамических (WC) твердых сплавов. Образуют сплавы с другими карбидами (титана, тантала, ниобия, молибдена, железа), а также с некоторыми металлами, что используется в производстве твердых сплавов, ферросплавов и специальных сталей. Карбиды вольфрама разлагаются крепкими кислотами, расплавами щелочей и окисляются при нагревании на воздухе.

К а р б о н и л. Вольфрам образует с окисью углерода гексакарбонил $W(CO)_6$. Это блестящие, бесцветные кристаллы, возгоняющиеся при нагревании выше 50° и разлагающиеся выше 100—150°. При их разложении на стенках сосуда образуется блестящий зеркальный налет металла. $W(CO)_6$ получается действием окиси углерода на порошок вольфрама при низком давлении и высокой температуре, а также восстановлением WCl_6 цинком или алюминием при 70—100° в этиловом спирте под давлением 145—220 атм окиси углерода. При термической диссоциации $W(CO)_6$ образуются тетракарбонил $W(CO)_4$, трикарбонил $W(CO)_3$ и др. Гексакарбонил при комнатной температуре устойчив против действия воды, крепких серной, соляной и разбавленной азотной кислот. Вода не растворяет его, спирт и эфир растворяют незначительно, а хлороформ — хорошо. $W(CO)_6$ кипит под давлением при 175°. Хлор и бром, взаимодействуя с ним, образуют галогениды вольфрама. $W(CO)_6$ образует производные с рядом органических соединений — аминами и др. Может быть использован для получения вольфрамовых покрытий и как полупродукт для получения хлоридов и органических соединений вольфрама.

Соединения с кремнием и бором. Вольфрам образует полуторасилицид W_3Si_2 (т.пл. 2350°) и дисилицид WSi_2 (т.пл. 2250°). Диаграмма состояния $W-Si$ описана. Силициды вольфрама можно получить, нагревая смесь порошков вольфрама и кремния в инертной или восста-

новительной среде. Это химически стойкие вещества, но в меньшей степени, чем силициды молибдена.

Вольфрам образует три тугоплавких бориды: W_2B , WB и W_2B_5 . Твердость боридов выше твердости карбидов и силицидов. Химически наиболее устойчив WB . Химическая стойкость и жаростойкость других боридов вольфрама относительно невысоки.

Соединения с водородом. Существование гидрида WH_3 является пока спорным вопросом. Водород адсорбируется вольфрамом в ничтожных количествах.

Взаимодействие с металлами. Вольфрам, подобно молибдену, образует интерметаллиды и твердые растворы с большим числом металлов. Известны интерметаллиды WAl_{12} , WAl_5 , WAl_4 , WBe_2 , WBe_{13} , W_6Co_7 , WCo_3 , W_2Fe_3 , WFe_2 , W_6Fe_7 , WNi_4 , W_3Os , W_2Zr и др. В системах вольфрама с гафнием, платиной, платиноидами и рядом других металлов имеются области растворимости. С молибденом, ниобием и танталом вольфрам дает непрерывные твердые растворы. С серебром, медью, свинцом, оловом, висмутом, ртутью, кальцием, магнием, марганцем не реагирует. Некоторые сплавы вольфрама имеют большое практическое значение в силу их прочности, твердости, жаропрочности. Так называемые псевдосплавы — смеси вольфрама с серебром и медью — обладают высокой электропроводностью [20, 21, 63].

Комплексные соединения молибдена и вольфрама. Вольфрам и молибден всех степеней окисления образуют очень большое число комплексов как с неорганическими, так и с органическими соединениями, группами и радикалами. В одних комплексах эти элементы являются центральными атомами-комплексобразователями, в других же они входят в состав лигандов.

Многие их комплексы используются в качестве катализаторов, реактивов в аналитической химии. Некоторые комплексы имеют большое значение в технологии самих вольфрама и молибдена, например в процессах экстракции и сорбции этих элементов из растворов. Комплексные так называемые парасоли аммония менее растворимы, чем нормальные соли, поэтому в виде парасолей можно извлекать W и Mo из растворов. Наоборот, мета- и гетерополикомплексы хорошо растворимы в определенных условиях и могут удерживать Mo и W в растворах.

Наибольший интерес представляют комплексы, относящиеся к группе полисоединений (изо-, гетеро-, акваполикислоты и их соли). Многочисленные галогенидные, роданидные, цианидные, сульфидные, сульфатные, нитратные, оксалатные, тартратные комплексы вольфрама и молибдена могут быть отнесены к группе ацидокомплексов [2]. При экстракции вольфрама и молибдена имеют большое значение комплексы с аминами, кетонами, аммониевыми основаниями, фосфинами и фосфорорганическими кислотами. В процессе экстракции в одних случаях соединения вольфрама и молибдена образуют путем обменного замещения с указанными органическими соединениями собственно комплексные соединения, в других же происходит взаимодействие сольватного или сорбционного типа. Об этом сказано подробнее в соответствующих разделах технологии.

Вольфрам и молибден образуют комплексные соединения, как уже сказано, во всех степенях своего окисления — от 2 до 6. Это наглядно иллюстрируется на примере галогенидных и оксигалогенидных комплексов, рассмотренных в разделах «Галогенидные соединения». Ряд примеров этому из других групп комплексных соединений см. в табл. 44.

Т а б л и ц а 44

Примеры состояния окисления и стереохимии соединений
молибдена и вольфрама [33]

Состояние окисления	Координационное число	Геометрия	Примеры соединений
$Mo^{-II}; W^{II}$	5	Неизвестна	$[Mo(CO)_5]^{2-}$
$Mo^0; W^0$	6	Октаэдр	$W(CO)_6; [Mo(CO)_6]^{1-}$
$Mo^{+I}; W^{+I}$	6	»	$[Mo(CN)_6]^{4-}$
»	9	Неизвестна	$Mo_6Cl_{12}; W_6Cl_{12}$
$Mo^{+II}; W^{+II}$	Много соединений с разными координационными числами		
$Mo^{+III}; W^{+III}$	6	Октаэдр	$[MoCl_6]^{3-}; [Mo(CN)_6]^{3-}$
»	8	Додекаэдр	$[Mo(CN)_7(H_2O)]^{4-}$
$Mo^{+IV}; W^{+IV}$	6	Октаэдр	$[Mo(NCS)_6]^{2-}$
»	8	Додекаэдр	$[Mo(CN)_8]^{4-}; [W(CN)_4(OH)_4]^{4-}$
$Mo^{+V}; W^{+V}$	5	Тригональная бипирамида	$Mo(Cl)_5$ (газ)
»	6	Октаэдр	$Mo_2Cl_{10}(тв); WF_6^-$
»	8	»	$[Mo(CN)_8]^{3-}; [W(CN)_8]^{3-}$
$Mo^{+VI}; W^{+VI}$	4	Додекаэдр	$MoO_4^{2-}; MoO_2Cl_2; WO_4^{2-};$
»	6	Тетраэдр	WO_2Cl_2
»	8	Октаэдр	$MoO_6; WO_6$ — в поликислотах
»	8	—	$WCl_6; MoF_6; MoO_3; WO_3$
			$MoF_8^{2-}; WF_8^{2-}; WF_7^{1-}$

Молибден и вольфрам чаще входят в состав комплексных анионов, но есть и их комплексные катионы. Простейший катион RO_2^{2+} . В большинстве случаев комплексы ионного типа выделены в солевой и кислотной формах. Ацидокомплексы той и другой форм растворимы в воде.

Изо- и гетерополисоединения $W(VI)$ и $Mo(VI)$ — комплексные многоосновные кислоты и их соли, в которых вольфрам и молибден входят в комплексный анион. Изополисоединения частично рассмотрены ранее. Они содержат в анионной части кроме вольфрама (молибдена) только кислород и водород. Гетерополисоединения содержат еще один или два элемента, являющихся комплексообразователями (табл. 45). В нормальных вольфраматах и молибдатах W и Mo имеют по кислороду координационное число 4 и содержат тетраэдрические группы $RO_4(R—W, Mo)$. В полисоединениях координационное их число 6, соответственно этому в них содержатся октаэдрические группировки RO_6 , пространственно расположенные вокруг тетраэдра, в центре

Основные типы гетерополимолибдатов

Отношение $\frac{\text{числа гетеро-}}{\text{атомов к чис-}} \frac{\text{лу атомов}}{\text{молибдена}}$	Наиболее часто встречающиеся гетероатомы	Формулы анионов*
1:12	Тип А: $P^V, As^V, S^{IV}, Ge^{IV}, Sn^{IV}(\beta), Ti^{IV}, Zr^{IV}$ Тип Б: $Ce^{IV}, Th^{IV}, Sn^{IV}$	$[X^{n+}Mo_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$
1:11	$P^V, As^V, Ge^{IV}, Th^{IV}, Sn^{IV}$	$[X^{n+}Mo_{12}O_{42}]^{(12-n)-}$ $[X^{n+}Mo_{11}O_{39}]^{(x-n)-}$ (возможно, димерны)
1:10	P^V, As^V, Pt^{IV}	$[X^{n+}Mo_{10}O_x]^{(2x-60-n)-}$ (возможно, димерны)
1:9	Mn^{IV}, Ni^{IV}	$[X^{n+}Mo_9O_{32}]^{(10-n)-}$
1:6	$Te^{VI}, I^{VII}, Co^{III}, Al^{III}, Cr^{III}, Fe^{III}, Rh^{III}$	$[X^{n+}Mo_6O_{24}]^{(12-n)-}$
2:18	P^V, As^V	$[X_2^{n+}Mo_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$
2:17	P^V, As^V	$[X_2^{n+}Mo_{17}O_x]^{(2x-102-2n)-}$
1m:6m**	$Ni^{II}, Co^{II}, Mn^{II}, Cu^{II}, Se^{IV}, P^{III}, As^{III}, P^V$	$[X^{n+}Mo_6O_x]_m^{(2x-36-n)-}$

* X — Гетероатом.

** Для вольфрамового аналога с CO^{II} найдено, что $m = 2$.

которого находится центральный атом-комплексообразователь с малым атомным радиусом. Такими атомами могут быть B, Si, P, As, Se, Te, Ge, Sn, Ti, V, I, Ce, Th.

Известно до 35 типов гетерополисоединений с различными центральными атомами. Первоначальная точка зрения на структуру этого типа соединений (Розенгейма и Миолатти) основывалась только на данных химических анализов и умозрительных построениях, согласно которым центральный атом имел координационное число 6, а вольфрам и молибден входили во вторую координационную сферу в виде групп R_2O_7 или RO_4 . Кеггин и Полинг на основе данных рентгеноструктурного анализа ввели кристаллохимические представления и построили пространственные структуры гетерополикомплексов. Кеггин построил схему на примере фосфорно-вольфрамовой кислоты, для аниона которой он дал формулу $[P(W_3O_{10})_4]^{3-}$. Фосфор находится в центральном тетраэдре и имеет координационное число 4. Вольфрам образует октаэдрические лиганды — группировки W_3O_{10} . Наличие групп R_3O_{10} , видимо, нельзя считать вполне доказанным. Безусловной является и для вольфрама и для молибдена октаэдрическая координация атомов кислорода вокруг этих элементов с координационным числом 6. Вот не-

которые примеры гетерополикислот и их солей (названия даны по номенклатуре ИИРАС):

12-молибденофосфат натрия или додекамолибденофосфат натрия $\text{Na}_3[\text{P}^{\text{V}}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]$;

12-молибденофосфорная кислота или додекамолибденофосфорная кислота $\text{H}_3[\text{P}^{\text{V}}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]$;

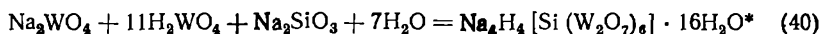
димерный 6-вольфрамокобальтат (II) калия;

димерный гексавольфрамокобальтат (II) калия $\text{K}_8[\text{Co}_2^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$;

12-молибденоцерат (IV) натрия;

додекамолибденоцерат (IV) натрия $\text{Na}_8[\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Mo}_{12}\text{O}_{42}]$.

Гетерополисоединения получают длительным кипячением свежеосажденных осадков вольфрамовой и молибденовой кислот, а также растворов их солей с кислотой либо солью, содержащими анион, образованный атомом-комплексобразователем данного гетерополисоединения:



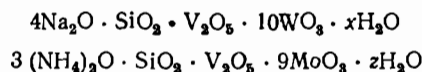
Обычно сначала получают гетерополисоль, а затем кипячением ее с сильной кислотой переводят в гетерополикислоту, которую затем экстрагируют эфиром. Силико-вольфрамовая (ур-е 40) и подобные ей кислоты — сильные электролиты. Большинство их солей, за исключением рубидиевых, цезиевых и аммониевых, растворяется в воде. Гетерополисоединения устойчивы в кислых растворах и разрушаются щелочами при кипячении. Растворяются в эфире. Гетерополикислоты дают соли с органическими основаниями, с частью которых получают полностью замещенные соли. Металлы же не замещают обычно полностью всего водорода в гетерополикислоте. Например, состав калиевой соли кремниево-вольфрамовой кислоты $\text{K}_4\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_{12}\text{O}_{42})] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, а аммониевой соли фосфорно-молибденовой кислоты $(\text{NH}_4)_3\text{H}_5[\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{42})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Гетерополикислоты и гетерополисоли кристаллизуются обычно в виде кристаллогидратов. Число молекул кристаллизационной воды различно в разных соединениях. Так, есть две додекавольфрамо-борные кислоты $\text{H}_9[\text{B}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{42})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где для одной кислоты $n=6$, для другой $n=2$). У гетерополикислот известны соли аммония, лития, калия, натрия, бария и др.

Число гетерополисоединений вольфрама и молибдена очень велико. Только с фосфором (в качестве центрального атома) имеется много вольфрамо- и молибденофосфатов с весьма различным соотношением $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{RO}_3$ — от 1 : 3 до 2 : 21. С мышьяком известны вольфрамо-арсенаты и вольфрамоарсениты, с иодом — вольфрамо- и молибдено-иодаты $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{I}_2(\text{R}_2\text{O}_{12})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, с теллуrom — вольфрамо- и молибдено-теллулаты $\text{Me}_6^{\text{I}}[\text{Te}(\text{R}_6\text{O}_{24})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, с селеном — молибдено-селеновая кислота эмпирического состава $\text{MoO}_3 \cdot \text{SeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, с германием — германаты, а также многие другие комплексные соли и ряд соответст-

* Формула получаемого четырехзамещенного кислого силико-вольфрамата натрия дана упрощенно по Миолатти—Розенгейму.

вующих им кислот (R в приведенных формулах означает Mo либо W). Есть много более сложных — так называемых смешанных — гетерополисоединений: вольфрамосиликованадаты, молибденосиликованадаты, например:



и другие подобные соединения с двумя типами лигандов.

Как уже указывалось, многие гетерополисоединения вольфрама и молибдена нашли практическое применение. В частности, они широко используются в аналитической химии для определения ряда элементов. Так, фосфоромолибдат аммония-магния используется для определения магния, молибдена, фосфора. Для определения кремния, фосфора, германия, мышьяка и церия также применяют соответствующие гетерополимолибдаты. Рубидий и цезий определяются в виде кремнемольбдатов и кремневольфраматов.

Некоторые гетерополисоединения входят в состав светопрочных лаков, применяются в биохимии и биохимической промышленности (выделение алкалоидов, окраска животных тканей при исследованиях). Гетерополивольфрамовые кислоты используются в качестве катализаторов при окислении некоторых органических соединений. Гетерополимолибденовая кислота применяется как катализатор реакций гидрирования фенолов и синтеза уксусной кислоты и в ряде других реакций в органической химии. В литературе указывается на возможность использования гетерополисоединений для экстракционных процессов в металлургии, а также при обработке кожи, искусственных тканей. Водный раствор 12-вольфрамобората кадмия ($d=3,28 \text{ г/см}^3$) может использоваться в минералогическом анализе в качестве тяжелой жидкости. Изучение гетерополисоединений должно способствовать установлению строения и генезиса ряда минералов, относящихся к этому классу соединений. Обзор гетерополисоединений дается в [1, 2, 3, 5].

Важнейшие области применения и экономика вольфрама. Применение вольфрама весьма разнообразно и непрерывно расширяется. Структура его применения в настоящее время довольно резко изменилась по сравнению с периодом до 1955—1956 гг., когда до 90 % и более всего потреблявшегося промышленностью вольфрама шло в производство легированных сталей. В 1965—1972 гг. в США на эти цели применялось всего от 25 до 12,0 % W. В 1971—1972 гг. структура потребления вольфрама в США была следующей (%):

Стали (быстрорежущие, инструментальные и прочие) . .	10—12
Жаропрочные стали и специальные сплавы	3—7
Карбиды вольфрама для твердых сплавов	53—57
Металлический вольфрам (проволока, прокат)	13—20
Химические соединения и керамика	1—2
Прочие	до 19

Структура потребления вольфрама в ряде других зарубежных стран несколько иная. Так, в ФРГ, Японии для сталей вольфрама расходу-

ется до 50 % и несколько более, а на производство карбидных сплавов менее 50 %. Малая доля потребления вольфрама в сталях в США связана с его заменой здесь молибденом. Конкретные области применения вольфрама за рубежом: газовые турбины, реактивные двигатели, сплавы с медью и никелем («тяжелые сплавы») для защиты от рентгеновского излучения. Карбид вольфрама применяется для производства режущих сплавов, бурового инструмента, износостойких деталей машин и др. Чистый вольфрам в виде проволоки, ленты листов, контактов применяется для нитей накала электроламп и катодов радиоламп, нагревательных элементов высокотемпературных электропечей, работающих с защитной атмосферой до 3000°, контактов магнето и других электромашин, в рентгентехнике. В виде псевдосплавов (сплавов-смесей) с медью, серебром вольфрам применяется также для электротехнических контактов. Соединения вольфрама используются в текстильной промышленности для красок, в качестве реактивов, люминофоров, в квантовой технике.

Сталям и сплавам на основе карбидов (металлокерамическим, литым и типа стеллитов) вольфрам придает твердость, прочность, износостойкость с сохранением этих свойств до высоких температур. Быстро-режущие стали содержат вольфрама до 20 %, инструментальные — до 2 %, конструкционные — десятые доли процента. В стеллитах (литые сплавы вольфрама, кобальта, хрома) до 50—55 % вольфрама (в основном в виде карбидов), в металлокерамических твердых сплавах 30—92 % (в виде карбида WC), в литых карбидах 98 % вольфрама, остальное углерод, что соответствует почти чистому карбиду W_2C .

В стали вольфрам вводят в виде сплава с железом — ферровольфрама, содержащего обычно около 60—80 % W. Для производства ферровольфрама применяют высококачественные рудные концентраты с высоким содержанием вольфрама (60—65 % WO_3) и малым содержанием примесей. Для этих же целей применяют вольфрамат кальция (искусственный шеелит), получаемый из более низкокачественных рудных концентратов химическим путем.

Исходным материалом для прочих областей применения вольфрама служит вольфрамовый ангидрид, вольфрамовая кислота или паравольфрамат аммония. Их получают из рудных концентратов путем химической (пирогидрометаллургической) переработки.

Производство вольфрама в капиталистических странах резко возросло за последние 50—60 лет, особенно за годы первой и второй мировых войн. Оно продолжает расти и сейчас, но более медленно, понижаясь в отдельные годы. В 1960 г. в капиталистических странах производство вольфрамовых концентратов со средним содержанием 60 % WO_3 составило немногим более 23 тыс. т, в 1965 г. — 24 050 т, в 1970 г. — 35 934 т, в том числе в США 9072 тонны. В пересчете на металл в концентратах выпуск в США был в 1970 г. 4170 т, в 1971 г. — 3400 т, в 1972 — 3950 т. Рост выпуска в 1972 г. сравнительно с 1971 г. 16 %.

Основные запасы и добыча рудных концентратов в зарубежных странах сосредоточены в КНР, США, Южной Корее, Канаде, Боливии, Португалии, Австралии, Таиланде, Перу, Японии, Бразилии и др.

Цены на вольфрамовые концентраты и другую вольфрамовую продукцию на мировом капиталистическом рынке сильно колеблются. Так, в начале 1971 г. цена за одну тонну металла в концентрате была 6725—7015 долл., а в конце того же года 4011—4387 долл. Цена одной тонны металла в ферровольфраме колеблется 7000—8500 долл.; тонна порошка вольфрама стоит 11 000—11 500 долл. [21, 24, 54, 55].

ТЕХНОЛОГИЯ ВОЛЬФРАМА

Минералы, руды и месторождения. Вольфрам довольно широко распространен в природе. Его кларк $2 \cdot 10^{-4}\%$ (по А. П. Виноградову), а по более ранним данным других исследователей — от 4,8 до $7 \cdot 10^{-3}\%$. В земной коре он находится в составе окисленных минералов — солей вольфрамовой кислоты, которые отлагаются в процессе выноса элементов из зоны первичной пегматитовой кристаллизации. Этим вольфрам геохимически отличается от молибдена и относится к литофильным элементам. Указанные процессы способствовали ассоциации вольфрама с геохимически легкоподвижными элементами—Bi, Sn, Mo, As, Li, Be и др.

Известно более двадцати вольфрамовых минералов. Из них только четыре до настоящего времени имеют промышленное значение. Они встречаются в самостоятельных или комплексных месторождениях. Это шеелит CaWO_4 , ферберит FeWO_4 , гюбнерит MnWO_4 и изоморфная смесь последних двух — вольфрамит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$. Таким образом, ферберит, гюбнерит, вольфрамит — члены одного изоморфного ряда. Абсолютно индивидуализированные FeWO_4 и MnWO_4 в природе практически не встречаются. Принято называть гюбнеритом разности, содержащие не более 20% FeWO_4 и 17,6 — 23,4% Mn. Ферберитом называют разности, содержащие менее 20% MnWO_4 . Вольфрамитом предложено называть разности промежуточных составов. Минералы тунгстит (вольфрамовая охра) $\text{WO}_2(\text{OH})_2$, штольцит PbWO_4 , купрошеелит $(\text{Ca}, \text{Cu})\text{WO}_4$, ферритунгстит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2^{\text{I}}\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{WO}_4)_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и другие встречаются в качестве примесей в месторождениях четырех вышеуказанных основных минералов. Реже они встречаются в месторождениях меди, свинца и др. В месторождениях шеелита находят тунгстит, ферритунгстит, молибдошеелит.

Вольфрамит кристаллизуется в виде призм или табличек моноклинной системы. Цвет его кристаллов различен — от фиолетового у гюбнерита до черного у ферберита. Собственно вольфрамит чаще буровато-черный, непрозрачный. Твердость его 4,5—5 по Моосу, плотность 6,7—7,5 г/см³. Минералы ряда вольфрамита слабомагнитны. Шеелит кристаллизуется в виде бипирамид тетрагональной системы. Цвет его от белого до буро-красного или зеленоватого. Он мягче (твердость 4,5 по Моосу) и легче (плотность 5,8—6,2) вольфрамита. Для него характерна сине-голубая флюоресценция при облучении ультрафиолетовым светом.

Различают четыре основных промышленных типа вольфрамовых руд: жильные, прожилково-вкрапленные, скарновые и россыпные. Скарновые шеелитовые руды, образовавшиеся на контакте гранитов и известняков или доломитов, сейчас приобрели большое промышленное значение. Помимо шеелита в них встречаются тунгстит, молибдошеелит, молибденит, повеллит, ферримолибдит. В последних случаях руды носят характер комплексных вольфрамо-молибденовых руд. Процентное содержание WO_3 в них колеблется от сотых долей до единиц, а молибдена от тысячных до 0,1—0,2. В скарных встречаются халькопирит, сфалерит, касситерит, кальцит, апатит, кварц, алюмосиликаты, иногда флюорит.

Вольфрамит в жильных и россыпных месторождениях обычно ассоциирован с касситеритом, арсенопиритом, пиритом, халькопиритом, флюоритом, турмалином, топазом, иногда с бериллом, сфалеритом и другими минералами. Содержание WO_3 в жильных рудах 0,5—2%, запасы этих руд невелики.

Обогащение руд. На химико-металлургическую переработку поступают концентраты с 45—65% WO_3 , получаемые в результате обогащения руд. Таким образом, если в руде WO_3 0,1—0,2%, то требуется обогатить ее в 275—600 раз. В некоторых случаях при определенной комбинации полезных минералов и при их мелкой вкрапленности в руде рентабельнее подвергать химико-металлургической обработке более бедные («черновые») концентраты и промежуточные продукты обогащения, содержащие 25—45 и даже 5—10% WO_3 . Шеелитовые руды обогащают флотацией, реже комбинацией флотации, гравитационных и химических методов. Вольфрамитовые руды до сих пор обогащались в основном комбинацией гравитационных, электромагнитного и электростатического методов. В настоящее время применяется и флотационное обогащение вольфрамитовых руд.

Шеелитовый рудный концентрат I сорта должен содержать WO_3 не менее 50—55%, примесей (% , не более): Si — 10, P — 0,11, S — 0,8, As, Sn, Cu — по 0,2. В шеелитовых концентратах с молибденом допускается Mo до 4,5%. В вольфрамито-гюбнеритовых концентратах содержание WO_3 не менее 60% и примесей (% , не более): SiO_2 — 5,0, P — 0,05, S — 0,8, As, Sn, Cu — по 0,2.

Чтобы получить чистые соединения вольфрама, его рудные концентраты перерабатывают химическими методами. К этим же методам прибегают и тогда, когда обогащением нерентабельно получать концентрат с содержанием WO_3 и примесей (Si, P, As, Cu и др.) в количествах, допустимых для непосредственной восстановительной плавки на ферровольфрам. Конечными продуктами химической переработки являются или вольфрамат кальция — для ферросплавной промышленности, или вольфрамовый ангидрид и вольфрамовая кислота — для получения металлического вольфрама, сплавов с цветными металлами, карбидов и чистых соединений вольфрама для химической промышленности и других целей.

Все применяемые до настоящего времени технологические схемы переработки вольфрамовых концентратов имеют обычно следующие стадии: разложение (химическое вскрытие) вольфрамовых минералов,

получение технически чистого (98—99%) соединения (вольфрамат кальция, вольфрамовая кислота), дополнительная очистка для получения соединений повышенной или «особой» чистоты (более 99,9%) и получения металла.

Разложение (вскрытие) концентратов. Промышленные методы разложения вольфрамовых концентратов принято разделять, с одной стороны, на щелочные и кислотные, с другой, — на пиро- и гидрометаллургические. При разложении вольфрамовых минералов щелочными реагентами (Na_2CO_3 , NaOH) образуются воднорастворимый вольфрамат натрия, при разложении кислотами — вольфрамовая кислота, растворяемая затем в растворах аммиака. Известны также методы спекания с сульфатом аммония, сульфатом натрия и углем или содой, хлорирование, выщелачивание растворами фторидов, электролиз, карбонилирование и др.

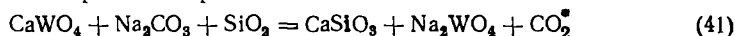
При хлорировании газообразным хлором, хлоридами серы, тетра-хлоридом углерода образуются летучие хлориды вольфрама и других элементов, а также некоторые нелетучие хлориды. Летучие хлориды улавливают селективно, очищают ректификацией и другими методами. Известно, в частности, хлорирование бедных оловянно-вольфрамовых руд или концентратов с предварительным восстановлением концентратов. После восстановления олово хлорируется при 350° , а вольфрам — при $500\text{—}900^\circ$.

Возможно разложение вольфрамовых минералов электролизом в расплавленных солях и прямым восстановлением минералов углеродом, ниже температуры плавления металла, до порошкообразного вольфрама с последующим отделением примесей. Однако техникоэкономическая целесообразность этих методов сомнительна. В настоящее время наиболее перспективны те методы вскрытия, после которых возможно извлечь вольфрам и отделить его от примесей ионным обменом и экстракцией.

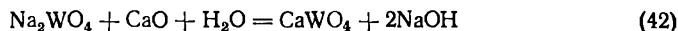
Щелочные методы вскрытия. Щелочные методы вскрытия вольфрамовых концентратов — спекание или сплавление с содой и выщелачивание растворами соды или едкого натра при нормальном или повышенном давлении. Спекают с содой и сплавляют с NaOH в печах при $800\text{—}1400^\circ$ с последующим выщелачиванием спеков или плавов водой. Вскрытие практически полное, проходящее при сплавлении за короткое время; срок работы печей между остановками («кампания») продолжительный. Но печи громоздки, требуют большого расхода высококачественного топлива (нефть, газ) и огнеупоров для футеровки. Разложение растворами протекает более медленно, но достаточно полно. Оборудование для вскрытия растворами проще, даже если процесс идет при высоком давлении. Срок работы оборудования между ремонтами длительный.

Шеелитовые концентраты вскрывают спеканием (сплавлением) с содой и песком, а также действием растворов соды под давлением (в автоклавах). Вольфрамитовые концентраты разлагают спеканием с содой или растворами едкого натра при атмосферном или слегка повышенном давлении.

Спекание шегелита с содой и песком. При спекании минерала шеелита с содой и песком протекает реакция



SiO_2 в виде кварцевого песка добавляется для связывания CaO в нерастворимый моносилкат $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 (\text{CaSiO}_3)$. Реакция протекает интенсивно, начиная с 800° . Образование моносилката необходимо для того, чтобы при выщелачивании не протекала обратная реакция:



Константа равновесия реакции



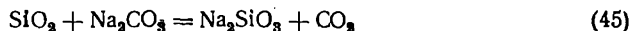
определенная из весовых концентраций NaWO_4 и Na_2CO_3 в растворе, равна [7]:

$$K = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_{\text{Na}_2\text{WO}_4}} = 0,78^{**}, \quad (44)$$

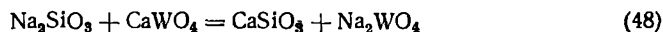
где m — весовая концентрация соли.

Чтобы удержать Na_2WO_4 в растворе при выщелачивании спека, необходим практически почти трехкратный избыток соды против теории. При необратимом связывании CaO в $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 (\text{Ca}_2\text{SiO}_4)$ достаточен избыток соды не более 10—15% против стехиометрии.

При более высокой, чем $850\text{—}900^\circ$, температуре начинается плавление шихты с содой. Выше 1000° шихта полностью расплавляется. Реакция в расплаве протекает еще более интенсивно, но плав реагирует с огнеупорами и быстро выводит из строя футеровку печи. Добавка NaCl содействует появлению расплава. При неполном плавлении возможно образование настывлей*** в печи в виде отдельных наплывов («кольца») или сплошного монолита («козел»). Для ведения интенсивного процесса при высокой температуре и в то же время для придания сыпучести шихте в печи по методу И. М. Семеновых, Е. П. Богомилской и А. Ш. Матусевич [7, 31] в шихту добавляют сухой отвал, полученный после выщелачивания спека. Отвала добавляют столько, чтобы в шихте было 20—25% WO_3 . Добавка отвала не вносит никаких дополнительных примесей, но разубоживает концентрат и увеличивает массу шихты. Сода при спекании реагирует с сопутствующими минералами:

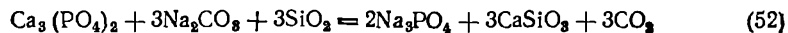
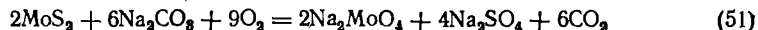
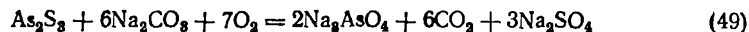


* Возможно, что разложение CaWO_4 протекает через первоначальное образование Na_2SiO_3 и $\text{CaSiO}_3 (\text{Ca}_2\text{SiO}_4)$:



** Концентрациями CaWO_4 и CaCO_3 в растворе можно пренебречь ввиду их практического постоянства, определяемого малой и мало изменяющейся с температурой растворимостью.

*** Настыль — нарост на стенках и других внутренних частях печных установок.



При выщелачивании в раствор вместе с Na_2WO_4 переходит некоторое количество SiO_2 (в составе Na_2SiO_3), а также As, P, S, Mo в составе натриевых солей Na_2HAsO_4 , Na_2HPO_4 , Na_2SO_4 , Na_2MoO_4 .

Сульфаты образуются при спекании за счет сульфидов при каталитическом окислении серы до SO_3 в присутствии окислов тяжелых металлов. Образующиеся при спекании ферриты, алюминаты и станнаты (если в концентрате олово было в составе касситерита SnO_2) при выщелачивании гидролизуются. Окислы тяжелых металлов (Pb, Zn, Fe, Cu) при выщелачивании в основном остаются в осадке в составе гидратов, карбонатов и др. Возможен частичный переход в раствор двойных карбонатов натрия и тяжелых металлов (например, меди $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CuCO}_3$). Кварц и алюмосиликаты частично реагируют с содой; кальцит CaCO_3 реагирует с песком.

Количество и состав отвала после выщелачивания зависят от минералогического состава концентрата. Но основную массу его составляет CaSiO_3 (Ca_2SiO_4), образовавшийся при спекании, и CaSiO_3 (Ca_2SiO_4) из отвала, добавляемого в шихту. При расчете количества необходимого кварцевого песка учитывают, с одной стороны, содержание всех кальциевых солей в концентрате и, с другой, собственное содержание SiO_2 .

В зависимости от масштабов производства спекают либо в пламенных подовых печах с периодической загрузкой и ручным перегреванием, либо в печах непрерывного действия с вращающейся трубой. Последние значительно производительнее первых. При длине 20 м, внешнем диаметре 2 м, наклоне $2-3^\circ$ и скорости вращения 0,5 об/мин вращающаяся печь может перерабатывать ~ 25 т концентрата в сутки. Варьируя вышеприведенные параметры и учитывая необходимое время спекания и масштабы производства, применяют печи длиной 10—20 м, диаметром 1 м и более. Подача топлива и, соответственно, образующийся при его спекании поток горячих газов осуществляются навстречу движению шихты.

Спек из такой печи через разгрузочную камеру непрерывно поступает на дробление и выщелачивание в шаровую или стержневую мельницу непрерывного действия. Выщелачивают противотоком в несколько стадий (табл. 46). Это позволяет полнее извлечь WO_3 в раствор за более короткое время. Первые выщелачивания ведут слабыми оборотными щелочами и промывными водами; последние—чистой водой. Плотность наиболее крепкого щелока 1,20—1,40 г/см³ (200—270 г WO_3 в 1 л). По объединении щелоков разных стадий получается раствор, содержащий 120—150 г WO_3 в 1 л. Его направляют на очистку. Извлечение WO_3 в раствор достигает 98—99,5%. Отвальные кеки содержат: 1,0—2,0% WO_3 в виде CaWO_4 и Na_2WO_4 , силикаты кальция, карбонаты, гидроокиси металлов. Целесообразно дальнейшее извлече-

ние WO_3 из таких кеков, так как WO_3 в них больше, чем во многих рудах вольфрама, поступающих на обогащение.

Таблица 46

Состав растворов от выщелачивания спеков шеелитовых концентратов

Стадия выщелачивания	Плотность раствора, г/см ³	Содержание в растворе, г/л	
		WO_3	SiO_2
I	1,22—1,27	214—246	0,18—0,20
I+II	1,19	172	0,17
I+II+III	1,12	104	0,14
IV	1,014	15	0,09
Промывные воды	~1,000	4	0,03

Аппаратурно-технологическая схема процесса от шихтовки до выщелачивания представлена на рис. 58.

Вольфрамитовые и гюбнеритовые концентраты спекают по принципиально такой же схеме и в таких же печах, что и шеелитовые концентраты.

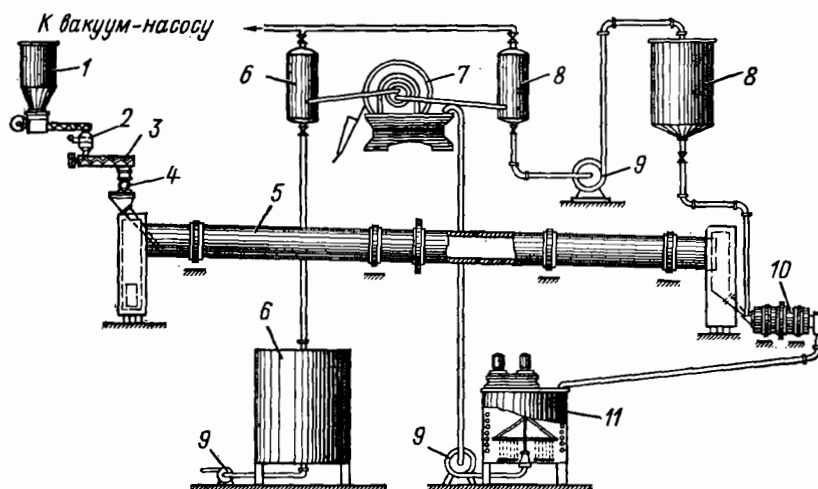


Рис. 58. Аппаратурная схема непрерывного процесса переработки вольфрамовой руды по способу спекания с содой:

1 — бункер для шихты; 2 — автоматические контрольные весы; 3 — шнековый смеситель; 4 — тарельчатый питатель; 5 — вращающаяся печь; 6 — сборники растворов вольфрамата натрия; 7 — барабанный вакуум-фильтр; 8 — сборники слабых растворов и промывных вод; 9 — центробежные насосы; 10 — мельница для мокрого размола; 11 — выщелачиватель

раты. Однако при этом не требуется добавлять кварцевый песок в шихту, так как в концентратах нет значительного количества окиси кальция. Избытка соды в этом случае требуется всего 10—15%. При спекании необходимо интенсивно окислять $Fe(II)$ и $Mn(II)$ в $Fe(III)$ и $Mn(III)$

(III), исключая, таким образом, переход их в раствор за счет образования коллоидов и комплексов при выщелачивании. Для окисления в шихту добавляют окислитель, например селитру NaNO_3 (~1% от массы концентрата):



Fe_2O_3 и Mn_2O_3 , прокаленные при спекании, при выщелачивании гидратируются незначительно. Возможны частичное окисление Mn^{2+} в Mn^{6+} и переход его в раствор при выщелачивании в составе Na_2MnO_4 . Все прочие примеси ведут себя при спекании и выщелачивании аналогично вышеизложенному. В раствор извлекается 96—99,5% WO_3 . Выход отвальных кеков 30—40% от массы концентрата. Оборудование и организация процесса выщелачивания спеков вольфрамитовых концентратов также аналогичны вышеописанным. Разубоживание шихты до содержания 20—25% WO_3 необходимо и при спекании вольфрамита.

Плавка вольфрамовых концентратов с содой в электродуговой печи при 1400—1500° не получила пока распространения. В лабораторных масштабах этот процесс дал удовлетворительные результаты: в раствор извлекалось до 98—99%, примеси связывались в легкоотделяющийся шлак [5].

Метод разложения концентратов раствором соды в автоклавах под давлением первоначально был разработан применительно к низкосортным шеелитовым концентратам. Но он применим и к вскрытию богатых концентратов вольфрамита и шеелита. В основе процесса лежит та же реакция (43), что и при спекании вольфрамовых минералов с содой.

Реакция протекает полностью в правую сторону только при 2,5—4,5-кратном избытке соды сверх теории. Чем беднее концентрат, тем больший требуется избыток. Тем не менее процесс рентабелен, особенно для низкосортных, содержащих молибден концентратов. В США его применяют для обработки концентратов, содержащих 4—15% WO_3 . На обогатительной фабрике Пайн-Крик оказалось выгоднее обрабатывать такие концентраты содой в автоклавах, чем доводить их методами обогащения до кондиционных. Извлечение WO_3 обогащением в кондиционный концентрат составляло всего 50%. Автоклавной переработкой бедных концентратов с последующим ссаждением искусственного шеелита CaWO_4 достигнуто извлечение 85—99%.

Автоклавный процесс был впервые предложен в СССР В. С. Сыромским и Н. Н. Масленицким в 1931—1938 гг. Позднее он был широко исследован Н. Н. Масленицким, П. М. Перловым и др. [56, 57].

Проведение процесса под высоким давлением значительно повышает температуру раствора и тем воздействует на скорость и полноту реакции образования Na_2WO_4 . На рис. 59 видно, что для извлечения 100% WO_3 требуется температура не ниже 200—250°, что соответствует давлению 15—20 атм. При этом требуется избыток соды против стехиометрии 150—200% и более в зависимости от содержания WO_3 в концентрате (рис. 60). В результате реакций с Na_2CO_3 в раствор вместе с воль-

фрамом переходит молибден из окисленных минералов, частично SiO_2 из кварца и алюмосиликатов, фосфор, мышьяк, фтор (из флюорита), часть сульфидной серы, окисляющейся в условиях процесса под давлением до сульфатной. Молибденит MoS_2 раствором соды практически не затрагивается и остается после фильтрования в отвалах.

Для автоклавного разложения могут применяться как неподвижные вертикальные автоклавы с мешалками, так и вращающиеся типа шаровых мельниц. Перекачивание шаров в автоклавах интенсифицирует разложение вольфрамовых минералов, так как при этом снимаются пленки CaCO_3 и других соединений, отлагающиеся на недоразложившихся зернах CaWO_4 . Возможно применение автоклавов непрерывного действия

[58]. Ведутся работы по интенсификации процесса содового разложения в автоклавах воздействием звуковых и ультразвуковых колебаний [59].

В автоклавы периодического действия загружают предварительно приготовленную пульпу концентрата с раствором соды. Автоклав герметизируют и приводят в движение мешалку или сам автоклав (в зависимости от конструкции). После этого в автоклав пускают пар, доводя давление до требуемого режима. Процесс длится заданное время. Затем автоклав сообщают со специальной емкостью—самоиспарителем, находящимся под давлением 2—3 атм. Пульпа «вскипает», образуется много пара, который может быть использован. Пульпу охлаждают, передают в сборники и из них — на фильтрование.

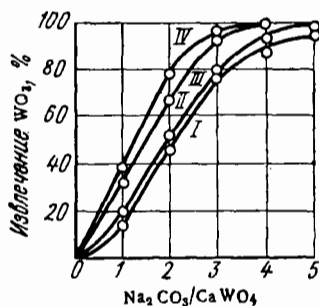


Рис. 60. Извлечение вольфрама в содовый раствор в зависимости от содержания WO_3 в обрабатываемом концентрате ($T : Ж = 1 : 2$; $t = 200^\circ$):

I — 2,8% WO_3 ; II — 5,66% WO_3 ;
III — 9,75% WO_3 ; IV — 19,85% WO_3 .

зачительное количество избыточной соды, позволяет уменьшить расход последней. Отфильтрованные щелочи направляют на очистку (рис. 61). Схемы устройств автоклавов и самоиспарителей, применяемых при содовом выщелачивании под давлением, показаны на рис. 62. Те и другие изготавливаются из качественных сталей, имеют предохранительные

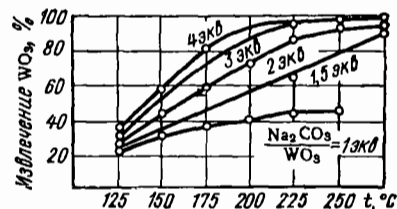


Рис. 59. Зависимость извлечения вольфрама от температуры при обработке шеелитового концентрата раствором соды

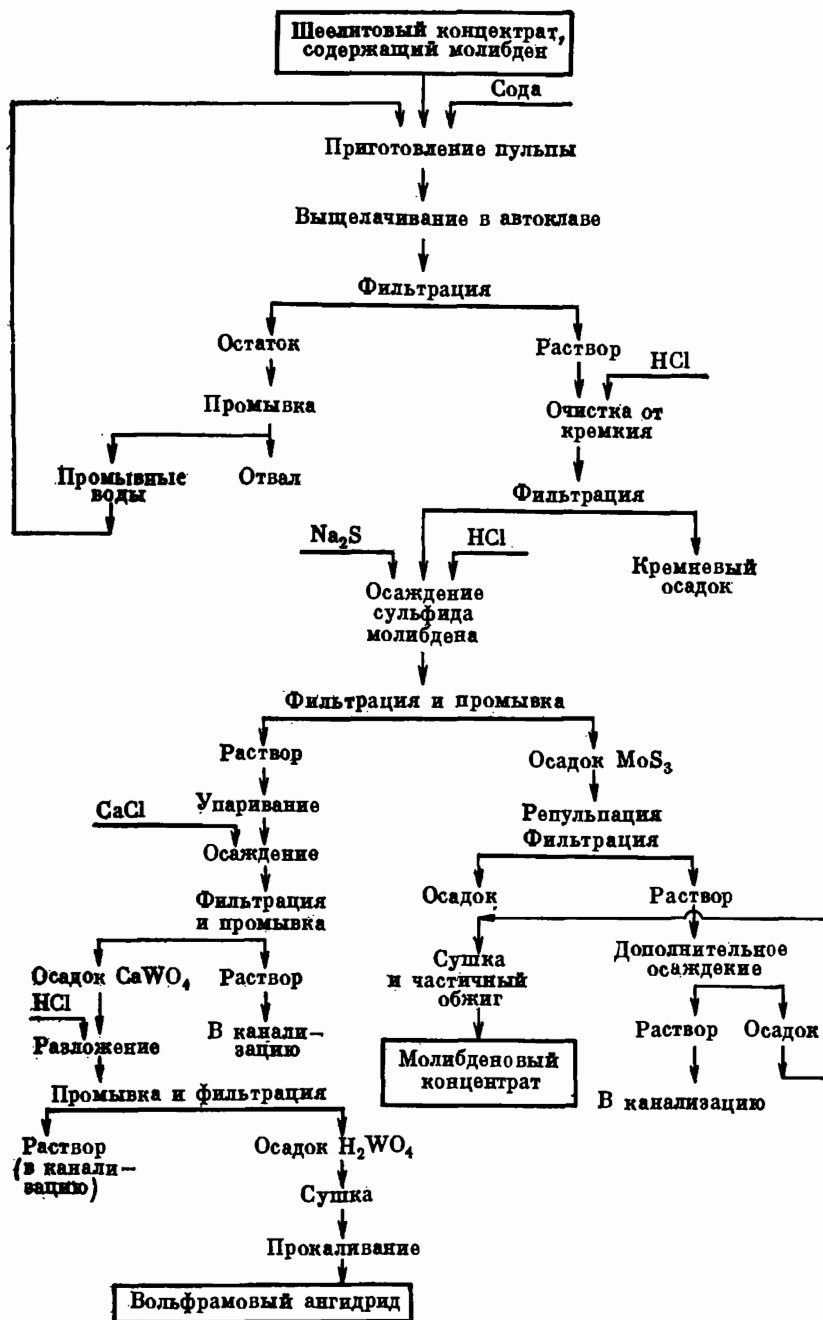


Рис. 61. Схема автоклавного вскрытия шеелитового концентрата и очистки щелочных растворов

клапаны, патрубки с уплотнениями для впуска и выпуска пульпы, устройства для предохранения днищ и стенок от гидравлических ударов высокого давления.

При выщелачивании контролируют содержание соды, давление, время процесса. Растворы после выщелачивания контролируют по плотности, содержанию WO_3 и примесей. При автоклавном разложении вольфрамитовых концентратов (которое принципиально возможно) минерал

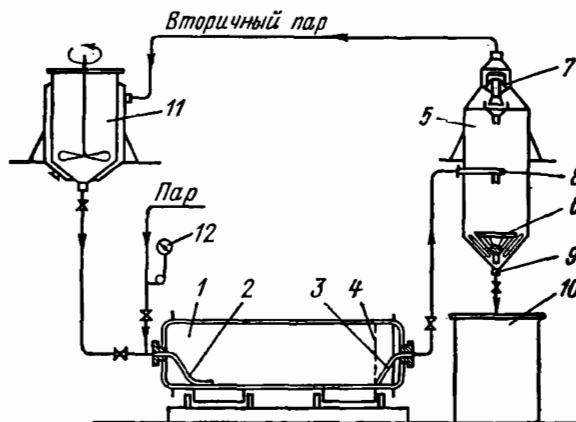
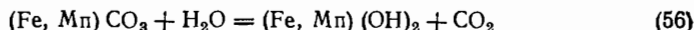


Рис. 62. Схема взаимодействия автоклава и сепаратора:

1 — горизонтальный автоклав; 2 — загрузочная труба (по ней же подается пар); 3 — выгрузочная труба; 4 — перфорированная перегородка для случая работы с шарами; 5 — самонспаритель; 6 — отбойник из броневой стали; 7 — каплеотделительное устройство; 8 — ввод пульпы; 9 — выгрузочный патрубок; 10 — сборник пульпы; 11 — реактор для подготовки пульпы; 12 — манометр

вскрывается достаточно полно, если из автоклава выводить CO_2 , образующийся за счет гидролиза карбонатов железа и марганца:



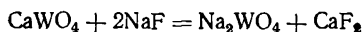
При температуре автоклавной обработки окисление $Fe(II)$ в $Fe(III)$ и $Mn(II)$ в $Mn(III)$ идет интенсивно. Поэтому железо и марганец отделяются достаточно полно. Очистка от прочих примесей аналогична очистке других щелочных растворов вольфрамов* [57].

Отрицательные стороны автоклавного метода—большие расходы соды и соляной кислоты, а также необходимость принятия особых мер техники безопасности при работе с аппаратами высокого давления. Нейтрализация избыточной соды соляной кислотой создает большие объемы

* При наличии в концентрате (промежуточном продукте) флюорита в щелочном растворе будет содержаться NaF . Очистку от фтора производят, осаждавая $MgF_2 \cdot NaF$ раствором хлорида магния. Одновременно осаждаются $MgHPO_4$ и $MgHSO_4$. Таким образом будет происходить и очистка от фосфора и мышьяка.

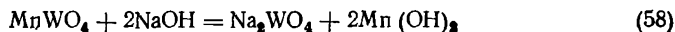
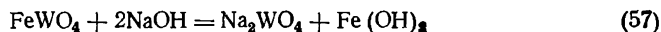
растворов хлористых солей, подлежащих сбросу, что недопустимо с точки зрения и экономии реагентов, и охраны окружающей среды (почвы, водоемов). Сейчас ведутся исследования, связанные с выводом части избыточной соды из щелоков кристаллизацией, электродиализом и др. [35, 55].

В полупромышленном масштабе опробована замена соды в автоклавном процессе на NaF, который является побочным продуктом производства искусственного криолита и суперфосфата. Реакция протекает по уравнению



При 1,5-кратном от теории расходе реагента $K_{\text{соды}}=1,49$, $K_{\text{NaF}}=4,14$ извлечение WO_3 в раствор соответственно 89,9 и 99,81%. В техническом продукте не более 80% NaF, остальное — кремнегель. Для связывания двуокиси кремния рекомендуется добавлять смесь $\text{MgCl}_2 + \text{NaAlO}_2$. При этом получается раствор, содержащий в литре 100 г WO_3 , 4—5 г F и 0,2—0,5 г SiO_2 . Авторы способа сообщают, что применение NaF вместо соды сокращает ее расход и время разложения CaWO_4 , уменьшает содержание SiO_2 в растворе, снижает расход кислоты на нейтрализацию раствора и количество сбросов хлоридов [55].

Разложение вольфрамита раствором едкого натра. Разложение вольфрамита раствором NaOH протекает по уравнениям:



Константа равновесия для минерала гюбнерита $K = [\text{Na}_2\text{WO}_4]/[\text{NaOH}]$ в интервале 90—150° изменяется от 0,686 до 2,27 [5,7]. Для большей полноты реакции необходимы избыток NaOH в растворе от 20 до 50% и более против стехиометрии, тонкость помола концентрата <0,04 мм и окислитель — для окисления марганца и железа. Температура процесса 110—120°, время 4—10 ч. При переработке более богатых концентратов требуется избыток щелочи не менее 20%, более бедных — >50%. Соотношение Fe : Mn в концентрате также влияет на расход щелочи. После разложения раствор, полученный по одному из вариантов, содержит до 250 г WO_3 и 30—60 г свободной щелочи на 1 л раствора.

При вскрытии едким натром извлекается 90—99% WO_3 . Процесс осуществляют в стальных реакторах с мешалкой и паровой рубашкой. Железо и марганец окисляют, продувая воздухом. После выщелачивания пульпа отстаивается 8—14 ч. Раствор декантируют, осадок промывают водой. Промывные воды используют для репульпации концентрата перед разложением. Кеки после выщелачивания должны содержать не более 4% WO_3 . Расход NaOH может быть снижен, если выщелачивать в шаровых мельницах, в которых шары снимают осадки гидратов, отлагающиеся на зернах минерала. Раствор NaOH частично действует на сопутствующие минералы. Его действие сильнее, чем действие раствора соды при тех же давлении и температуре. Образуются нерастворимые гидроокиси $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или растворимые натриевые

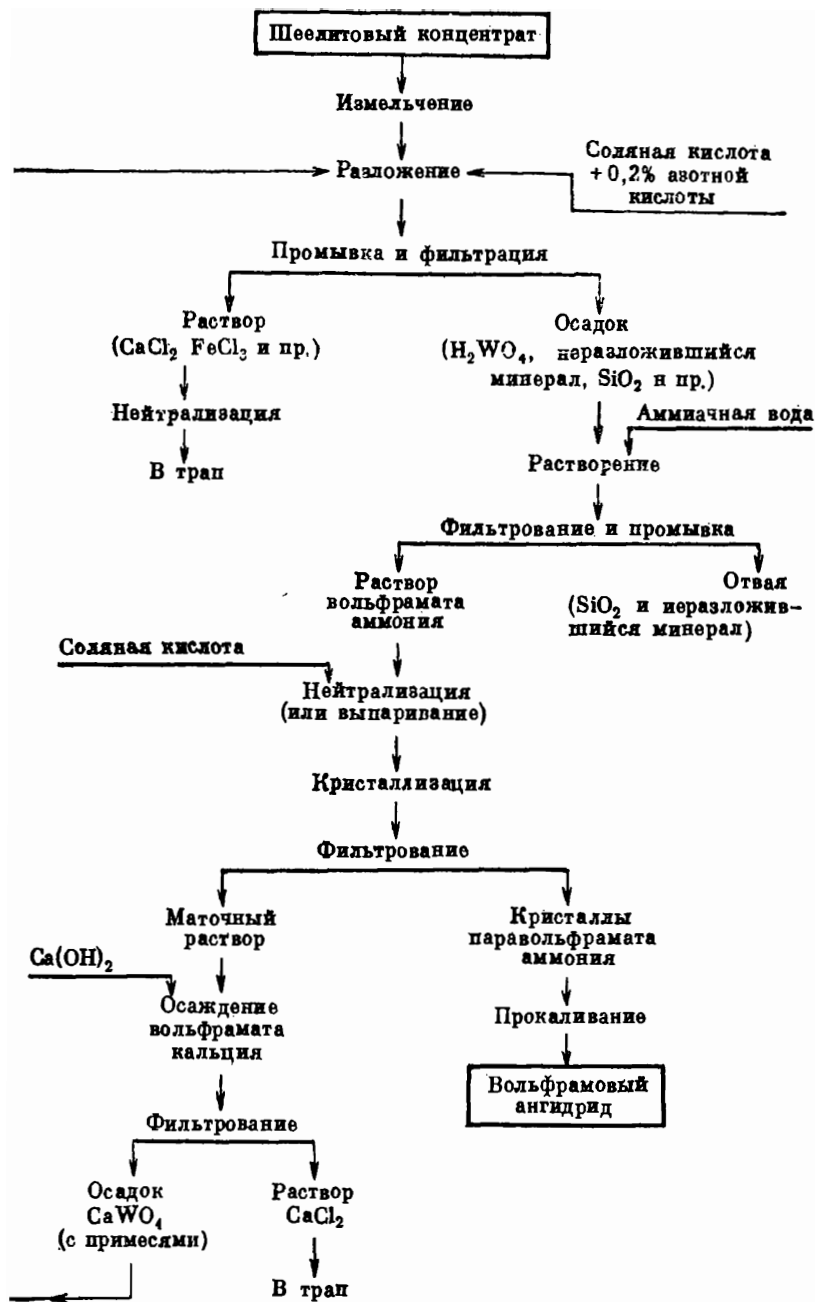
соли Na_2MoO_4 , Na_3PO_4 , Na_3AsO_4 и т. д. Обработка раствором едкого натра имеет те же преимущества по сравнению с процессом спекания, что и содово-автоклавный метод. Но требуется большая тонкость помола. Преимущество вскрытия растворами щелочи сравнительно с автоклавым методом то, что не требуется высокого давления, а следовательно, проще и дешевле аппаратное оформление. Но стоимость едкого натра выше стоимости соды.

Тот или иной вариант щелочного вскрытия, как и любого другого, выбирают с учетом минералогического состава концентрата, его физико-химических свойств и принимая во внимание стоимость оборудования, реагентов, наличие их в данном районе или возможность подвоза, наличие и необходимость очистки воды, условия техники безопасности, охраны труда и среды и т. д.

Кислотные методы разложения вольфрамовых концентратов. Шеелит и вольфрамит разлагаются концентрированными кислотами при нагревании с выделением вольфрамовой кислоты H_2WO_4 . Разложение шеелита соляной и азотной кислотами получило промышленное применение. Чтобы более или менее полно извлечь вольфрам из любого минерала, требуется большой избыток кислоты (100% и более) при значительном времени разложения [7, 55, 32]. Избыток кислоты можно резко снизить, если разлагать в герметичной аппаратуре типа автоклавов или шаровых мельниц при одно-временном истирающем воздействии шаров. Последнее устраняет пленки вольфрамовой и кремниевой кислот, оседающие на неразложившихся зернах минералов [7]. Полученную H_2WO_4 отмывают от примесей растворимых хлористых или азотнокислых солей и направляют на очистку (рис. 63).

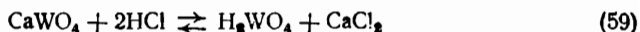
При кислотном разложении минералов вольфрама необходимо присутствие в конце разложения окислителя, чтобы избежать образования растворимых соединений вольфрама низшей валентности и последующих потерь их с промывными водами. Восстановление вольфрама может происходить, в частности, за счет сероводорода, выделяющегося при разложении кислотой сульфидных минералов. При разложении вольфрамита необходимо, кроме того, окислять железо и марганец для более полного их отделения при последующей обработке раствором аммиака.

Кислотное разложение имеет некоторые преимущества по сравнению со щелочным, особенно с методом спекания: проще конструктивно оборудование, короче схема очистки, так как многие примеси полностью или частично отделяются на стадии разложения. Сера и мышьяк частично удаляются при разложении в составе H_2S и AsH_3 , но в присутствии окислителей (например, HNO_3) они частично окисляются до высших степеней окисления и переходят в раствор. Большое число примесей отделяется в осадок при последующем растворении H_2WO_4 в растворе аммиака. При осуществлении кислотного разложения встречаются трудности в подборе материалов для аппаратуры и вентиляционных устройств, в соблюдении условий охраны труда и техники безопасности при работе с крепкими кислотами и выделении ядовитых газов.



63. Технологическая схема солянокислотной переработки шеелитовых концентратов

Кислотное разложение шеелитовых концентратов. Разложение шеелита соляной кислотой идет по уравнению



Константа равновесия реакции в растворе [7, 55]:

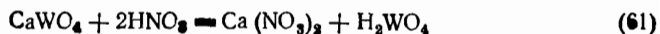
$$K = \frac{[\text{CaCl}_2]}{[\text{HCl}]^2} = 10\,000^*.$$

Из большой величины константы следует, что разложение шеелита должно протекать полностью без избытка кислоты. Но необходимо учесть, то, что приближенная константа равновесия определялась в условиях герметичной шаровой мельницы. В условиях же открытого реактора с перемешиванием мешалкой шеелит разлагается с практически приемлемой полнотой (96—99%) лишь при значительном избытке кислоты против необходимого по реакции. Это объясняется тем, что пленки вольфрамовой и кремниевой кислот, отложившиеся на зернах шеелита, при перемешивании мешалкой удаляются с большим трудом, и реакция лимитируется малой скоростью диффузии раствора соляной кислоты через слой твердого вещества. Кроме того, из открытого реактора значительная доля кислоты непроизводительно теряется за счет испарения. Последнее исключается в замкнутом пространстве шаровой мельницы, шары которой интенсивно, как уже упоминалось, удаляют вторичные пленки на зернах. В этом случае кинетика процесса определяется большей скоростью химической реакции.

Процесс в открытых реакторах с мешалкой ведут в гуммированной или футерованной керамикой аппаратуре емкостью 0,6—1 м³ при одновременной загрузке 500—1000 кг концентрата и кислоты в количестве 200—250% от теории. Концентрат загружают медленно при работающей мешалке в соляную кислоту, нагретую до 70—80°. Затем подачей острого пара поднимают температуру до 100—110°. Разложение длится 6—8 ч. Перед окончанием процесса в реакционную массу добавляют 0,2—0,5% концентрированной азотной кислоты (от количества соляной). Разложение не менее 98%. Содержание WO₃ в отработанной кислоте не более 0,2—0,25 г/л. Если в концентрате содержится молибден, то 70—75% его удаляется с отработанной кислотой [5, 7]. Есть некоторый предел удаления молибдена из кислой пульпы. Более полное удаление возможно экстракцией, например, метилизобутилкетон и другими экстрагентами. Табл. 47 иллюстрирует влияние действия шаров и времени обработки на полноту разложения шеелита соляной кислотой в лабораторной фарфоровой мельнице.

Технологическую схему солянокислотной переработки шеелитового концентрата см. на рис. 63.

Разложение шеелита азотной кислотой:



* Ничтожным и практически постоянными концентрациями CaWO₄ и H₂WO₄ в растворе можно пренебречь.

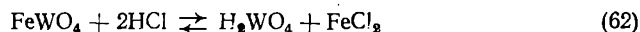
Действие шаров и времени обработки шеелита соляной кислотой

Характер обработки	Извлечение WO_3 (%) за время (ч)			
	0,5	1	2	4
С шарами	82,1	98,0	100	100
Без шаров	80,3	95,6	96,7	97,3

Константа равновесия, рассчитанная на основе практических данных, ~ 750 , что говорит о практической необратимости реакции. Окислительная среда создает благоприятные условия для образования H_2WO_4 . При разложении азотной кислотой в открытых реакторах из нержавеющей стали без шаров облегчаются условия нагрева, так как становится возможным применять как паровые рубашки, так и змеевики. Двухстадийное разложение 20—25%-ной азотной кислотой повышает извлечение вольфрама при общем расходе кислоты до 250% от теории [7, 32]. Разложение шеелита 35—40%-ной HNO_3 в герметичных шаровых мельницах в две стадии при 120° сокращает расход кислоты до 120% от теории.

В отличие от солянокислотного разложения, при котором переходит в раствор большая часть молибдена из вольфрамовых концентратов, при азотнокислотном разложении его растворение невелико. Это связано с низкой растворимостью молибденовой кислоты в азотной кислоте. При 100° эта растворимость составляет 1—3 г/л.

Кислотное разложение вольфрамита. Разложение вольфрамитовых концентратов кислотами приводит к получению вольфрамовых соединений, более загрязненных примесями, чем при разложении шеелитовых концентратов. Константа равновесия реакции разложения чистого осадка $FeWO_4$



определенная в условиях процесса в шаровой мельнице, равна примерно 700. Большой избыток кислоты, требующийся практически для полного разложения минерала $FeWO_4$, частично объясняется уже известным образованием пленки H_2WO_4 и др. на зернах.

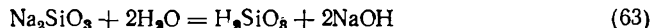
Минералы ферберит, гюбнерит и вольфрамит — изоморфная смесь $FeWO_4$ и $MnWO_4$. Они более устойчивы, чем искусственные осадки $FeWO_4$. Недостаток процесса, кроме того, — трудность отмывки солей железа и марганца.

Очистка и выделение соединений вольфрама после щелочного разложения концентратов. В растворах после щелочного вскрытия концентратов находятся помимо вольфрама кремний, фосфор, мышьяк, фтор, сера и молибден в составе натриевых солей соответствующих кислот. Количество этих элементов, перешедшее в раствор, зависит от минералогического состава концентратов и от способа вскрытия. Так,

при спекании с содой элементы из сопутствующих минералов переходят в растворимые соединения в большей степени, чем при выщелачивании минералов растворами щелочи. Например, как уже указывалось, при спекании в раствор переходит почти весь молибден как из сульфидных, так и из окисленных минералов, а при выщелачивании концентратов содовым раствором — только из окисленных. Сера сульфидных минералов переходит в сульфатную растворимую форму лишь при спекании. Кремний кварца и алюмосиликатов при спекании переходит в растворимый Na_2SiO_3 в большей мере, а при выщелачивании — в меньшей.

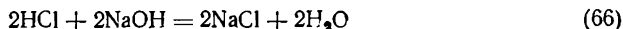
Тем не менее очищать растворы от кремния необходимо во всех случаях. От фосфора и мышьяка очищают также почти всегда, а от молибдена — лишь при переработке вольфрамо-молибденовых концентратов. Степень очистки в значительной мере определяется назначением вольфрамовых продуктов. Так, содержание двуокиси кремния выше 0,01—0,02% вредно как для производства ферросплавов, так и для твердых сплавов и чистого вольфрама. В большой степени лимитируется содержание фосфора и мышьяка. Примесь молибдена в полуфабрикатах для ферросплавов допустима до нескольких процентов, а в полуфабрикатах для производства чистого вольфрама — лишь в сотых долях процента.

Растворы вольфрамата натрия можно очищать методами селективного осаждения, экстракции или сорбции. Экстракция и сорбция в технологии вольфрама стали применяться лишь в последнее время; они наиболее экономичны и перспективны. Обычная очистка раствора Na_2WO_4 от кремния основана на гидролизе Na_2SiO_3 при pH 8—9:



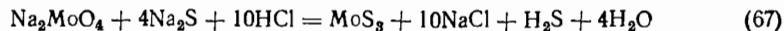
Для этого избыток щелочи в растворе нейтрализуется сначала соляной кислотой, а вблизи pH 8—9 раствором NH_4Cl во избежание создания местного избытка кислоты. Необходимое для нейтрализации количество кислоты и соли аммония предварительно определяют в отдельной пробе. Весь объем раствора нейтрализуют, медленно приливая кислоту, при работающей мешалке. Таким путем избегают местных избытков кислоты и образования вследствие этого метасолей (pH 3,5—5) или выпадения в осадок вольфрамовой кислоты (pH 2,5—3). Остаточное содержание щелочи после нейтрализации колеблется от 0,1 до 1 г/л [60].

Очистка от фосфора и мышьяка основана на образовании малорастворимых двойных солей MgNH_4PO_4 и $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$:

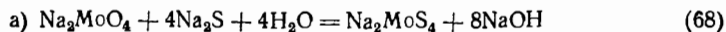


Мелкокристаллический осадок двойных солей выпадает после довольно длительного отстаивания раствора. При этом могут частично выпадать ортофосфат и ортоарсенат магния в виде студенистых осадков, что нежелательно. При осаждении двойных солей необходим некоторый избыток NH_4Cl или NH_4OH с тем, чтобы избежать гидролиза и

образования MgHPO_4 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, значительно более растворимых, чем двойные соли. В присутствии ионов Mg^{2+} осаждается и малорастворимая двойная соль $\text{MgF}_2 \cdot \text{NaF}^*$, если в растворе есть ионы F^- , образовавшиеся за счет разложения флюорита CaF_2 . Далее выделяют молибден в составе сульфида MoS_3 :

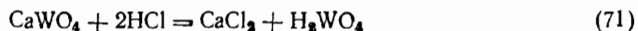
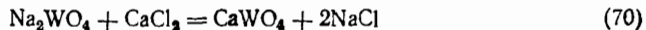


Процесс схематически протекает в две стадии**:



Раствор Na_2S добавляют в теоретическом количестве, рассчитывая его на основании анализа на MoO_4^{2-} и результатов осаждения в пробе. Необходимо, чтобы при возможно более полном осаждении молибдена не образовывались сульфосоль вольфрама, а затем трисульфид вольфрама WS_3 . Так как последний более растворим, чем MoS_3 , то осадок его выпадает после осаждения MoS_3 . При этом следует избегать избытка HCl . Трисульфид молибдена осаждается медленно при pH 2,5—3 после некоторого отстаивания. Вольфрам отчасти захватывается осадком MoS_3 . Для более полного разделения вольфрама и молибдена переосаждают MoS_3 . При pH 3—3,5 может образоваться метавольфрамат натрия, который при последующих операциях дает растворимые метавольфрамат кальция и метавольфрамовую кислоту (вместо нормальных CaWO_4 и H_2WO_4). После отделения MoS_3 необходимо разрушить в растворе метасоль, добавляя NaOH до pH 8—9.

Дальнейшую очистку соединений вольфрама производят путем выделения вольфрама из раствора в виде его малорастворимых соединений CaWO_4 или H_2WO_4 . В растворе остается большая часть растворимых примесей. Выделение вольфрама в виде вольфрамовой кислоты имеет то преимущество, что при этом не вводится никаких примесей, кроме аниона кислоты, который довольно легко отмывается горячей водой. Однако прямое осаждение вольфрамовой кислоты из щелочного раствора требует большого расхода кислоты на нейтрализацию избыточной щелочи и может вызвать значительные потери вольфрама в виде коллоидной и мелкодисперсной фракций осадка H_2WO_4 , гетерополивольфрамовой кислоты и ее солей. Затруднительна также отмывка H_2WO_4 от больших количеств солей натрия. Поэтому чаще первоначально осаждают вольфрамат кальция действием хлорида кальция. Затем полученный CaWO_4 разлагают соляной кислотой:



Вольфрамат кальция осаждают раствором теоретического количества хлорида кальция из нагретого раствора вольфрамата натрия,

* Осаждение NaMgF_3 (или $\text{NaF} \cdot \text{MgF}_2$) показано в работе [61].

** Осаждение MoS_3 протекает более сложно — через образование ряда сульфидных комплексов Mo (VI).

содержащего около 120 г/л WO_3 ($d=1,14-1,16$). Для получения хорошо отстаивающегося осадка осаждают в слабощелочной среде. Растворимость CaWO_4 очень мала (0,0032 г/л при 25°C) и уменьшается, с повышением температуры. Поэтому для полного осаждения вольфрама и возможно меньшего осаждения других нерастворимых кальциевых солей — CaSO_4 , CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaMoO_4 и др. — избыток осадителя должен быть минимальным. Отмывка горячей водой позволяет почти нацело удалить из осадка вольфрамата кальция примеси CaSO_4 и др.

Разложение вольфрамата кальция кислотой и получение вольфрамовой кислоты. Вольфрамат кальция, отделенный от маточного раствора и отмытый от натриевых солей, загружают в виде влажного осадка или пасты в горячую соляную кислоту (плотность 1,19). Для скорейшего разложения и получения вольфрамовой кислоты определенного гранулометрического состава осаждают при непрерывном помешивании. Это особенно важно в том случае, когда вольфрамовая кислота предназначена для производства металлического вольфрама и твердых сплавов. Разложение протекает по уравнению (71).

Чтобы полнее отделить примеси As, P, Mo и получить хорошо отстаивающиеся и отмывающиеся осадки, необходимо иметь конечную кислотность раствора 90—100 г HCl на литр. В отработанной соляной кислоте содержится немного взвеси H_2WO_4 (0,3—0,5 г WO_3 в литре). Промывают H_2WO_4 , декантируя, горячей водой. К последним промытым водам добавляют некоторое количество соляной кислоты. Чтобы предотвратить пептизацию осадка и восстановление H_2WO_4 , добавляют также NH_4NO_3 или HNO_3 .

Вольфрамат кальция осаждают, отмывают и фильтруют в стальных гуммированных, керамических или деревянных реакторах и фильтрах. Вольфрамовую кислоту осаждают в гуммированных или других кислотоупорных реакторах и фильтруют на соответствующих же фильтрах (прерывного или непрерывного действия). Применение последних для фильтрования H_2WO_4 встречает трудности, так как ее осадки мелки и плотны. На операциях разложения, фильтрования и отмывки H_2WO_4 возможны значительные потери вольфрама из-за неполноты отстаивания H_2WO_4 и проскока ее через фильтрующее полотно. Чистота H_2WO_4 , получаемой в производственных условиях из CaWO_4 , выше 98—99%.

В зависимости от назначения полученная вольфрамовая кислота может направляться на сушку и прокаливание до WO_3 или на дальнейшую очистку аммиачным методом. Сушат кислоту в камерных или трубчатых вращающихся электросушилках при 150—250°. В камеры сушилок загружают ее на фарфоровых или других кислотоупорных поддонах. Материал трубы вращающихся сушилок — нержавеющая сталь. Время сушки зависит от дисперсности осадка и типа сушилки. Вольфрамовую кислоту прокаливают при температуре ~800° в печах с электрическим или внешним газовым обогревом. Условия прокаливания должны обеспечивать равномерную температуру во внешних и внутренних слоях прокаливаемого материала с тем, чтобы не было

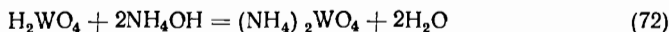
чрезмерного перегрева, с одной стороны, а с другой, чтобы вода удалялась полностью.

Прокаленный WO_3 имеет чистоту выше 98—99% и пригоден для получения из него металла менее ответственного назначения. Для более ответственного назначения, в частности для электро- и радиоламповой промышленности, требуется WO_3 или H_2WO_4 более высокой чистоты. Для получения таких продуктов вольфрамовую кислоту непосредственно после отмывки и фильтрования подвергают аммиачной очистке. Последняя производится так же, как и растворение вольфрамовой кислоты, получаемой кислотным разложением вольфрамовых концентратов: H_2WO_4 растворяют в растворе аммиака, кристаллизуют паравольфрамат аммония и т. д. (см. ниже). При получении вольфрамовых соединений высокой чистоты пользуются наиболее чистыми реагентами. Процессы ведут в меньших масштабах при меньших одновременных загрузках и применяют особо коррозионностойкую аппаратуру. В результате одно- или двукратной аммиачной очистки получают вольфрамовую кислоту и WO_3 чистотой до 99,95%. Степень очистки (в частности, от молибдена) в значительной мере зависит от качества исходных концентратов и полноты осаждения паравольфрамата. Примерные технические условия на вольфрамовый ангидрид (состав в %) [7]:

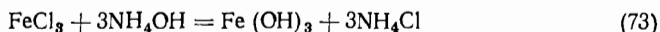
	Для твердых сплавов	Для металлического вольфрама
Трехокись вольфрама, не менее . . .	99,8	99,95
Примеси, не более:		
молибден	0,10	0,02
мышьяк	0,015	0,02
фосфор	0,025	0,01
сера	0,015	0,02
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,04	0,01
остаток от хлорирования	0,10—0,15	0,01
в том числе окись кальция	—	0,01
Потеря при прокаливании	0,5	0,05

Очистка вольфрамовой кислоты после кислотного разложения концентратов. Осадок, полученный после кислотного разложения вольфрамовых концентратов, содержит помимо H_2WO_4 неразложившиеся минералы вольфрама, кварц, некоторые алюмосиликаты и сульфиды (молибденит и др.), касситерит, H_2SiO_3 и т. д. Основную массу раствора, содержащего растворимые хлористые или азотнокислые соли, декантируют, осадок многократно отмывают горячей водой от остатка растворимых солей. При отмывке осадков от разложения вольфрамита не удается полностью отмыть Fe и Mn, так как их соли адсорбируются вольфрамовой кислотой. Последние промывки производят, добавляя HNO_3 , чтобы исключить восстановление вольфрама и переход его в раствор, а также чтобы предотвратить образование коллоидной формы вольфрамовой кислоты. Все же некоторое количество H_2WO_4 переходит в промывные воды за счет коллоидообразования и увлечения мелких фракций H_2WO_4 .

в сливы. Поэтому из промывных вод осаждают CaWO_4 известковым молоком. Осадок CaWO_4 («искусственный шеелит») обычно направляют на начальную стадию разложения кислотой. Осадок вольфрамовой кислоты, отмытый от растворимых соединений, обрабатывают избытком концентрированного раствора аммиака. При этом протекает реакция



Кварц, H_2SiO_3 , сульфиды и другие не взаимодействуют с NH_4OH и остаются без изменений в осадке. Некоторые растворимые в кислоте примеси дают осадок гидроокисей:

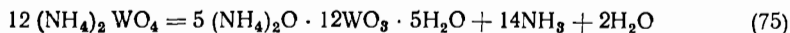


Часть этих же примесей может давать водорастворимые комплексные ионы с аммиаком типа $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Осадок отфильтровывают на нутч-филт্রে или фильтр-прессе. Отфильтрованный раствор либо очищают от Fe^{2+} , Mn^{2+} и других ионов, перешедших в раствор, либо направляют непосредственно на осаждение соединений вольфрама. От ионов тяжелых металлов очищают, осаждая сульфиды FeS и др. Осадок отфильтровывают. Из очищенного раствора осаждают паравольфрамат аммония $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для этого раствор либо нейтрализуют соляной кислотой, либо выпаривают. При нейтрализации протекает реакция (схематически)



Паравольфрамат выделяется в виде пластинок. При выпаривании частично удаляется аммиак и выпадает семи- или пятиводная соль* в виде игольчатых кристаллов:



При нейтрализации кислоту вливают медленно тонкой струей, перемешивая, до $\text{pH} \sim 7,3$, избегая местного переокисления и образования за счет этого метасолей и вольфрамовой кислоты. Нейтрализуют в гуммированной, эмалированной или фарфоровой аппаратуре. Выпаривают постепенно до 60% первоначального объема. Аппаратура—эмалированные или гуммированные выпарные котлы. В растворе остаются 10% W и основная масса примесей (Mo, щелочи и др.). В случае необходимости более глубокой очистки из полученных кристаллов соляной кислотой выделяют H_2WO_4 . Вольфрамовую кислоту промывают, и вновь повторяют аммиачную очистку. Таким путем можно получить вольфрамовые соединения чистотой до 99,95% и выше. Нейтрализацией получается более чистый паравольфрамат, чем упариванием.

Степень очистки вольфрама от молибдена аммиачным методом за счет большей растворимости парамолибдата аммония иллюстрирует рис. 64. На рисунке видно, что при упаривании раствора до 60% от

* В зависимости от длительности и температуры нагревания содержание воды может изменяться. Обычно выделяют пятиводную соль.

первоначального объема выпадает 35% всего находящегося в растворе вольфрама и лишь 5% молибдена. Полученные кристаллы паравольфрамата содержат в семь раз меньше молибдена, чем исходный аммиачный раствор. Содержание примесей в вольфрамовом ангидриде, полученном после прокаливания паравольфрамата аммония, приведено на стр. 264.

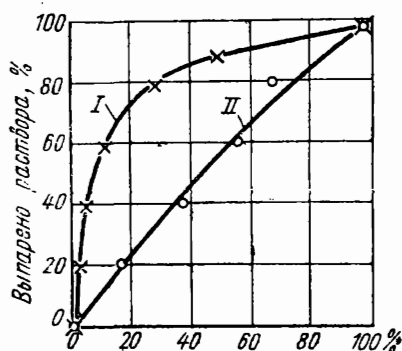


Рис. 64. Зависимость между содержанием молибдена в кристаллах и концентрацией упариваемого раствора:

I — процент от общего содержания молибдена в кристаллах паравольфрамата аммония; II — процент вольфрама, извлеченного в виде кристаллов паравольфрамата аммония

Экстракционные и ионообменные способы извлечения и очистки соединений вольфрама. Методы извлечения вольфрама из растворов и очистки вольфрамовых растворов экстракцией органическими растворителями и сорбцией на ионообменных смолах получают сейчас все большее распространение.

Экстракционные методы. Из щелочных растворов Na_2WO_4 вольфрам экстрагируют аминами или солями четвертичных аммониевых оснований (ЧАО). В США для этих целей применяют третичный амин—аламин 336 или основание—аликват 336 [151]. В табл. 48 показаны условия применения и результаты экстракции этими экстрагентами. При более высоком pH полная экстракция происходит более сильными основаниями—солями ЧАО: при pH 5,5—6,5 из раствора вольфраматов натрия экстрагируется соответственно 96,5—100% WO_3 . Экстрагент аламин 336 при pH не выше 1,5 показывает 100%-ную экстракцию WO_3 .

Экстракционные методы. Из щелочных растворов Na_2WO_4 вольфрам экстрагируют аминами или солями четвертичных аммониевых оснований (ЧАО). В США для этих целей применяют третичный амин—аламин 336 или основание—аликват 336 [151]. В табл. 48 показаны условия применения и результаты экстракции этими экстрагентами. При более высоком pH полная экстракция происходит более сильными основаниями—солями ЧАО: при pH 5,5—6,5 из раствора вольфраматов натрия экстрагируется соответственно 96,5—100% WO_3 . Экстрагент аламин 336 при pH не выше 1,5 показывает 100%-ную экстракцию WO_3 .

При более высоком pH полная экстракция происходит более сильными основаниями—солями ЧАО: при pH 5,5—6,5 из раствора вольфраматов натрия экстрагируется соответственно 96,5—100% WO_3 . Экстрагент аламин 336 при pH не выше 1,5 показывает 100%-ную экстракцию WO_3 .

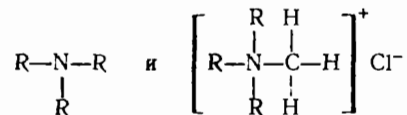
Таблица 48

Экстракция вольфрама аминами

Равновесный pH	Содержание WO_3 в органической фазе при экстракции, г/л		Степень экстракции WO_3 , %	
	аликват 336	аламин 336	аликват 336	аламин 336
1,5	16,0	16,0	100	100
2,5	16,0	9,8	100	61,25
5,5	16,0	3,6	100	22,5
6,5	16,0	1,4	96,5	8,75

Примечание. Состав водной фазы во всех случаях: WO_3 —16 г/л, Na_2SO_4 —20 г/л. Экстракция одностадийная. Отношение объема водной фазы к объему органической фазы равно 1. Состав экстрагентов (об. %): 1) аламин 336 (SO_4^{2-} -форма)—10, керосин—80, димиламинофосфат—10; 2) аликват 336 (SO_4^{2-} -форма)—10, остальные компоненты те же и в тех же количествах.

Структуры аламина 336 и аликвата 336 соответственно:



где R — смесь углеводородных радикалов C_8-C_{10} с преобладанием C_8 .

Чем ниже требуется pH для создания оптимальных условий экстракции, тем больше расход кислоты на нейтрализацию раствора вольфрамата натрия. При этом анион нормального вольфрамата полимеризуется. Например, при pH 4—6 существуют анионы $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ и $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$, при pH 2—4 — метаноны. Состав образующихся и экстрагируемых ионов зависит и от концентрации вольфрама в растворе. При более низкой концентрации степень полимеризации ниже. Так, когда при экстракции триоктиламином (см. гл. IV) в растворе содержится 2—5 г/л WO_3 , тогда в органическую фазу переходит неполимеризованный анион HWO_4^- [7]. Вольфрам из органической фазы реэкстрагируют при 50° смесью растворов NH_3 и NH_4Cl . Повышение температуры и разбавление раствора исключает получение осадка паравольфрамата аммония. Для последующей кристаллизации паравольфрамата необходимо упаривать реэкстракт.

При экстракции вольфрама аминами и ЧАО из вольфраматно-молибдатных растворов разделения вольфрама и молибдена не достигается, так как эти экстрагенты извлекают оба металла. Такое разделение достигается экстракцией молибдена фосфорорганическими соединениями — монооктилфосфорной и ди-2-этилгексилфосфорной (Д2ЭГФК) кислотами; вольфрам этими экстрагентами не извлекается. Но из смешанных растворов не происходит и полного извлечения молибдена. Это объясняется образованием двойных вольфрамо-молибденовых полианионов [32].

В лабораторной и заводской практике перед экстракцией вольфрама аламином 336 и аликватом 336 растворы очищают от молибдена осаждением MoS_3 и предварительно очищают их от Si, P, As. Для связывания остаточных количеств P и Si в очищенные растворы вводят ион F^- . Образующиеся соединения H_2SiF_6 и HPF_6 не экстрагируются [55]. Несмотря на указанные недостатки и трудности, экстракционное извлечение вольфрама все же значительно сокращает и удешевляет схему в целом, так как исключается ряд операций, упрощается оборудование, сокращаются расходы на реагенты, уменьшаются производственные площади. Схема процесса в целом показана на рис. 65 [55].

Аналогичная схема может быть применена и для переработки бедных вольфрамовых концентратов, после вскрытия их автоклавно-содовым методом. При автоклавной содовой переработке концентратов, содержащих 23% WO_3 и 0,05% Mo, после осаждения MoS_3 и гидrolитического осаждения H_2SiO_3 получается раствор, содержащий (в пересчете на окислы) 3—3,5% WO_3 и 0,003% SiO_2 . Из такого раствора вольфрам экстрагируется смесью аламина 336, трибутилфосфата и керосина в отношении 1 : 1,03 : 97 (по массе). Экстракция при температуре

F⁻. При этом после резэкстракции извлекается 99% W. Чистота паравольфрамата, получаемого при содово-автоклавной экстракционной переработке бедных концентратов, достигает 99,99%. Содержание WO₃ в паравольфрамате более 89%, а SiO₂ и молибдена — соответственно 0,001 и 0,0015% [55].

Экстракционным путем эффективно извлекается вольфрам из растворов после кислотной промывки шеелитовых промежуточных продуктов обогащения руд скарновых месторождений, а также из натрий-вольфраматных растворов, получаемых при автоклавно-содовом вскрытии тех же промежуточных продуктов, после очистки этих растворов от Si, F, P, Mo. При экстракции спиртовыми растворами аминов, содержащими 10 г/л HCl, получается органическая фаза, в которой 40 г/л WO₃. Резэкстракция раствором аммиака при 50—60° дает раствор с 80—85 г/л WO₃ и рафинат с 0,05—0,2 г/л WO₃. Извлечение в паравольфрамат 83% при чистоте более 99,9%. Чтобы при резэкстракции не получалось осадка паравольфрамата, процесс ведут при 50—60° [37].

При кислотном вскрытии вольфрамовых концентратов для отделения молибдена применяется экстракция трибутилфосфатом, или метил-изобутилкетонем, или ацетофеноном [7] из пульпы вольфрамовой кислоты. Подробнее об этом см. гл. IV. Наиболее короткий метод очистки раствора вольфрамата натрия и извлечения вольфрама из раствора — сорбция иона WO₄²⁻ на ионообменной смоле и дальнейшая десорбция раствором NH₃ и NH₄Cl. Чтобы при десорбции не кристаллизовался паравольфрамат аммония, процесс надо вести в разбавленном растворе или при повышенной температуре. В Англии и Канаде в качестве сорбента в колоннах применяют смолу на основе сополимеризованных стирола и дивинила — дауэкс 50×8 в NH₄⁺-форме [55]. На смоле задерживаются все главные примеси, в том числе натрий.

Описанный способ очистки и извлечения соединений вольфрама исключает операции осаждения искусственного шеелита CaWO₄ и его разложения соляной кислотой. Помимо сокращения числа операций, а значит, и уменьшения потерь, улучшаются условия труда и безопасности работы персонала.

Смола регенерируется 10%-ным раствором HCl или NH₄Cl. Извлечение вольфрама достигает 96%, а содержание примесей в товарном WO₃ не более 0,03%. Аппаратурно-технологическая схема всего процесса от концентрата до ангидрида представлена на рис. 66. Процесс непрерывный и полностью механизирован. Экономически целесообразный расход соляной кислоты не должен превышать 1—1,5 кг на 1 кг W.

Экстракционные и сорбционные процессы в технологии вольфрама могут осуществляться в экстракторах ящичного типа или колоннах полунепрерывным и непрерывным методами (см. гл. III и IV).

Получение металлического вольфрама. Металлический вольфрам получают в виде порошка, восстанавливая его окислы водородом ниже температуры плавления металла. В дальнейшем порошок в плотный

металл перерабатывают методом порошковой металлургии. В связи с высокой температурой плавления вольфрама порошковая технология была до сих пор практически единственной возможной для получения плотного пластичного металла, пригодного для выработки ленты, листов, тончайшей проволоки. Технологический цикл порошковой металлургии более длителен, чем цикл технологии плавки и литья. В

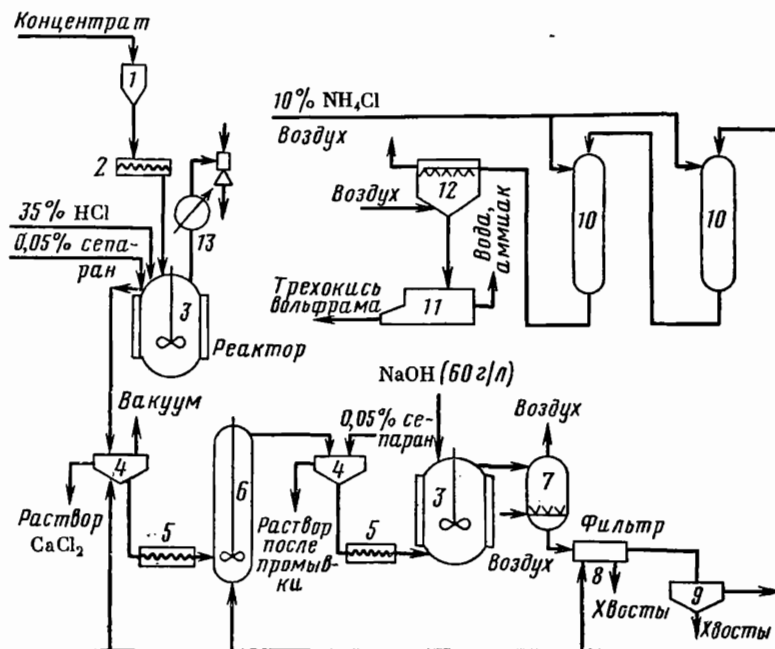


Рис. 66. Аппаратурно-технологическая схема переработки шеелитовых концентратов с использованием сорбции при переработке растворов вольфрамата натрия:

1 — бункер; 2 — питатель; 3 — реакторы; 4 — отстойники; 5 — шнеки; 6 — промывная колонна; 7 — бак-сборник; 8 — фильтр; 9 — осветлитель; 10 — теплообменные колонны; 11 — прокалочная печь; 12 — выпарной аппарат; 13 — обратный конденсатор

настоящее время плавка в дуговых печах в вакууме (см. гл. III и IV) испытывается в промышленности для получения пластичного вольфрама. Наиболее чистый порошок вольфрама получается только восстановлением окислов водородом. Такой вольфрам пригоден в производстве проволоки для электро- и радиоламп, прутков, ленты, листа, контактов и сплавов ответственного назначения. Для менее ответственных металлокерамических карбидных сплавов, литых карбидов и наплавочных сплавов может применяться вольфрамовый порошок, получаемый восстановлением углеродом (сажей и графитом).

Суммарная реакция восстановления $\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$ эндотермична. Процесс протекает с образованием трех промежуточных окислов — $\text{W}_{10}\text{O}_{29}$, W_4O_{11} , WO_2 :

$$10\text{WO}_3 + \text{H}_2 = 10\text{WO}_{2,9} + \text{H}_2\text{O} - 39,9 (\pm 1) \text{ ккал} \quad (76)$$

$$\frac{100}{18} \text{WO}_{2,9} + \text{H}_2 = \frac{100}{18} \text{WO}_{2,72} + \text{H}_2\text{O} - 18,2 (\pm 1) \text{ ккал} \quad (77)$$

$$\frac{100}{72} \text{WO}_{2,72} + \text{H}_2 = \frac{100}{72} \text{WO}_2 + \text{H}_2\text{O} - 5,2 (\pm 1) \text{ ккал} \quad (78)$$

$$\frac{1}{2} \text{WO}_2 + \text{H}_2 = \frac{1}{2} \text{W} + \text{H}_2\text{O} - 9,2 \text{ ккал} \quad (79)$$

Константы равновесия реакций, определяемые из отношения равновесных парциальных давлений водорода и паров воды $K_p = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$, описываются следующими уравнениями:

$$K_{p_1} = \frac{3266,9}{T} + 4,0667; \quad (80)$$

$$K_{p_2} = -\frac{4508}{T} + 5,1086; \quad (81)$$

$$K_{p_3} = -\frac{904}{T} + 0,9054; \quad (82)$$

$$K_{p_4} = \frac{2325}{T} + 1,650. \quad (83)$$

На рис. 67 показаны графически зависимости K_p от обратной величины абсолютной температуры. Все четыре прямые линии, выражающие эти зависимости для каждой из четырех реакций, разделяют области существования четырех окислов и металлического вольфрама в присутствии смеси водяного пара и водорода. При повышении температуры равновесие всех четырех реакций смещается в сторону восстановления. Для повышения скорости реакции при каждой данной температуре необходимо увеличивать подачу водорода, всегда поддерживая отношение $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ ниже равновесного. Найдя точки пересечения равновесных прямых, можно определить, при какой температуре и каком соотношении парциальных давлений водяных паров и водорода будет восстанавливаться данный окисел до металла, минуя промежуточные стадии. Так, прямое восстановление WO_3 до W может протекать при очень низкой температуре, но при очень большом парциальном давлении водорода, т. е. при большом избытке его сверх теоретического.

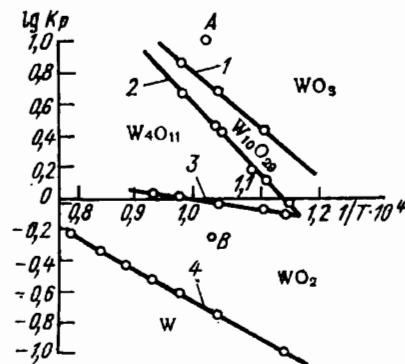


Рис. 67. Зависимость констант равновесия от температуры для реакций восстановления окислов вольфрама: 1 — $\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}_{10}\text{O}_{28}$; 2 — $\text{W}_{10}\text{O}_{28} \rightarrow \text{W}_4\text{O}_{11}$; 3 — $\text{W}_4\text{O}_{11} \rightarrow \text{WO}_2$; 4 — $\text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$

В производственных условиях выбирают режим восстановления вольфрамового ангидрида таким, чтобы процесс был достаточно производительным и чтобы качество получаемого продукта удовлетворяло требованиям производства. Качество вольфрамового порошка определяется в первую очередь степенью его восстановления, т. е. количеством остаточного кислорода, содержанием прочих примесей и пригодностью его для прессования в бруски (штабики), необходимые для спекания и сварки (см. ниже), а также и для последующих процессов механической обработки компактных (сваренных) штабиков. Обрабатываемость сваренного штабика в прутки и проволоку, прочность и долговечность работы проволоки определяются не только чистотой вольфрамового порошка, но и его гранулометрическим составом, влияющим на размеры и форму кристаллитов металла проволоки. Последние при данной технологии протяжки проволоки определяются размером зерен полуфабрикатов предыдущих операций, начиная с паравольфрамата аммония.

Устанавливая режим восстановления вольфрамового порошка, добиваются не только полноты восстановления металла, но и получения определенного набора размеров зерен. На гранулометрический состав и степень восстановления вольфрамового порошка влияют: температура восстановления, характер температурной кривой, время нахождения загрузки в печи при максимальной температуре и на промежуточных стадиях, или, иначе говоря, скорость продвижения загрузки через печь, скорость подачи водорода, высота слоя порошка в печи, влажность водорода, наличие примесей и специальных присадок. Более рационально восстанавливать металл в печи при непрерывном передвижении загрузки через нее. В этом случае легче регулировать все вышеуказанные параметры и достигается более высокий съем конечного продукта с единицы объема рабочего пространства печи.

Высокая средняя температура в печи, быстрое попадание загрузки высших окислов вольфрама в зону высокой температуры, большая длина высокотемпературной зоны, малая скорость и повышенная влажность подаваемого водорода, большая высота слоя окиси создают условия для образования крупнозернистого металлического порошка. Это связано с тем, что такие условия благоприятствуют попаданию в высокотемпературные зоны печи летучих окислов вольфрама, последующему восстановлению их в газовой фазе и осаждению восстановленного металла на мелких его зернах, ранее восстановившихся из более мелких зерен окислов. Те же условия благоприятствуют попаданию в высокотемпературные зоны мелких частиц окислов. Упругость пара над меньшими частицами больше, чем над крупными. Таким образом, укрупняются зерна низших окислов и растут зерна металла за счет восстановления паровой фазы. Изменяя указанные параметры, обеспечивают необходимые свойства порошка вольфрама.

В большинстве случаев WO_3 восстанавливают до W в две стадии. На первой стадии WO_3 восстанавливается в «бурую окись» WO_2 , на второй WO_2 (или смесь ее с WO_3) превращается в W . Такой процесс повышает производительность печи, так как объемная масса исходной WO_3 примерно в два раза меньше, чем у получающейся из него WO_2 ,

и во второй половине одностадийного процесса объем печного пространства используется непроизводительно. Кроме того, двухстадийное восстановление дает возможность дополнительно улучшить свойства вольфрамового порошка по форме и размерам зерен*.

В настоящее время для получения порошкообразного вольфрама применяют восстановление электролитическим водородом в электрических многотрубных печах или печах с вращающейся трубой (рис. 68) непрерывного действия. Перед пуском в печь водород осушают, пропуская через батарею сосудов с силикагелем или NaOH и P_2O_5 .

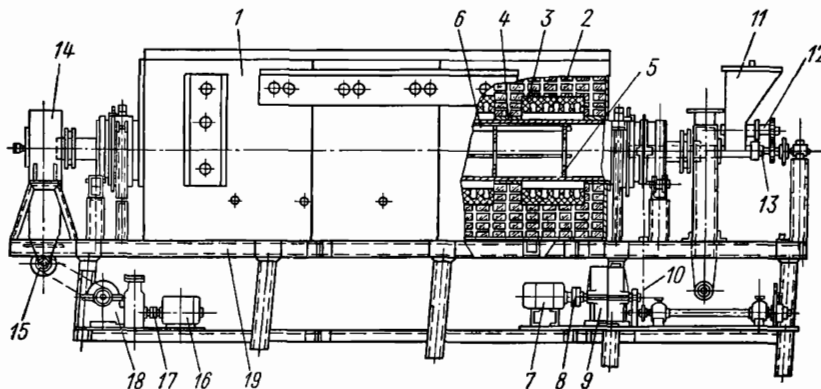


Рис. 68. Печь с вращающейся трубой:

1 — кожух печи; 2 — кладка; 3 — фасонная керамика; 4 — стальная труба; 5 — диафрагмы; 6 — продольные полосы; 7 — мотор; 8 — шкив; 9 — редуктор; 10 — цепь; 11 — загрузочный бункер; 12 — рыхлитель; 13 — шнековый питатель; 14 — разгрузочный бункер; 15 — разгрузочный; 16 — электромотор; 17 — соединительная муфта; 18 — редуктор; 19 — станина

Давление водорода в системе поддерживается немного выше атмосферного. Количество водорода, пропускаемого в печь, в 5—10 раз превышает стехиометрически необходимое, что создает условия для быстрого выноса паров H_2O , полного восстановления и получения необходимого гранулометрического состава порошка. Отработанный водород регенерируют, выпуская из печи в осушительную и очистную системы, где он отдает влагу и механические загрязнения. В очищенный газ добавляют некоторое количество водорода из сети, компримируют до необходимого давления и вновь подают в печь.

* Для этой же цели в вольфрамовый ангидрид, предназначенный для получения проволоки, применяющейся в электро- и радиолампах, вводят добавки химически стойких соединений (SiO_2 , Al_2O_3 , ThO_2 , KCl , $NaCl$) в количестве 0,2—0,3% от массы WO_3 . Щелочные соли частично участвуют в образовании (в процессе восстановления) так называемых вольфрамовых бронз — металлоподобных соединений, представляющих собой твердый раствор щелочных металлов в окислах вольфрама. Состав их непостоянен. Они образуются на границах вольфрамовых зерен; устойчивы до температур сварки и поэтому оказывают влияние на рост зерен вольфрама. Примерно такова же роль тугоплавких окислов Al_2O_3 , ThO_2 . Часть присадки удаляется в процессе восстановления вместе с некоторыми примесями, перешедшими в металл.

Многотрубная печь состоит из нагревательной камеры, на внутренней стенке огнеупорной кладки которой смонтированы нагревательные элементы из нихрома или ему подобного сплава. Кладка заключена в стальной кожух, устанавливаемый на стальном каркасе. Внутри камеры уложены 5—30 жаростойких труб диаметром 60—80 мм и длиной 5—10 м с водяным холодильником на разгрузочном конце каждой из них. Для непрерывного продвижения лодочек с окислом вольфрама имеется механизм, состоящий из штанги толкателя, каретки (в которой крепятся штанги) и привода каретки с мотором и редуктором. Скорость продвижения определяется длиной трубы и необходимым временем пребывания загрузки в печи. Водород подают в печь противотоком. Это важно не только потому, что создаются наиболее благоприятные условия для полного восстановления остаточных окислов, но и потому, что низшие окислы вольфрама химически прочнее, чем WO_3 .

Современные печи имеют 3—5 температурных зон. Их нагрев контролируется и регулируется автоматически действующими приборами. Мощность печей 25—100 кВА — в зависимости от числа и размеров труб. Печи питают переменным током 220—380 В. Производительность одной печи 250—1000 кг порошка в сутки.

Порошок металлического вольфрама контролируют по химическому составу, насыпной массе, гранулометрическому составу, величине свободной поверхности. Последние три характеристики связаны с набором зерен разных размеров порошка и их общей поверхностью. И то и другое важно для порошковой металлургии вольфрама и свойств конечного компактного металла.

Для получения компактного ковкого металла порошкообразный вольфрам прессуют на гидравлических прессах в разборных пресс-формах в бруски («штабики») под давлением 2—5 т/см². Последние спекают в среде водорода сначала в муфельных электропечах, затем в сварочных аппаратах (печах прямого нагрева), в которых нагревающий ток пропускают непосредственно через штабик вольфрама. Температура первого спекания 1300—1400°. Оно придает штабикам некоторую прочность, достаточную для того, чтобы их можно было установить в контактных щипцах сварочного аппарата. Первое спекание также создает полностью металлический контакт между зернами вольфрама, что необходимо для последующей «сварки»*. Второе спекание (сварка) производят при температуре, близкой к температуре плавления (порядка 3000°). Вольфрам в процессе сварки приобретает плотность 85—90% от теоретической. Окончательно пористость вольфрама устраняется только послековки и отжига, которым штабик подвергают после сварки.

Крупные слитки плотного литого вольфрама могут получаться переплавкой в дуговых вакуумных печах с расходуемым электродом и в электронно-лучевых печах.

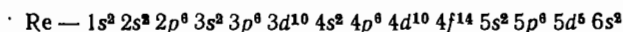
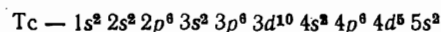
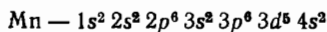
* Бруски вольфрама, спеченные только при 1300—1400°, могут также служить полуфабрикатом для получения плавленного вольфрама и литых сплавов на его основе или на основе черных и цветных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. P a s c a l. Nouveau traité de chimie minerale. V. 14. Paris, 1959.
2. H. R e m y. Lehrbuch der anorganischen Chemie. Bd. 2. Auflage 11. Leipzig, 1961.
3. Ф. Коттон. Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. Ч. 1, 2, 3. «Мир», 1969.
4. Я. И. Герасимов, Л. Н. Крестовников, А. С. Шахов. Химическая термодинамика в цветной металлургии. Ч. III. Металлургиздат, 1963.
5. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Т. I и II. Под общей редакцией К. А. Большакова. «Высшая школа», 1965 и 1969.
6. А. Н. Зеликман. Молибден. «Металлургия», 1970.
7. А. Н. Зеликман, Г. А. Меерсон. Металлургия редких металлов. «Металлургия», 1973.
8. И. П. Кисляков, О. И. Токунов, И. Н. Смирнова и др. Изв. АН СССР, НМ, 1, 7 (1965); 11, 8 (1966); V, 6 (1969); V, 11 (1969). Тр. 2. Совещания по физ. хим. распл. Киев, 1963.
9. И. П. Кисляков, С. И. Копейкин, А. Н. Зобнина. Изв. АН СССР, НМ, 2, 511 (1966); 12, 2199 (1966); Изв. вузов. Химия и химич. технология, № 7 (1973).
10. E. R. K r e i d e r. J. Am. Ceram. Soc., 55, N 10, 514 (1972).
11. Н. И. Шевченко. Автореферат канд. дисс. Химфак МГУ, 1973.
12. В. А. Батраков и др. Тр. Урал. Петрогр. совещания, 159 (1968).
13. В. М. Жуковский. Автореферат докт. дисс. УГУ, Свердловск, 1974.
14. В. Е. Плюшев, И. В. Шахно, М. В. Савельев и др. ЖНХ, XV, 3, 835—9 (1970); Изв. вузов. Химия и химич. технология, XV, 9 (1972); XIV, 1 (1971).
15. Е. С. Разгон, В. Е. Плюшев, В. Н. Амосов. ЖНХ, XIX, 2 (1974); XVII, 3 (1972); Изв. АН СССР, НМ, VIII, 9 (1972).
16. А. Н. Торопов, В. П. Барзаковский и др. Диаграммы состояния силикатных систем. «Наука», 1—3 (1971).
17. А. Н. Опаловский. Галогениды молибдена. «Наука», 1972.
18. Роберт В. Ролстен. Иодидные металлы и нодиды металлов. «Металлургия», 1968.
19. A. M ü l l e r, E. D i e m a n n a n d U. H e n d b o g n. Z. anorg. allg. chem., 371, 136, 295, 300 (1969).
20. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. Металлургиздат, 1962.
21. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурханов. Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов. «Наука», 1971.
22. С. А. Первушин. Основные резервы развития цветной металлургии. Металлургиздат, 1964.
23. Крат. сообщ. ЦИИНЦВЕТМЕТА, № 10, 5/III, 1973.
24. А. Н. Зеликман, Л. С. Никитина. «Цветная металлургия США». Изд. ЦИИНЦВЕТМЕТА, 1972.
25. С. И. Полькин. Обогащение руд и россыпей редких металлов. «Недра», 1967.
26. М. А. Фишман, Д. С. Соболев. Обогащение руд. «Недра», 1969.
27. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ. Стройиздат, 1965.
28. А. Н. Вольский, Е. М. Сергневская. Теория металлургических процессов. «Металлургия», 1968.
29. Н. И. Гельперин. Основы техники псевдоожижения. «Химия», 1967.
30. Д. А. Диомидовский. Металлургические печи. «Металлургия», 1970.
31. Г. И. Абашин, Г. М. Погосян. Технология вольфрама и молибдена. Металлургиздат, 1960.

32. К. Я. Шапиро, В. В. Кулакова и др. Цвет. металлы, № 3, № 8, 1969; ЖНХ, XIV, 4, 1091 (1969). См. позицию 37, с. 48 и 123.
33. О. В. Федулов, В. Д. Пономарев. Металлургия и обогащение. Сб. Тр. аспиранта Алма-Ата, 122—127 (1967).
34. Ж. Г. Гукасян, И. П. Кисляков, А. П. Меликсетян. Авт. свид. 364685, 6/VIII, 1970. Те же и К. И. Петров, Н. М. Синицин. Изв. вузов. Химия и химич. технология, XVI, 995 (1973).
35. И. Н. Масленицкий, В. В. Доливо-Добровольский и др. Автоклавные процессы в цветной металлургии. «Металлургия», 1969.
36. Р. Л. Веллер, Н. С. Грейвер. Основы металлургии. «Металлургия», IV, 1967.
37. Н. Н. Масленицкий, М. А. Петров, В. М. Попрукайло. Сб. Экстракция и сорбция в металлургии молибдена, вольфрама и рения. ЦНИИцветмет, 25, 1971.
38. И. К. Скобеев, А. С. Синакевич, Н. В. Бавдин. См. позицию 37, с. 42.
39. Б. И. Ласкорин и др. См. позицию 37, с. 100—105, 118—123. Цвет. металлургия, № 24, 27 (1971).
40. С. М. Карпачева, Л. П. Хорхорина. См. позицию 37, с. 194—200 и далее.
41. А. А. Палант, В. А. Резниченко. ЖПХ, 45, 7, 1631—32 (1972).
42. Н. А. Белозерский, О. Д. Кричевская. Сб. Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия. «Наука», 109, 196 (1967).
43. Ионно-обменные сорбенты в промышленности. Сб. АН СССР, 1963.
44. А. П. Надольский и др. Цвет. металлургия, 7, 33, (1972); 16, 33 (1972). Изв. вузов, ЦМ, 3, 64 (1968); 1, 32 (1968).
45. А. А. Елизаров, Л. И. Меклер. См. позицию 37, с. 10.
46. С. М. Шамсиев, М. М. Сенявин. Цвет. металлы, 10, 1963.
47. М. Я. Смелянский и др. Дуговые вакуумные печи и электронные правильные установки. Металлургиздат, 1962.
48. Г. Ф. Заборонок, Т. И. Зеленцов и др. Электронная плавка металлов. «Металлургия», 1970.
49. А. С. Палатники и др. Изв. АН СССР, НМ, 9, 5, 801—804 (1973).
50. O. Glemser, W. Holznagel, W. Holtje, E. Schwarzmatt, H. Ackermann. Z. Naturforsch., 20, 725 (1965); Z. anorg. allg. Chem., 325, 5—6, 281—286 (1963).
51. L. I. Chang Luke and oth. J. Am. Ceram. Soc. N 7, 357 (1971).
52. Л. И. Демьянец, В. В. Ильяхин, А. В. Чичагов, Н. В. Белов. Изв. АН СССР, НМ, III, 12, 2221 (1967).
53. Б. Г. Коршунов, В. В. Сафонов и др. Галогенидные системы. «Металлургия», 1969.
54. Eng. Min. J. v 173. 3, 106 (1972).
55. А. Н. Зеликман, Л. С. Никитина. Современное состояние и направление развития технологии переработки вольфрамовых концентратов. ЦНИИцветмет, 1972.
56. И. Я. Башилов. Введение в технологию редких элементов. ГХТИ, 1932.
57. Н. Н. Масленицкий, М. А. Петров, П. М. Перлов и др. Обогащение руд, № 4, 1957; № 33, 31 (1961); № 4, 24—28 (1960); № 2, 26 (1973). Применение автоклавных процессов в металлургии цветных и благородных металлов. Сб. ЦНИИцветмета, 1960.
58. В. А. Пенчалов. Ученые записки КБГУ, 37, 1967.
59. Н. Н. Хавский, А. А. Бершицкий и др. Сб. Применение ультразвука в металлургических процессах. МИСиС, 1972.
60. Л. И. Клячко, Л. Д. Коган. Цвет. металлы, 9, 75 (1961).
61. И. А. Харьковский, И. П. Кисляков. Химия и технология молибдена и вольфрама, 2. Нальчик, 1973.
62. G. A. Vesine, W. A. Gon. Continuous Process for Production of High-purity WO₃ from scheelite. Trans. Can. Soc. Min. Met., 760, 1966.
63. И. П. Кисляков. Медно-вольфрамовый сплав. Сб. Контактная сварка в СССР. ОНТИ, 249 (1935).

Из элементов VII группы периодической системы только рений (подгруппа марганца) редкий элемент. Средний член подгруппы — технеций — не имеет устойчивых изотопов, встречается в природе в крайне ничтожных количествах как один из продуктов спонтанного деления ядер урана-238. Их электронные формулы:



В свободном состоянии марганец и рений — тяжелые металлы с высокими температурами плавления и кипения. Степень их окисления в соединениях весьма разнообразна и равна у Mn от 2+ до 7+, у Re — от 1+ до 7+. Соединения рения высших степеней окисления более прочны по сравнению с таковыми марганца. В частности, они проявляют гораздо более слабые окислительные свойства. Соединения рения низших степеней окисления в отличие от соединений Mn(II) получаются с большим трудом, весьма неустойчивы и вследствие этого недостаточно изучены. В табл. 49 сопоставлены основные константы марганца, технеция и рения.

Д. И. Менделеев на основании периодического закона в 1870 г. предсказал существование наряду с другими неизвестными тогда элементами двух аналогов марганца — экамарганца (ат. в. 100) и димарганца (ат. в. 190). В отличие от экабора, экаалюминия и экасилиция Менделеев для этих элементов не привел подробной характеристики свойств. По-видимому, димарганец (элемент 75) впервые был выделен русским химиком С. Керном в 1877 г. из платиновой руды с острова Борнео и назван «дэвием». Однако эта работа не была доведена до конца и вскоре забыта [2].

Усиленные поиски элементов с порядковыми номерами 43 и 75 начались лишь в 20-х годах. В 1925 г. появилось сообщение немецких химиков В. Ноддака и И. Таке об их открытии рентгено-спектральным методом в уральской платиновой руде и колумбите. Почти одновременно, в том же 1925 г., появились сообщения И. Друце и Ф. Лоринга в Англии, Я. Гейровского и В. Долейжека в Чехословакии об открытии элемента 75 в марганцовых рудах [2].

Хотя сам факт наличия элемента 75 в уральских платиновых рудах и оспаривался впоследствии [6], за ним закрепилось предложенное

Некоторые свойства марганца, технеция и рения

Свойства	Марганец	Технеций	Рений
Плотность	7,46	11,50	21,04
Т. пл., °С	1244	2100	3180
Т. кип., °С	2119	3900	5640
Атомный радиус, Å	1,295	1,358	1,38
Ионный радиус, Å:			
Me ⁴⁺	0,52	0,56	0,72
Me ⁷⁺	0,46		0,58
Кристаллическая структура	Кубическая	Гексагональная плотноупа- кованная	Гексагональ- ная плотноу- пакованная
Параметры решетки, Å:			
a	8,894	2,735	2,760
c		4,388	2,458
Твердость по Бринеллю, кг/мм ²	210	—	250

Ноддаком и Таке название рения. Что же касается открытия элемента 43, то оно было ошибочным. Он был искусственно получен в 1937 г. Сегре и Перье путем бомбардировки молибдена дейтерием



и назван технецием [4].

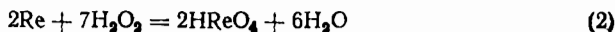
В 1926 г. было обнаружено повышенное содержание рения в молибдените, что позволило выделить его и подробно исследовать химические свойства. В 1930 г. был разработан способ промышленного получения рения из отходов переработки медно-молибденовых руд. В настоящее время он стал сравнительно доступным металлом.

Физические и химические свойства. Природный рений—смесь двух изотопов ¹⁸⁷Re(61,8%) и ¹⁸⁵Re(38,2%). Первый обладает слабой радиоактивностью; испуская электроны (период полураспада $4 \cdot 10^{14}$ лет), он превращается в ¹⁸⁷Os. Искусственным путем получены более 20 сравнительно короткоживущих радиоактивных изотопов рения. Получить металлический рений можно многими методами, например восстановлением окислов или сульфидов водородом, металлотермическим восстановлением двуокиси, электролизом солей [1].

Внешним видом рений походит на платину. Чистый металл пластичен при комнатной температуре, но при обработке твердость сильно возрастает из-за наклепа. Для восстановления пластичности его отжигают в водороде или инертном газе.

При нагревании на воздухе компактный рений начинает окисляться при ~600°. Порошкообразный металл устойчив на воздухе при обычной температуре. При нагревании легко загорается, образуя бледно-

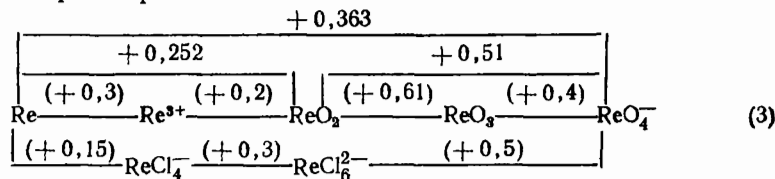
желтый ренийвый ангидрид [1, 3]. С водородом и азотом непосредственно не соединяется. Однако порошкообразный рений довольно сильно адсорбирует водород. С серой при обычной температуре, тем более при нагревании, соединяется, образуя дисульфид ReS_2 . При нагревании взаимодействует с хлором и фтором. Соляная и плавиковая кислоты на него не действуют. Серная кислота оказывает на него слабое действие даже при нагревании. Он легко растворяется в азотной кислоте. В конечном счете HNO_3 окисляет металл до рениевой кислоты HReO_4 . Перекись водорода (30%) растворяет порошкообразный рений:



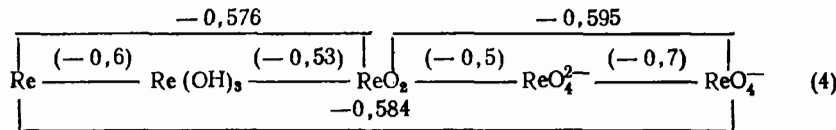
При сплавлении со щелочами, особенно в присутствии окислителей (даже атмосферного кислорода), тонкий порошок рения вступает в реакцию и дает соответствующие соли. Рений устойчив по отношению к расплавам легкоплавких металлов, таких как олово и цинк, а также к расплавам меди и серебра. Расплавленный алюминий разъедает рений, а расплавы железа и никеля легко растворяют его [1]. Обращает на себя внимание каталитическая активность рения в разного рода органических реакциях (7, стр. 12).

Соотношение степеней окисления рения видно на следующей схеме потенциалов [1]:

в кислых растворах —



в щелочных растворах —



Рений можно выделить электролизом из водных растворов его соединений.

Соединения с кислородом. Описаны окислы рения и их гидроокислы, в которых он проявляет валентность от 1+ до 7+ (а также некоторые промежуточные окислы). В технологических процессах приходится сталкиваться только с тремя окислами: Re_2O_7 , ReO_3 и ReO_2 [25].

Ренийвый ангидрид Re_2O_7 — твердое светло-желтое вещество; плотность 6,14 г/см³. Кристаллизуется в ромбической сингонии [8]. Может быть получен нагреванием порошка рения или его низших окислов в воздухе или кислороде. Практически лучше всего пользоваться температурой немного ниже красного каления, например 480° [26]. С металлом идет экзотермическая реакция



Температура плавления Re_2O_7 $301,5^\circ$, температура кипения $358,5^\circ$ [9]. В сухом кислороде или азоте возгоняется без разложения. В парах устойчив. Давление пара ренийевого ангидрида [10]:

$t, ^\circ\text{C}$		214	238	249	260	276	289	303	321	333	342	350	356
p , мм рт. ст.		1	5	10	20	50	100	200	300	400	500	600	700

Re_2O_7 сильно гигроскопичен и легко расплывается на воздухе. С водой хорошо соединяется, образуя рениевую кислоту. Растворим в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне. В диэтиловом эфире и тетра-хлориде углерода практически не растворяется.

CO и SO_2 восстанавливают Re_2O_7 до низших окислов. Водород восстанавливает его при 300° до ReO_2 , при 500° — до металла.

Рениевая кислота HReO_4 может быть получена, помимо упоминавшихся способов, действием окислителей на низшие окислы рения и его сульфиды. В качестве окислителя можно применять HNO_3 , H_2O_2 , хлорную воду и т. п., например:



При кипячении концентрированных растворов, особенно подкисленных другими кислотами, рениевая кислота частично улетучивается. Молекулы HReO_4 устойчивы в парах [11]. Однако в кристаллическом состоянии рениевую кислоту получить не удастся.

Из водных растворов после упаривания можно выделить (кристаллизацией над P_2O_5) гидрат $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$, отвечающий по составу пирониевой кислоте $\text{H}_4\text{Re}_2\text{O}_9$. Он образует светлые зеленовато-желтые моноклинные кристаллы плотностью $4,87 \text{ г/см}^3$, имеющие молекулярную структуру. Вода в нем связана координационно, что отличает этот гидрат от всех других известных до сих пор гидратированных окислов [12].

Рениевая кислота сильная. С такими металлами, как Zn , Fe , Mg , реагирует, выделяя водород. Заметно разъедает стекло и фарфор. В стеклянных сосудах со временем мутнеет из-за выпадения малорастворимой соли KReO_4 . В отличие от хлорной и марганцевой кислот почти не обладает окислительными свойствами. Один из немногих примеров ее окисляющего действия—выделение брома из бромистоводородной кислоты. Ион ReO_4^- бесцветен.

Трехокись ReO_3 , или ренистый ангидрид,— красное вещество с металлическим блеском. ReO_3 может быть получена при восстановлении рениевого ангидрида порошкообразным металлом в отсутствие воздуха при $200\text{—}250^\circ$. Таким путем трудно получить чистый продукт, поэтому предпочитают восстанавливать Re_2O_7 диоксаном — образуется комплексное соединение, которое при $125\text{—}145^\circ$ разлагается на ReO_3 и летучие продукты [13]. Предложено также получать ReO_3 окислением порошка рения в присутствии иода [14].

Трехокись образует кубические кристаллы плотностью $7,2 \text{ г/см}^3$. На воздухе устойчива, не гигроскопична. Выше $\sim 400^\circ$ окисляется до

Re_2O_7 . При нагревании в вакууме до 400° начинает диспропорционировать:



Давление пара над ReO_3 достигает атмосферного при 614° [15]. Водород восстанавливает ReO_3 при $\sim 300^\circ$ до ReO_2 .

В воде, серной, соляной и фосфорной кислотах трехокись не растворяется; медленно растворяется в горячих концентрированных растворах щелочи, образуя ренаты. В органических растворителях не растворима [16]. Азотная кислота, перекись водорода, бромная вода окисляют ReO_3 до HReO_4 [14].

Гидрат трехокиси — ренистая кислота H_2ReO_4 получается в виде черного аморфного порошка (пл. $3,9 \text{ г/см}^3$) при окислении порошка рения кислородом в присутствии паров воды [16]. При нагревании выше 100° начинает обезвоживаться. Водородом восстанавливается гораздо легче трехокиси — при $150\text{—}180^\circ$. Не растворима в воде, мало растворима в соляной, серной и фосфорной кислотах. Легко растворяется в горячих растворах щелочей, хорошо в азотной кислоте и перекиси водорода, окисляющих ее до рениевой кислоты. Мало растворима в спирте [16].

Пятиокись Re_2O_5 была получена электролитическим восстановлением рениевой кислоты в 12 М растворе серной кислоты в виде сине-черного осадка плотностью около 7 г/см^3 . Кристаллизуется в тетрагональной сингонии. Под действием воды разлагается на рениевую кислоту и гидрат двуокиси рения [17]. При нагревании выше 200° диспропорционирует:



Двуокись. Ромбическая модификация ReO_2 получается при термической диссоциации или восстановлении ReO_3 , а также нагреванием смеси Re_2O_7 с порошком рения при $600\text{—}650^\circ$. Термическим разложением перрената аммония в инертной атмосфере при 550° образуется моноклиновая модификация двуокиси, имеющая структуру типа MoO_2 :



При $600\text{—}675^\circ$ моноклиновая модификация двуокиси необратимо (с экзотермическим эффектом) превращается в ромбическую [18].

Двуокись рения бурая, почти черная, плотность $11,4 \text{ г/см}^3$. Почти нелетуча, но выше 1000° диспропорционирует с испарением рениевого ангидрида. Давление пара над ней достигает атмосферного при 1363° [15]. ReO_2 — амфотерный окисел со слабо выраженными как основными, так и кислотными свойствами. Не растворима в воде и разбавленных кислотах, но концентрированные галогеноводородные кислоты ее растворяют. При сплавлении со щелочами дает соли — рениты, отвечающие гипотетической кислоте H_2ReO_3 . Концентрированная HNO_3 и H_2O_2 окисляют ее до рениевой кислоты.

Гидрат двуокиси получается действием щелочей или аммиака на водные растворы хлороренидов, например K_2ReCl_6 , при $90\text{—}100^\circ$ в инертной атмосфере, а также гидролизом пента- или тетрахлорида рения.

Выпадающий при этом осадок, приближающийся по составу к $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, по-видимому, не является определенным соединением.

Полуторакись Re_2O_3 в безводном состоянии до сих пор не получена. Ее гидрат примерного состава $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ выделяется в виде черного осадка при действии аммиака или щелочи на растворы ReCl_3 в отсутствие кислорода или при восстановлении раствора перрената аммония боргидридом натрия [19]. Осадок растворим в концентрированной соляной кислоте. На воздухе этот гидрат легко окисляется до рениевой кислоты. При 500° в вакууме разлагается на ReO_2 , Re и H_2O [19]. Описаны также гидраты низших окислов $\text{ReO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Re}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (черные), полученные восстановлением рениевой кислоты в слабом солянокислом растворе в вакууме кадмием или, соответственно, цинком [1].

Соли рениевых кислот. Важнейшими и наиболее устойчивыми солями кислородных кислот рения являются соли рениевой кислоты — перренаты. Перренаты щелочных металлов, аммония, серебра, таллия кристаллизуются из растворов в безводном состоянии; перренаты щелочноземельных металлов, цинка, кадмия, свинца образуют кристаллогидраты с 2 или 4 молекулами воды, перренаты редкоземельных металлов — с 4, а также с 1 или 2 [20], перренат алюминия — с 1,3, 4 или 7 молекулами воды [21].

Перренаты Tl , Rb , Cs , K , Ag — малорастворимые вещества, перренаты NH_4^+ , Ba , Pb (II) обладают средней растворимостью, перренаты Mg , Ca , Cu , Zn , Cd и т. п. очень хорошо растворяются в воде. В составе перренатов калия и аммония рений выделяется из промышленных растворов.

Перренат калия KReO_4 — мелкие бесцветные гексагональные кристаллы. Плавится без разложения при 555° , при более высокой температуре улетучивается, частично диссоциируя. Температура кипения KReO_4 1370° [1]. Растворимость его в воде представлена на рис. 69. Растворимость соли в водном растворе рениевой кислоты выше, чем в воде, тогда как в присутствии H_2SO_4 она практически не меняется [22].

Перренат аммония NH_4ReO_4 получается при нейтрализации рениевой кислоты аммиаком. Сравнительно хорошо растворяется в воде (см. рис. 71). При кристаллизации из растворов образует с KReO_4 непрерывные твердые растворы [23]. При нагревании на воздухе разлагается, начиная с 200° [24], давая возгон, содержащий Re_2O_7 , и черный остаток ReO_2 . При разложении в инертной атмосфере образуется только двуокись по реакции (9). При восстановлении соли водородом получается металл.

Из солей рениевой кислоты с органическими основаниями отметим перренат нитрона $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{ReO}_4$, обладающий очень малой растворимостью в ацетатных растворах, особенно в присутствии избытка ацетата нитрона. Образование этой соли используется для количественного определения рения.

Кроме перренатов описанного состава (метаперренатов) существуют мезоперренаты типа $\text{Me}_3^{\text{I}}\text{ReO}_5$ и ортоперренаты типа $\text{Me}_5^{\text{I}}\text{ReO}_6$. Это

Свойства некоторых перренатов

Формула	Плотность, г/см ³	Растворимость в воде, %			Т. пл., °C
		0°	30°	50°	
LiReO ₄	4,61	74,5	80,3	80,3	426
NaReO ₄	5,24	51,0	59,6	63,8	414
KReO ₄	4,38	0,358	1,52	3,19	555
NH ₄ ReO ₄	3,55	2,69	8,48	14,45	Разл.
RbReO ₄	4,73	0,387	1,57	3,40	598
CsReO ₄	4,76	0,414	1,38	2,95	616
Cu(ReO ₄) ₂			67,7		Разл.
CuReO ₄	5,70				380
AgReO ₄	6,96	0,428	1,37	2,64	455
Mg(ReO ₄) ₂	5,01		73,9		930
Ca(ReO ₄) ₂	4,94		65,2		934
Sr(ReO ₄) ₂	4,95		52,4		884
Ba(ReO ₄) ₂	5,91		7,5		999
Zn(ReO ₄) ₂	5,46		75,8		701
Cd(ReO ₄) ₂	5,92		83,2		624
Hg(ReO ₄) ₂	6,95				431
Hg ₂ (ReO ₄) ₂	7,23				561
TlReO ₄	6,89	0,113	0,285	0,552	525
Y(ReO ₄) ₃	5,175		74,1		865
La(ReO ₄) ₃	5,299		67,8		990
Pb(ReO ₄) ₂	6,93	3,97	12,9	22,83	562
Mn(ReO ₄) ₂	5,12		77,3		861
Fe(ReO ₄) ₂			70,0		Разл.
Fe(ReO ₄) ₃			73,0		Разл.
Co(ReO ₄) ₂			74,9		816
Ni(ReO ₄) ₂			75,6		Разл.

желтые или красные соединения. Могут быть получены сухим путем (или в сильно щелочной среде); легко разлагаются водой.

Производные трехокиси рения — так называемые ренаты типа $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{ReO}_4$ — зеленые, являясь одними из продуктов сплавления порошка рения со щелочью. При растворении в воде диспропорционируют:



Кроме этого, описаны соли, отвечающие пятивалентному рению (гипоренаты) желтого цвета, и коричневые рениты $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{ReO}_3$ — производные Re (IV). Все они разлагаются водой. Синтезированы некоторые сложные соединения со смешанной валентностью рения, например соль $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$ с кластерным строением [29]. Синтезированы рениевые бронзы типа $\text{Me}_x^{\text{I}}\text{ReO}_3$ [30].

Халькогениды рения. Наиболее изучены сульфид рения (VII) Re_2S_7 и дисульфид ReS_2 .

Сульфид рения (VII). Сероводород количественно осаждает рений (VII) как из сильноокислых, так и из щелочных растворов. Из

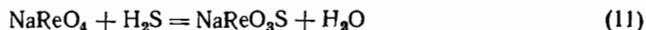
кислых растворов Re_2S_7 может быть осажден также тиосульфатом натрия (при кипячении). Обычно осаждают из 5%-ных сернокислых растворов. Полнота осаждения достигается только длительным пропусканием H_2S из-за образования в качестве промежуточного соединения тио-рениевой кислоты [1].

Re_2S_7 темно-бурый, почти черный. Его плотность 4,86. Кристаллизуется в тетрагональной сингонии [31]. Почти не растворим в воде, неокисляющих кислотах и щелочах. Азотной кислотой разлагается, образуя HReO_4 .

При нагревании в токе химически инертного газа (например, азота) при $\sim 350^\circ$ начинается термическая диссоциация, заканчивающаяся при $\sim 850^\circ$ образованием дисульфида ReS_2 ; в качестве промежуточных продуктов образуются ReS_3 и Re_2S_5 [31].

При нагревании на воздухе окисляется с воспламенением, образуя Re_2O_7 в виде белого дыма. В токе водорода Re_2S_7 уже при комнатной температуре постепенно превращается в черный трисульфид ReS_3 . Восстановление водородом при нагревании приводит (через промежуточные сульфиды) к получению ReS_2 , который в свою очередь (выше 660°) восстанавливается до металла [31].

Re_2S_7 почти не дает тиосоединений. В частности, слабо растворим в растворах сульфидов щелочных металлов [1]. При пропускании сероводорода через нейтральные растворы перренатов получают тиоперренаты, например:



что сопровождается пожелтением раствора. При стоянии раствора эти соединения разлагаются. Монотиоперренаты щелочных металлов и таллия были выделены и в кристаллическом состоянии [32].

Дисульфид ReS_2 начинает образовываться из элементов при комнатной температуре. Для количественного получения рекомендуется нагревание до $980\text{--}1000^\circ$. Получают его также нагреванием ReO_2 или ReO_3 с серой или в токе H_2S [33], сплавлением перрената калия с серой и содой [34] и другими реакциями.

Дисульфид черный, плотность $7,5 \text{ г/см}^3$, кристаллизуется в гексагональной сингонии [33] по типу дисульфида молибдена. Известна также другая модификация со структурой типа NbS_2 [34]. На воздухе при обычной температуре устойчив; при нагревании сгорает, образуя окислы рения и серы. При нагревании без доступа воздуха выше 1000° диссоциирует. Водородом восстанавливается (при $650\text{--}700^\circ$) до металла. Не растворяется сколько-нибудь заметно в растворах щелочей,

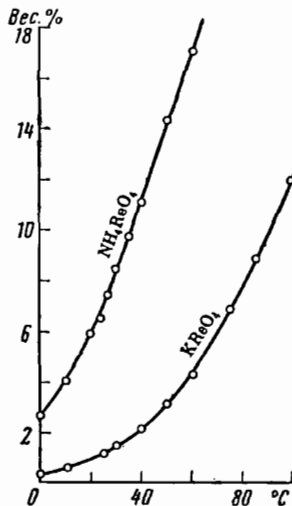


Рис. 69. Растворимость KReO_4 и NH_4ReO_4 в воде

сульфидов щелочных металлов, соляной и серной кислотах. Горячая HNO_3 даже разбавленная окисляет его до HReO_4 . Помимо описанных сульфидов известны также ReS и Re_2S_3 [35, 36].

Селениды. Селенид рения (VII) Re_2Se_7 получается при пропускании H_2Se через раствор KReO_4 . Диселенид ReSe_2 может быть получен термической диссоциацией Re_2Se_7 и действием H_2Se на рений или NH_4ReO_4 при нагревании. Оба селенида — черные, устойчивые на воздухе порошки, не разлагаемые водой [37]. Кроме них описаны ReSe и Re_3Se_2 , полученные восстановлением селеногалогенидов [38].

Теллуриды. Высший теллурид рения не получен. При взаимодействии рения с теллуром получается теллурид ReTe_2 , обладающий широкой областью однородности вплоть до $\text{ReTe}_{2,61}$ [39]. Из теллурида рения получен теллурид Re_3Te_2 [38]. Описан также Re_2Te .

Галогениды рения. Рений образует галогениды и оксигалогениды в различной степени окисления (табл. 51 и 52).

Таблица 51

Свойства галогенидов рения

Формула	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Плотность, г/см ³	Цвет
ReF_7	48,3	73,7	3,58	Бледно-желтый
ReF_6	18,7	33,7		Лимонно-желтый
ReF_5	48	221,3		Желто-зеленый
ReF_4	124,5	795	5,4	Синий
ReCl_6	29,5	Разл.	3,98	Темно-зеленый
ReCl_5	220	»		Коричнево-черный
ReCl_4	350 (инк.)	—		Черный или темно-красный
ReCl_3	660		4,81	Темно-красный
ReBr_5	(160)		5,47	Темно-красный
ReBr_4				Черный
ReBr_3				Черно-красный
ReBr_2			6,00	Черно-зеленый
ReI_4				Черный
ReI_3				Черно-фиолетовый
ReI_2				Темно-серый
ReI				Черный

Фториды. Под непосредственным действием фтора на металл при 400° получается смесь гептафторида ReF_7 и гексафторида рения ReF_6 . Высшие фториды — летучие, термически устойчивые, реакционноспособные вещества. Легко реагируют с оксидами. Например, с кварцем (при 300°) происходит реакция



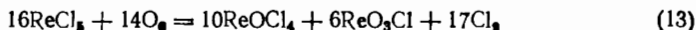
Под действием высших фторидов на PF_3 при комнатной температуре образуется пентафторид ReF_5 [40]. Тетрафторид ReF_4 может быть получен действием паров гексафторида на рений при 550° [41]. Синтезированы также нелетучие низшие фториды ReF_3 и ReF_2 [42]. Все фто-

Свойства оксигалогенидов рения

Формула	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотность, г/см ³	Цвет
ReOF ₅	40,8	73,0	4,2	Кремовый
ReO ₂ F ₃	95	185,4		Бледно-желтый
ReO ₃ F	147	164		Желтый
ReOF ₄	108	171,7	5,28	Синий
ReO ₂ F ₂	156			Бесцветный
ReOF ₃		Нелетуч		Черный
ReO ₃ Cl	4,5	132		Бесцветный
ReOCl ₄			5,04	Красный
Re ₂ O ₄ Cl ₅	38			
ReOCl ₄	29	228		Зеленовато-коричневый
ReOCl ₃	78	Разл.		Розовый
ReO ₂ Cl ₃	45			Темно-коричневый
ReO ₃ Br	39,8	155,3		Бесцветный
ReOBr ₄				Синий

риды, особенно высшие, энергично гидролизуются водой, с кислородом воздуха образуют оксифториды. Известен ряд оксифторидов (см. табл. 46), отвечающих валентностям рения от 7 до 5. Все они, кроме ReOF₃, дымят во влажном воздухе и легко гидролизуются водой, образуя смесь рениевой и плавиковой кислот. Чрезвычайно гигроскопичный ReOF₃ образует синий водный раствор с комплексными оксафторо-нионами [3, 4].

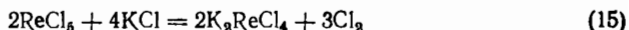
Х л о р и д ы. Под действием избытка хлора (500—600°) на металлический рений образуется в основном пентахлорид ReCl₅. Хлорид рения (VI) ReCl₆ может быть получен взаимодействием ReF₆ с PCl₃ [43]. При нагревании выше температуры плавления он диссоциирует до ReCl₅. И ReCl₆ и ReCl₅ дымят во влажном воздухе, выделяя Cl₂ и HCl. При нагревании в кислороде превращаются в оксихлориды:



При гидролизе диспропорционируют — выпадает осадок гидратированной двуокиси рения:



При сплавлении пентахлорида с хлористым калием происходит диссоциация:



Тетрахлорид рения ReCl₄ известен в нескольких модификациях. Коричневые кристаллы α-формы получают при нагревании гидратированной двуокиси рения с хлористым тиоилом или четыреххлористым углеродом. Черные моноклинные кристаллы β-формы (см. табл. 45) получают термическим разложением ReCl₅ или нагреванием (~300°) смеси ReCl₅ и ReCl₃ в запаянной ампуле. Структура α-формы построена из октаэдров ReCl₆, связанных по ребрам в бесконечные цепи.

В структуре β -формы имеются цепи из двухъядерных (со связью Re—Re) звеньев Re_2Cl_9 , сочлененных вершинами друг с другом [45]. Получена также γ -форма в виде коричневых моноклинных кристаллов с меньшей плотностью в сравнении с α - и β -формами ($3,99 \text{ г/см}^3$) [46].

Все формы ReCl_4 — гигроскопичные, разлагающиеся на воздухе вещества. Он растворяется в концентрированной соляной кислоте — получается красно-коричневый (α -форма) или фиолетовый (β -форма) раствор. Не растворим в бензоле и четыреххлористом углероде.

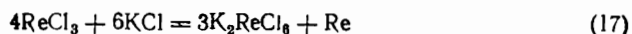
Трихлорид рения ReCl_3 получается непосредственным хлорированием рения, термической диссоциацией ReCl_5 в азоте (выше 180°) или восстановлением его водородом. Очищают ReCl_3 возгонкой в вакууме при $500\text{—}550^\circ$.

Трихлорид — темно-красное или фиолетовое вещество, кристаллизующееся в гексагональной сингонии. Структура его построена из кластерных утроенных молекул (Re_3Cl_9) со связями Re—Re, имеющих вид равностороннего треугольника. Темно-зеленые пары его также содержат утроенные молекулы и из-за диспропорционирования — молекулы ReCl_5 [47]. На воздухе трихлорид притягивает влагу и постепенно переходит в дигидрат $\text{ReCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В воде растворяется, образуя темно-фиолетовый раствор, постепенно мутнеющий вследствие гидролиза. Растворяется в соляной кислоте, ацетоне, эфире и некоторых других органических растворителях.

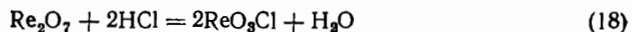
Водород при $250\text{—}300^\circ$ восстанавливает ReCl_3 до металла. При нагревании ReCl_3 на воздухе или в кислороде образуются оксихлориды:



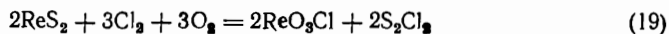
При сплавлении с KCl диспропорционирует [48]:



Оксихлориды (рис. 70). Триоксихлорид рения ReO_3Cl можно получить, например, действием хлористого водорода на рениевый ангидрид при 75° [50]:



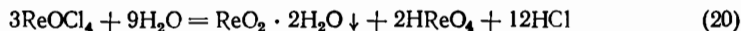
Получают его также действием на ReO_2 или ReS_2 смесью хлора и кислорода ($\sim 450^\circ$):



Это очень реакционноспособное вещество. Дымит во влажном воздухе. Гидролизуется, образуя HReO_4 . Реагирует со многими металлами, в том числе с серебром и ртутью, со многими органическими соединениями. Под действием солнечных лучей приобретает вследствие разложения красно-фиолетовую окраску (в темноте окраска постепенно исчезает).

Окситетрахлорид рения ReOCl_4 получается в смеси с триоксихлоридом при хлорировании двуокиси рения. В чистом виде он может быть получен действием сухого кислорода на ReCl_5 . При кипении

частично разлагается. Гидролизуется — выпадает осадок:



В холодной концентрированной соляной кислоте растворяется, образуя бурый комплекс H_2ReOCl_6 . Растворяется в эфире, бензоле, хлороформе и других органических растворителях. При его фотохимическом разложении был получен окситрихлорид ReOCl_3 .

Бромиды и иодиды. Бромиды и оксидбромиды рения, отличаются от аналогичных хлористых соединений более легкой гидролизующестью.

Тетраиодид рения ReI_4 получается действием холодной иодистоводородной кислоты на рениевую кислоту с последующим выпариванием. Он очень гигроскопичен и хорошо растворим в воде, ацетоне и диэтиловом эфире. При нагревании диссоциирует без плавления.

Трииодид рения ReI_3 получа-

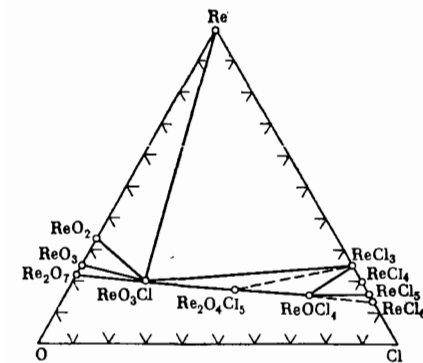
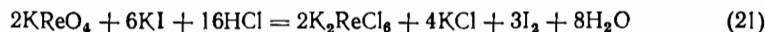


Рис. 70. Триангуляция системы Re — Cl — O [44]

ется добавлением метилового спирта к смеси рениевой и иодистоводородной кислот [52], а также термической диссоциацией тетраиодида. Образует утроенные молекулы кластерного типа. Плохо растворим в воде и разбавленных кислотах и почти нерастворим в спирте, ацетоне и диэтиловом эфире. При нагревании диссоциирует, образуя сначала (при 170°) диинид, затем (при 380°) моноиодид [52].

Комплексные галогениды. Комплексные фториды рения $\text{Me}_2^1\text{ReF}_8$ и Me^1ReF_7 получают, действуя гексафторидом рения на фториды щелочных металлов. Они разлагаются на воздухе и гидролизуются [53]. Гидролизуются также гексафтороренаты (V) типа Me^1ReF_6 , получающиеся при взаимодействии ReF_6 с иодидами щелочных металлов в жидкой двуокиси серы [3].

Характерны комплексные галогениды рения (IV) [3, 4]. Их получают, восстанавливая перренаты в кислых растворах иодидами щелочных металлов, гипохлоритной кислотой и т. п.:



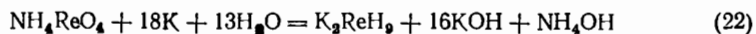
Гексахлороренит калия K_2ReCl_6 кристаллизуется, подобно гексахлороплатинату, в виде зеленовато-желтых октаэдрических кристаллов. Он устойчив в солянокислых растворах. При растворении в воде частично гидролизуется до $\text{K}_2[\text{Re}(\text{OH})\text{Cl}_5]$. Как термическая устойчивость, так и устойчивость к гидролизу при переходе от фторидных комплексов к иодидным уменьшается. Например, хлороренит калия можно перегнать при 1100° без разложения, тогда как иодоренит начинает разлагаться при 300° . Гексахлороренит цезия малорастворим.

Рений (III) дает комплексные хлориды и бромиды нескольких типов. Из солянокислых растворов трихлорида рения могут быть осаждены красные соли щелочных металлов типа $\text{Me}_3^{\text{I}}\text{Re}_3\text{Cl}_{12}$, содержащие кластерный анион, основу которого составляет тримерная молекула ReCl_3 . Подобные комплексные соли образует и трибромид. Из спиртовых растворов могут быть получены соединения $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Re}_3\text{X}_{11}$ и $\text{Me}^{\text{I}}\text{Re}_3\text{X}_{10}$, также содержащие кластерный анион на основе молекулы ReX_3 . Все эти комплексы, особенно в кислых растворах, устойчивы против окисления. При нагревании разлагаются.

Другой тип комплексов — голубые или зеленые соли $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Re}_2\text{X}_8$ получают действием гипохлоритовой кислоты на растворы перренатов в присутствии соляной или бромистоводородной кислоты, а также действием водорода под давлением на растворы перренатов или гексагалогеноренатов (IV) в присутствии концентрированных галогеноводородных кислот [4]. В структуре этих солей есть анион со связью $\text{Re}=\text{Re}$, имеющий форму тетрагональной призмы. Из водных растворов они кристаллизуются в виде гидратов, например $\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эти соединения окисляются легче предыдущих.

Известен ряд комплексных оксигалогенидов рения. Так, при реакции (21) синтеза гексахлороренидов могут быть выделены соли с анионами $[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ и $[\text{Re}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{2-}$. Комплексные хлориды и бромиды рения (V) известны только в составе окисолей $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ и $[\text{ReOBr}_5]^{2-}$ [54, 55]. Из раствора окситетрахлорида рения в концентрированной соляной кислоте под действием CsCl осаждается [56] комплекс рения (VI) $\text{Cs}[\text{ReOCl}_5]$. Из концентрированного раствора рениевой и соляной кислот может быть выделен комплекс рения (VII) $\text{Cs}_2[\text{ReO}_3\text{Cl}_3]$ [57].

Соединения рения с прочими неметаллами. Гидриды рения не получены, но известны стабильные, хорошо растворимые в воде ренио-гидриды щелочных и щелочноземельных металлов, например K_2ReH_9 , выпадающий в виде светло-коричневого осадка при восстановлении калием раствора перрената аммония в этилендиаминах [58]:



Нитриды рения, состав которых, по видимому, выражается формулами Re_3N и Re_2N , получают действием аммиака на перренат аммония при $\sim 300^\circ$ или (Re_3N) термическим разложением гексафторперрената аммония при 500° . Это темно-серые порошки, не взаимодействующие с водой, но медленно окисляющиеся во влажном воздухе. Легко растворяются в азотной кислоте. При нагревании в вакууме разлагаются, начиная с 280° [59].

С фосфором и мышьяком рений взаимодействует при нагревании. С фосфором образуется целая серия соединений от Re_2P до ReP_3 , с мышьяком — только одно соединение Re_3As_7 . При сплавлении с кремнием рений образует силициды Re_5Si_3 , ReSi и ReSi_2 . С бором он образует ряд соединений состава от Re_3B до ReB_3 [64].

С углеродом при высокой температуре образует твердый раствор (до 11 ат. % C).

Карбид рения Re_2C , аналогичный по структуре гексагональному карбиду молибдена Mo_2C , получается термическим разложением паров карбонила рения $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ на графитовой подложке при $500\text{--}1000^\circ$ [60].

Карбонил рения получается действием CO на окисные соединения или сульфиды рения под давлением выше 200 атм. Это бесцветное кристаллическое вещество, без запаха. Менее летуч в сравнении с карбонилем вольфрама, но легко сублимируется в токе CO уже при 140° . В запаянной трубке плавится при 181° , а выше 200° диссоциирует. Под действием солнечного света разлагается. Не растворяется в воде и мало растворяется в органических растворителях [61]. Под действием галогенов переходит в карбонил-галогениды состава $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ [62].

При термическом разложении карбонилгалогенидов в инертных высококипящих растворителях образуются димерные тетракарбонилгалогениды $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{X}]_2$, из которых могут быть получены различные ренийкарбонильные комплексы, например $\text{Cs}[\text{Re}(\text{CO})_4\text{X}_2]$, $\text{Cs}_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}_3]$ [63].

Синтезированы карбонилгидриды рения — мономерный $\text{HRe}(\text{CO})_5$ и ряд полиядерных соединений, например $\text{HRe}_3(\text{CO})_{14}$, $\text{H}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{12}$.

Комплексные соединения. Рений, подобно платиновым металлам, проявляет большую склонность к комплексообразованию. В то же время рениевая кислота и перренаты, подобно перхлоратам, почти не дают комплексных соединений. Их пример — комплекс $\text{H}[\text{ReO}_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выделяющийся в осадок из концентрированных серноокислых растворов [65]. С другой стороны, сам перренат-ион может выступать в качестве лиганда в комплексных соединениях [66]. Из прочих комплексов рения (VII) наибольший интерес представляют рениогидриды, где его координационное число равно 9. Для рения (VI) комплексообразование малохарактерно. Оно проявляется почти исключительно в образовании комплексных фторидов и оксифторидов.

Основная масса комплексов образована рением (V), (IV), (III) и более низкой валентности. О галогенидных комплексах рения уже говорилось. Отметим очень важную реакцию — образование оранжево-красного комплекса при восстановлении перренатов в присутствии роданид-иона [67:]



Этот комплекс экстрагируется эфиром, метилизобутилкетон (гексоном) и другими органическими растворителями, что используется в аналитической химии рения [68].

Цианид калия при добавлении к раствору хлорорената калия (в присутствии воздуха) образует желтое соединение $\text{K}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$. При взаимодействии с иодоренатом калия в горячем спиртовом растворе цианид калия образует устойчивое в водном растворе коричневое соединение $\text{K}_3[\text{Re}(\text{CN})_8]$. Его окисление кислородом воздуха в кислой среде приводит к образованию пурпурного соединения $\text{K}_2\text{Re}(\text{CN})_8$, восстановление боргидридом калия — к получению зеленого $\text{K}_3\text{Re}(\text{CN})_8$. Восстановлением с помощью амальгамы калия был получен красный

цианидный комплекс $K_5Re(CN)_6$, мало растворимый в воде. Ион $[Re(CN)_6]^{5-}$ образует осадки со многими тяжелыми металлами. Дальнейшее восстановление приводит к получению желтого нерастворимого комплекса $K_6Re(CN)_6$, в котором валентность рения равна нулю [3].

Аммиачные комплексы для рения нехарактерны. Этилендиамин (Еп) при действии на растворы хлорорената калия внедряется во внутреннюю сферу комплекса с одновременным окислением, образуя желтое соединение $[ReO_2Eп_2]Cl$, хорошо растворимое в воде. Под действием кислоты этот комплекс обратимо превращается сначала в красный $[ReO(OH)Eп_2]Cl_2$, затем в синий $[Re(OH)_2Eп_2]Cl_3$. Подобные же комплексы Re(V) образует и с пиридином. Комплексные соединения, содержащие пиридин (Пу) и другие амины во внутренней сфере, были получены и в другой валентности рения, например $[ReПу_2Cl_4]$, $[ReПу_4Cl_2]$.

При взаимодействии галогенидов рения с органическими аминами, а также замещенными фосфинами и арсинами было синтезировано большое число соединений, часть которых является двудерными, содержащими рений разной валентности.

Известны нитратные комплексы, например $Cs_3[Re_3Cl_9(NO_3)_3]$, нитрозильные, например $Cs_2[ReCl_5NO]$, комплексы, где в качестве лиганда выступает азот, и т. п. При восстановлении перренатов в присутствии тиомочевины и других серусодержащих соединений образуются окрашенные комплексы [69].

При длительном взаимодействии $ReCl_3$ с карбоновыми кислотами в отсутствие воздуха образуются оранжевые карбоксилаты состава $[ReCl(CO_2R)_2]_2$. В присутствии воздуха образуются оксо-комплексы $[ReOCl(CO_2R)_2]_2$ и $[ReO_2(CO_2R)_2]$. Рений образует комплексные соединения с щавелевой, галловой, лимонной, винной и другими органическими кислотами, трилоном Б, ацетилацетоном и прочими органическими реагентами. Более детальные сведения о комплексных соединениях рения можно найти в [3, 4, 70].

Органические соединения. Органических соединений рения известно пока сравнительно немного. В качестве примеров можно назвать следующие. Т р и м е т и л р е н и й $Re(CH_3)_3$ получается в виде почти бесцветного летучего масла, кипящего около 60° , взаимодействием эфирного раствора $ReCl_3$ с иодидом метилмагния. Т р и э т и л а т р е н и я $Re(OC_2H_5)_3$ — бурое твердое вещество, получаемое реакцией между $ReCl_3$ и C_2H_5ONa .

Ц и к л о п е н т а д и е н и л г и д р и д р е н и я $Re(C_5H_5)_2H$ получается взаимодействием пентахлорида рения с Na-циклопентадиеном в тетрагидрофуране. Это лимонно-желтое кристаллическое вещество, плавящееся при 162° и устойчивое до $\sim 250^\circ$. Растворим в бензоле, эфире. Разлагается от CCl_4 . Не взаимодействует с водой и с растворами щелочей, но растворяется в соляной кислоте, образуя $[C_5H_5ReH_2]Cl$. Медленно окисляется кислородом воздуха.

Взаимодействие с металлами. Непрерывные твердые растворы образуются только в системах рения с технецием и с металлами VIII группы (кобальтом, рутением и осмием). Большую взаимную растворимость (без образования каких-либо соединений) рений обнаруживает и в спла-

вах с никелем, палладием, иридием и платиной. С медью, серебром, золотом, цинком и оловом не смешивается ни в жидком, ни в твердом состоянии. С редкоземельными металлами образует по одному инконгруэнтно плавящемуся соединению LnRe_2 . Наиболее характерны для рения системы с ограниченной растворимостью компонентов и образованием одного или более интерметаллических соединений.

Можно было бы ожидать, что рений, обладающий гексагональной структурой, будет лучше растворяться в гексагональных модификациях металлов IV группы. В действительности растворимость рения в гексагональных α -модификациях титана, циркония и гафния мала (0,5—4%), тогда как в их кубических высокотемпературных модификациях, а также в кристаллизующихся в объемно-центрированной кубической решетке металлах V и VI групп рений растворим очень хорошо (до 50—65%).

Образуемые рением интерметаллические соединения в большинстве своем бертоллиды. Все они плавятся инконгруэнтно или разлагаются в твердом состоянии.

ТЕХНОЛОГИЯ РЕНИЯ

Важнейшие области применения. Наиболее современная область применения рения — изготовление катализаторов. Использование рениевых катализаторов при получении бензина позволяет увеличить производительность установок без их реконструкции и повысить октановое число бензина. Рениевые катализаторы могут использоваться в процессах алкилирования и деалкилирования, гидрогенизации и дегидрогенизации, дегидрохлорирования, изомеризации, окисления и т. п. [71]. В качестве катализаторов применяют металлический рений, его окислы, сульфиды, селениды и т. п. Наибольший эффект дает использование рения в качестве промотора уже известных промышленных катализаторов — платиновых, никелевых, палладиевых и т. д. [72].

Другая важнейшая область применения рения — жаропрочные сплавы. Хотя рений и уступает несколько по температуре плавления вольфраму, у него более высокая температура рекристаллизации (1500° против 1100° у вольфрама). Он превосходит вольфрам и прочие тугоплавкие металлы механическими свойствами при высокой температуре [11]. Считается, что наиболее высокие механические качества при температуре порядка 2000 — 3000° могут быть получены только у сплавов рения [64]. Из сплавов рения с молибденом, вольфрамом и другими металлами изготавливаются ответственные детали ракетной техники и сверхзвуковой авиации. Рений используется как легирующая присадка к жаропрочным сплавам на основе Ni, Cr, Mo и Ti.

Рений устойчив против действия расплавленных висмута и свинца при высокой температуре, что делает его перспективным материалом для атомных реакторов. Добавка рения к платиновым металлам увеличивает их износостойчивость. Из таких сплавов делают, например, наконечники перьев автоматических ручек и фильтры для искусственного волокна. Из сплавов с добавкой рения изготавливают пружины и другие детали точных приборов. Химическая стойкость рения делает

его ценным материалом для покрытий, предохраняющих металлы от действия кислот, щелочей, морской воды, сернистых соединений.

Малая скорость испарения, высокое удельное электросопротивление, высокая термоэлектронная эмиссия делают рений ценным материалом для электронной промышленности. Из рения можно изготавливать нити накала, катоды и другие детали для радиоламп и электровакуумных приборов. Для этих же целей могут применяться вольфрам и молибден, покрытые слоем рения. Рениевые и покрытые рением детали в несколько раз устойчивее обычных. Рений хорош в электрических контактах. Контакты из рения и его сплавов служат в несколько раз дольше, чем контакты из других материалов [73].

Представляет интерес применение рения для термоэлементов. Термопары с участием рения имеют в 3—4 раза большую электродвижущую силу по сравнению с обычными платино-платино-родиевыми и работают при температуре до $\sim 1900^\circ$. Термопарой из сплавов рений-вольфрам можно измерять температуру почти до 3000° [73].

В 1973 г. мировое производство рения в капиталистических странах оценивалось в 4,5 т [74], но в недалеком будущем можно ожидать, что его производство достигнет десяти тонн в год. Из капиталистических стран основные производители рения — США и ФРГ. Кроме того, рений производится в Бельгии, Англии, Франции и Швеции [71]. В социалистических странах Re производится в СССР и ГДР.

Малый масштаб производства и крайняя степень рассеяния в природе обуславливают высокую цену рения. Ряд лет он стоил примерно столько же, сколько золото (выше 1000 долларов за килограмм). В 1970—1971 гг. в связи с увеличением спроса его цена почти достигла уровня цен на платину (3000—3900 долл/кг). В 1973 г. порошкообразный рений стоил 2100—2300 долл/кг [74].

Типы месторождений ренийсодержащих руд. Среднее содержание рения в земной коре оценивается в $7 \cdot 10^{-8}\%$. В 1960 г. в медно-свинцовых рудах Джезказганского месторождения был обнаружен в виде субмикроскопических выделений собственный рениевый минерал, названный джезказганитом. Состав его, по-видимому, отвечает формуле $\text{Cu}(\text{Re}, \text{Mo})\text{S}_4$ [77]. До этого открытия единственным известным минералом, содержащим сколько-нибудь существенные количества рения, был молибденит MoS_2 . Благодаря близости химических свойств, атомных и ионных (Me^{4+}) радиусов рений генетически связан с молибденом и изоморфно входит в кристаллическую решетку молибденита. Содержание его в молибденитах колеблется в широких пределах, начиная от десятитысячных долей процента и достигая в некоторых случаях десятых долей. Особенно богаты рением молибдениты из медно-молибденовых месторождений разных типов. Все остальные минералы содержат рений в гораздо меньших концентрациях. Среднее содержание рения в пирите и халькопирите, являющихся после молибденита его основными минералами-носителями, соответственно $3 \cdot 10^{-5}$ и $6 \cdot 10^{-5}\%$, максимальное $2 \cdot 10^{-3}\%$ [77].

В табл. 53 приведены основные типы месторождений, используемых для извлечения рения. Это в основном разного рода молибденовые и медные месторождения [78]. В молибденовых месторождениях

Т а б л и ц а 53
Основные генетические типы ренийсодержащих месторождений

Генетический тип	Формация	Основные минералы — носители рения
Гидротермальные	Медно-порфировые (медно-молибденовые и молибденово-медные)	Молибденит
	Молибденитовые (различных типов)	Молибденит
	Мышьяково-медно-полиметаллические	Молибденит (?) Джезказганит(?)
Осадочные	Медистые песчаники	Джезказганит
	Медистые сланцы	(?)
	Урано-ванадиевые	(?)

он связан с молибденитом. Окисленные минералы молибдена — повеллит и вульфенит содержат максимально $10^{-3}\%$ Re. Из молибденовых месторождений перматитовые и пневматолитовые относительно бедны рением. Исключение составляют сульфидные (молибденито-халькопиритовые) скарны. Гидротермальные месторождения богаче рением. Наиболее высокое содержание его характерно для медно-молибденового и особенно медного типов месторождений медно-порфировых руд. По мере увеличения содержания меди в рудах повышается и содержание рения в молибденитах. На долю месторождений этой формации приходится подавляющая часть запасов рения в молибденовых месторождениях [78].

В последние годы выявилось обогащение рением мышьяково-медно-полиметаллических месторождений, в которых концентрируется германий (см. 4. II — Германий). Руды африканских месторождений Кипуши (Катанга, Заир) и Тзумеб (Намибия) стали крупным сырьевым источником рения [78]. Медные руды медно-колчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождений содержат рений в очень небольшой концентрации, как и руды полиметаллических свинцово-цинковых месторождений. В осадочных месторождениях резкой связи рения с молибденом не наблюдается. Наибольший интерес из них представляют месторождения типа медистых песчаников, например Джезказганское месторождение в Казахстане.

Рений накапливается в битуминозных медистых сланцах. Например, в рудах Мансфельдского месторождения (ГДР) среднее содержание рения около 0,007%. Предполагается, что в них рений также присутствует в виде микровыделений собственного сульфидного минерала. Повышенные концентрации рения обнаружены в некоторых ураново-ванадиевых месторождениях плато Колорадо в США, где он ассоциирован с ураном и молибденом [79]. По-видимому, некоторое значение могут приобрести в качестве источника рения и угленосные отложения. Однако этот вопрос до сих пор почти не изучен. Осадочные месторождения рения изучены недостаточно, но по своей значительности как источник рения они сейчас выдвигаются на первое место [80, с. 12].

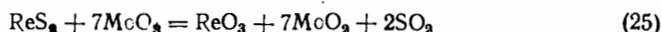
Практически рений в настоящее время извлекают из молибденовых и некоторых типов медных руд.

Распределение рения при переработке минерального сырья. При обогащении молибденовых и медно-молибденовых руд рений в основном

следует за молибденом и при флотации попадает сначала в коллективный сульфидный концентрат, а при его разделении — в молибденовый концентрат. Получаемые из медно-молибденовых руд медные концентраты содержат мало рения (порядка 0,0001%). Но так как их масса значительно больше по сравнению с молибденовыми концентратами, существенная часть рения уходит с ними [7, с. 37]. В некоторых случаях большая часть рения остается в хвостах обогащения. По-видимому, это рений, связанный с пиритом и окисленными минералами. Кроме того, во время флотации некоторая часть рения окисляется и переходит в раствор. Поэтому сбросные растворы обогатительных фабрик, так же как рудничные и карьерные воды, могут содержать рений, хотя и в незначительном количестве — до 50 мг/м³.

При флотационном обогащении медных руд, в которых молибдена практически нет, большая часть рения переходит в медные концентраты [1]. Так, по данным [81], при обогащении руд одного из месторождений 55% рения переходило в концентрат, около 5% растворялось, остальные 40% уходили с хвостами. Содержание рения в медных концентратах иногда достигает 0,002—0,003%.

Молибденитовые концентраты при переработке на молибдат кальция, молибдат аммония или ферромolibден подвергают окислительному обжигу. Благодаря высокой летучести Re_2O_7 (рис. 71) большая часть рения при обжиге улетучивается. Степень его возгонки при обжиге в многоподовых или барабанных вращающихся печах 50—60%, при обжиге в печах кипящего слоя — 90—95%. Неполнота возгонки рения объясняется вторичными реакциями, приводящими к образованию его малолетучих низших окислов:



Окомкование материала, наблюдавшееся при обжиге в подовых и вращающихся печах, благоприятствует протеканию этих реакций [80, с. 30]. Причиной неполноты возгонки может быть также образование при обжиге различных солей рениевых кислот, например перрената кальция, обладающего относительной термической стойкостью [7, с. 37].

Низкая температура конденсации рениевого ангидрида сильно затрудняет его улавливание из отходящих газов. Для эффективного улавливания рекомендуется система аппаратов, состоящая из циклона или сухого электрофильтра, скруббера для охлаждения газов и частичного улавливания возгонов и, что особенно важно, мокрого электрофильтра, где улавливается основная часть рения. Такая система позволяет уловить более 90% рения [80, с. 79]. Полученные в скрубберах

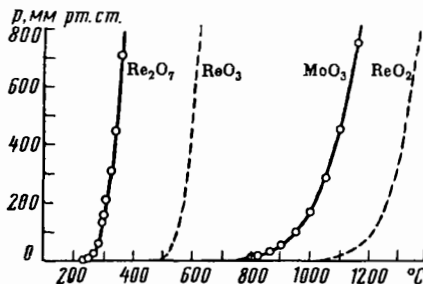


Рис. 71. Давление пара окислов рения и MoO_3

или других промывных аппаратах, а также в мокрых электрофильтрах растворы содержат помимо рения много серной кислоты.

Рений, оставшийся в огарке, при дальнейшей гидрометаллургической переработке большей частью переходит в раствор; он концентрируется в маточных растворах после кристаллизации парамолибдата аммония или в растворах после осаждения молибдата кальция. Содержание рения в последних растворах 15—40 мг/л. При осаждении молибдена окисью кальция частично соосаждается рений до момента полного выделения молибдена; по-видимому, образуется твердый раствор. При избытке СаО рений захватывается в результате сорбционных процессов. Адсорбированный рений может быть легко отмыт горячей водой [80, с. 36].

Аналогично поведение рения при обжиге медных концентратов. При отражательной плавке медных концентратов вследствие слабо-окислительной атмосферы от 50 до 80% Re уносится с отходящими газами. Не возогнавшийся рений целиком переходит в штейн. В электропечах, где атмосфера более восстановительная, возгоняется 35—40% Re [11]. При конвертировании медных штейнов рений практически полностью возгоняется. Концентрация его в пылях конвертеров может достигать сотых долей процента.

Улавливать рений из газов отражательных печей медеплавильных заводов — задача весьма трудная из-за высокой температуры и большого объема газов. Предположено для этой цели использовать твердые сорбенты — уголь, кокс, золу и т. п., которые в виде пыли вводятся в газовый поток и затем улавливаются обычными средствами [81]. Если печные и конвертерные газы используются для получения серной кислоты, рений концентрируется в промывной кислоте электрофильтров. Концентрация H_2SO_4 500—600 г/л; содержание рения в ней доходит до 0,1—0,5 г/л [81].

Распределение рения при плавке между различными продуктами, а также неполнота улавливания из газов делают желательным предварительное извлечение рения из медных концентратов перед их плавкой. Некоторые предложенные для этой цели методы будут описаны ниже.

Ренийсодержащие медистые сланцы Мансфельдского месторождения подвергают без обогащения восстановительной плавке в шахтных печах. Образующиеся на стенках печи настывы («жуки») с 0,05% Re были первым промышленным сырьем для извлечения рения [82]. В настоящее время в Мансфельде для извлечения рения [83] используется более богатый продукт, а именно пыли шахтной плавки, в которые переходят содержащиеся в рудах цинк и свинец вместе с большим количеством битума (рений переходит в пыли за счет возгонки сульфидов). Они улавливаются в мокрых циклонах и скрубберах, а затем сушатся и прокаливаются в барабанных печах. Остаток (в основном сульфиды цинка и свинца) подвергается вельцеванию во вращающихся печах при 1000°. Возгон, состоящий главным образом из $PbSO_4$ и ZnO , содержит 0,01—0,05% Re.

При выщелачивании урановых руд рений переходит в оборотные растворы, где его концентрация колеблется от 10^{-6} до 10^{-4} % [79].

Основные источники извлечения рения в настоящее время — промывная кислота электрофильтров сернокислотных цехов медеплавильных заводов, пыли от обжига молибденита, растворы молибденового производства. Получение металлического рения, а также перрената аммония, являющегося исходным продуктом для производства чистого пластичного рения, будут рассмотрены отдельно. *

Перевод рения в раствор. В пылях и возгонах рений в основном находится в составе Re_2O_7 , очень хорошо растворимого в воде. Поэтому, чтобы перевести рений в раствор, в большинстве случаев достаточно водного выщелачивания. Но так как в пылях могут присутствовать малорастворимые низшие окислы рения, при выщелачивании добавляют какой-нибудь окислитель — хлор, гипохлорит натрия, перлюзит и т. п. Окислителем может служить и барботируемый воздух. Целесообразно пыли от обжига молибденита предварительно спекать с известью для связывания молибдена в молибдат кальция [1]. В некоторых случаях при переработке пылей медной плавки рекомендуют содовое или сернокислотное выщелачивание.

В медных концентратах рений находится в трех формах: водорастворимой (5—30%) — соединения рения, адсорбированные на поверхности зерен минералов; растворимой в щелочах (40—60%) — по-видимому, микроскопические включения собственных минералов рения; «нерастворимой» (30—40%) — либо в кристаллической решетке устойчивых минералов, либо в виде собственного устойчивого минерала [80, с. 40]. В соответствии этим рекомендуется, например, выщелачивать рений раствором NaOH (100 г/л) с продувкой воздуха при кипячении. Чтобы больше извлечь рения, в пульпу подают раствор CuSO_4 (50 г/л), который, по-видимому, окисляет сульфиды, в частности джезказганит [80, с. 40]. Другой возможный путь — выщелачивание водой или слабыми щелочными растворами под давлением воздуха или кислорода в автоклавах [1].

По данным [81], большую часть рения удастся извлечь продолжительной обработкой слабыми щелочными растворами (3%-ный соды и 5%-ный извести) при 90° , интенсивно перемешивая и продувая воздух (окислитель). Эти методы непосредственного извлечения рения из медных концентратов до их металлургической переработки пока не нашли применения в промышленности.

Выделение рения из растворов. В разбавленных растворах кислот и щелочей, а также в нейтральных растворах рений присутствует в виде слабо гидратированного перренат-иона. В концентрированных сернокислых растворах образуется сольватированный рениевый ангидрид [84]. В концентрированной соляной кислоте рений, по-видимому, образует соединения типа HReO_3Cl_2 [85]. Под действием восстановителей рений в растворе может переходить в другие валентные состояния, из которых наиболее устойчивы шести- и четырехвалентное. При использовании хлорных методов рений в растворах может находиться в составе хлорокомплексов типа $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ и $[\text{ReCl}_6]^{2-}$.

Осаждение перренатов. Один из самых распространенных методов выделения рения из растворов — осаждение перрената калия. Сам KReO_4 заметно растворим в воде. Однако при добавлении

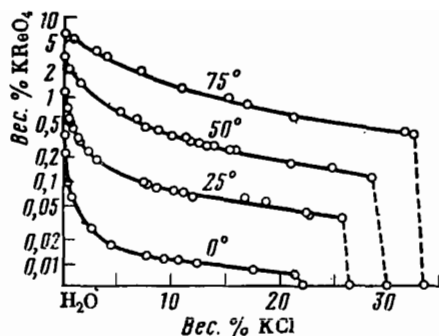


Рис. 72. Система $\text{KReO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ [86]

избытка калиевых солей, в частности KCl , обладающих высаливающим действием, он осаждается с достаточной степенью полноты (рис. 72). Осаждают при охлаждении до $8-10^\circ$. Перренат калия образует тяжелый мелкокристаллический, хорошо фильтрующийся осадок. Для очистки его обычно 2—3 раза перекристаллизовывают. Растворы после осаждения KReO_4 содержат еще $0,4-0,5$ г/л Re ; его доизвлекают адсорбцией или ионным обменом. Желательно осаждают рений из растворов

в составе NH_4ReO_4 . Перренат аммония гораздо более растворим, чем KReO_4 (см. рис. 71). Избыток NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 (рис. 73—75) резко уменьшает его растворимость. Тем не менее достаточно полного выделения рения таким путем достичь не удается: при 0° и содержании 10% NH_4Cl остается в растворе до 5 г/л Re .

Осаждение в составе сульфидов иногда применяется для предварительного концентрирования рения, но чаще для количественного осаждения из концентрированных растворов. Вместе с рением осаждаются, очевидно, и все элементы, образующие нерастворимые сульфиды. Осадок сульфида рения может содержать некоторое количество элементарной серы. При очень малой концентрации рения в растворе в качестве коллекторов используются As , Cu , Zn .

Выделение с помощью органических осадителей. В технологии предложено осаждают рений с помощью органических красителей — метиленового голубого (из класса тиазиновых красителей) или кристаллического фиолетового (из класса трифенилметановых красителей). Второй из них позволяет более полно выделять рений из раствора (остаточная концентрация $6-8$ мг/л), но зато метиленовый голубой позволяет осажждать его из более кислых растворов. Более полного осаждения рения можно достичь из слабощелочных растворов за счет действия основания, образующегося при взаимодействии красителя со щелочью. Но при контакте такого осадка с раствором рений частично обратно переходит в раствор (под действием щелочи основание превращается в карбинольное соединение, не удерживающее его). Поэтому чем выше концентрация щелочи, тем быстрее осадок должен отделяться от раствора. Практически осаждают кристаллическим фиолетовым можно при pH в интервале $4-12$ с расходом осадителя 10 г на 1 г Re . Полученный рениевый концентрат разлагают, спекая с CaO таким образом, что при выщелачивании получают концентрированные (по рению) растворы ($50-100$ г/л) [89, с. 84]. Применялось также осаждение рения в составе перренатов тетрафениларсония или тетрафенилфосфония [81].

Выделение цементацией. Рений — единственный из тугоплавких металлов, который может быть вытеснен из растворов цементацией. Из кислых растворов его можно вытеснить цинком или железом, из щелочных — алюминием или цинком. Наряду с собственно цементацией происходит восстановление рения до Re(IV) . Поэтому получающийся при цементации осадок представляет собой смесь металлического рения с гидратом двуокиси $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Наряду с рением восстанавливается и выпадает в осадок также молибден [7, с. 62]. Цементацией на железе выделяли рений из растворов после осаждения молибдата кальция [91]. В настоящее время этот способ не применяется.

Выделение рения адсорбцией и ионным обменом. Методами адсорбции и ионного обмена извлекают и концентрируют рений из разбавленных растворов. Активированный уголь

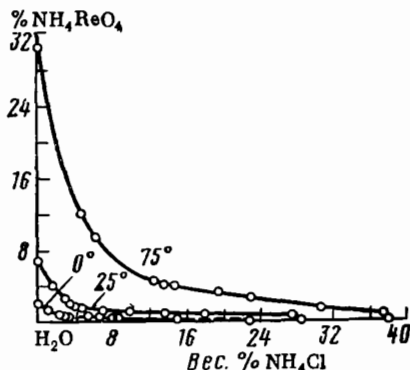


Рис. 73. Система NH_4ReO_4 — NH_4Cl — H_2O [80]

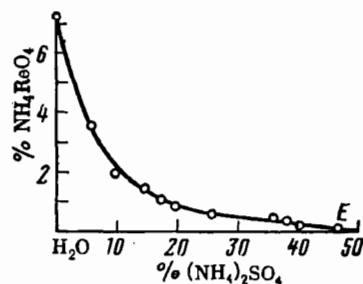


Рис. 74. Система NH_4ReO_4 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2O при 25° [87]

способен поглощать его из кислых и щелочных растворов. Адсорбция носит молекулярный характер. При адсорбции из более концентрированных растворов емкость угля по рению увеличивается, очевидно, за счет дополнительного поглощения рения менее активными центрами угля. Сульфат- и хлорид-ионы не мешают адсорбции рения. В присутствии ионов NO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и других восстановителей [81] адсорбция рения нарушается; медь и цинк не мешают сорбции. Молибден поглощается углем одновременно с рением. Емкость угля увеличивается при переходе от щелочных растворов к нейтральным и кислым. Применяемый на практике активированный уголь КАД имеет полную обменную емкость в щелочной среде 0,6, в нейтральной 2,3%, в кислой 4,9% от массы угля (при пропускании чистых растворов с 30 мг/л Re). Оптимальные условия адсорбции: pH раствора 2—3, крупность угля 0,3—0,8 мм, температура раствора не выше 25° , скорость пропускания раствора — до 100 объемов в час [90].

Рений может десорбироваться с угля 1—3%-ным горячим раствором соды. Если вместе с рением сорбировался молибден, то его можно десорбировать предварительно 1%-ным холодным раствором соды. Но

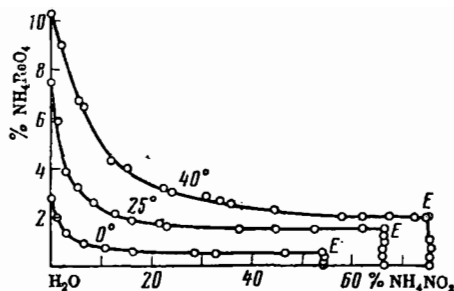


Рис. 75. Система $\text{NH}_4\text{ReO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ [88]

полного разделения не происходит — холодный раствор соды вымывает до 20% рения [81]. Можно элюировать уголь и аммиаком — образуются растворы перрената аммония. Полученные растворы, содержащие 0,2—0,5 г/л Re, можно концентрировать выпариванием или повторной адсорбцией на угле. Растворы после второй элюации уже не требуют упарки для осаждения перрената калия [7, с.

62]. Для выделения рения из очень бедных природных и промышленных вод предложена сорбция на активированном угле, насыщенном комплексообразователем — красителем метиленовым голубым [81]. Такой уголь селективно сорбирует рений из нейтральных или слабощелочных растворов (рН 6—8), содержащих Mo и W. Из кислых растворов (рН < 5) молибден и вольфрам сорбируются вместе с рением.

Для подготовки активированный уголь марок КАД-иодный или МКС-1 крупностью 0,1—0,8 мм пропитывают водой, затем пропускают через него раствор красителя (2—3 г/л) со скоростью 5—6 объемов в час. Уголь насыщается метиленовым голубым до 7—14%. Такой уголь позволяет сорбировать рений даже из растворов с концентрацией 0,01 мг/л. Скорость пропускания раствора (10—100 объемов в час) и емкость угля зависит от концентрации рения в водах. При содержании в растворе 1 мг/л Re емкость угля равна 0,8%. При наличии в растворе подавляющих количеств молибдена и вольфрама емкость угля по рению резко уменьшается [81]. Недостаток метода адсорбции рения из растворов активированным углем — небольшая емкость и постепенное снижение активности сорбента, что требует частой (через несколько циклов) его замены. Метод непригоден, если в растворе есть флотореагенты.

Метод ионного обмена, ранее применявшийся в аналитической химии, в последние годы получает все большее использование в технологии рения. Для извлечения рения применимы исключительно аниониты.

Максимальная сорбируемость рения на смолах наблюдается в слабокислых и нейтральных растворах. Сильноосновные аниониты типа АВ-17 имеют большую емкость по рению в сравнении с низкоосновными. Наибольшую емкость по рению (11—16% от массы смолы) имеют смолы АВ-27 [89, с. 49], АСБФ-1 и ТФФ, однако последняя плохо регенерируется [80, с. 44]. Низкоосновные аниониты, несмотря на невысокую емкость по рению (до 2% при сорбции из сернокислых растворов), имеют то преимущество, что рений с них может вымываться разбавленными растворами аммиака, тогда как для снятия его с высокоосновных смол приходится прибегать к действию азотной или хлорной кислоты, либо солянокислого раствора NH_4SCN [89, с. 49].

Для извлечения рения из щелочных растворов рекомендуется анионит АВ-17 с последующим элюированием 2 н. серной кислотой [93]. Извлечение из соляно- и серноокислых растворов успешно проходит на смолах АН-18 и АН-21 с элюированием 0,5 н. хлорной кислотой, а также на смолах АН-18 и АН-21 с элюированием 1 %-ным раствором аммиака или соды соответственно [90, 80, с. 44]. Из азотнокислых растворов рений сорбируется слабо даже сильноосновными анионитами вследствие, по-видимому, вытеснения с сорбента нитрат-ионами [89, с. 63].

С помощью ионообменного процесса можно отделить рений от молибдена. Разделение происходит, во-первых, в сильноокислой среде (>1 н.), где молибден присутствует в виде катионов и вследствие этого не сорбируется на анионитах. Можно, наоборот, сорбировать молибден на катионите, например СБФ, тогда как рений остается в растворе [95]; во-вторых, возможно разделение в сильнощелочной среде, где молибден не сорбируется из-за конкурирующего действия ионов OH^- , тогда как ион ReO_4^- вследствие большего сродства к иониту сорбируется полностью [80, с. 50].

Выделение рения экстракцией. Для экстракции из щелочных растворов могут быть использованы азотсодержащие растворители, например, пиридин, и кетоны, например метилэтилкетон. Спирты, кетоны, ТБФ и анилин экстрагируют рений из нейтральных растворов, но коэффициенты распределения слишком малы для практического применения этого процесса. Из кислых растворов рений экстрагируется спиртами, например изоамиловым, кетонами, а также трибутилфосфатом и третичными аминами, например триоктилмином. ТБФ в отличие от других экстрагентов извлекает в органическую фазу также и молибден, что сильно снижает ценность процесса. Для реэкстракции рения пользуются обычно растворами аммиака (например 4 н.), что дает возможность далее выкристаллизовывать NH_4ReO_4 [89, с. 49].

Фосфорорганические экстрагенты [89, с. 58] экстрагируют рений в составе комплексов вида $[\text{Me}^I \text{S}_x(\text{H}_2\text{O})_y] \text{ReO}_4$, где Me^I — щелочной металл или гидроксоний, S — молекула экстрагента; x растет с увеличением концентрации экстракта в органической фазе и уменьшается с возрастанием кислотности в водной фазе; y возрастает с уменьшением кислотности раствора. При экстракции ТБФ извлечение рения уменьшается с переходом от солянокислых к серноокислым и азотнокислым растворам. В случае экстракции из сильноокислых сред в аммиачный реэкстракт переходит большое число анионов, загрязняющих перренат аммония при его кристаллизации. Поэтому предпочитают экстрагировать из слабокислых растворов ($\sim 0,3$ н. HCl). В качестве высаливателей могут использоваться хлориды или ацетаты натрия и калия. Триалкилфосфиноксиды — более сильные экстрагенты рения, чем ТБФ и вообще триалкилфосфаты, тогда как ди-2-этилгексилфосфорная кислота практически рений не экстрагирует.

Образование сольватов различного состава предполагается и при экстракции рения спиртами и кетонами. Увеличение длины углеводородной цепи в молекуле спирта уменьшает коэффициент распределения рения, но при этом уменьшается взаимная растворимость водной

и органической фаз [89, с. 55]. При экстракции спиртами и кетонами извлечение рения уменьшается с переходом от сульфатных к хлоридным и нитратным растворам. Содержащиеся в растворе соли натрия, в особенности сульфат и ацетат, действуют как высаливатели. Соли калия оказывают значительно меньшее влияние.

Для технологических целей рекомендуется экстракция рения изоамиловым спиртом из кислых (2 н. H_2SO_4) растворов. При такой кислотности коэффициент распределения рения лежит в пределах 50—100, тогда как для молибдена он равен всего 0,02—0,15. Резэкстрагируют 10%-ным раствором аммиака [96, с. 13].

Различные амины экстрагируют рений в составе замещенных перренатов аммония $(\text{NR}_{4-n}\text{H}_n)\text{ReO}_4$. С переходом от первичных к вторичным и третичным аминам увеличивается коэффициент распределения рения. Степень экстракции рения возрастает также с увеличением длины цепи алкильных радикалов [89, с. 58].

При экстракции аминами из сульфатных растворов получаются лучшие результаты, чем из хлоридных или нитратных растворов. С увеличением кислотности растворов коэффициенты распределения рения несколько снижаются, тем не менее экстракция третичными аминами позволяет извлекать его даже из концентрированных сернокислых растворов (до ~ 600 г/л H_2SO_4). Чтобы не образовалась вторая органическая фаза, к экстрагенту добавляют немного высокомолекулярного спирта, хотя это и сопровождается уменьшением коэффициента распределения рения.

Применяются соли четвертичных аммониевых оснований, позволяющие извлекать рений как из кислых, так и из щелочных растворов. Например, описано применение хлористого трикаприламина для экстракции рения из щелочных растворов. Практически используется его 5%-ный раствор в керосине, к которому добавляется дециловый спирт, предотвращающий осаждение малорастворимого перрената амина. При pH 12 коэффициенты распределения рения и молибдена равны соответственно 140 и 0,03. Для резэкстракции предлагается хлорная кислота [98].

Выделение рения из растворов ректификацией. Большая летучесть HReO_4 в сравнении с H_2SO_4 позволяет выделить рениевую кислоту из сернокислых растворов отгонкой. Однако простая дистилляция не дает хороших результатов, так как с рением в дистиллят переходит значительное количество серной кислоты. Намного лучшие результаты дает ректификационное отделение. При ректификации следует ожидать исходя из диаграммы (рис. 76) получения в кубовом остатке азеотропной смеси воды с серной кислотой, а в дистилляте — разбавленного водного раствора рениевой кислоты с минимальным содержанием серной кислоты. Действительно, при ректификации растворов, содержащих от 15 до 80% H_2SO_4 и от 0,1 до 2,6 г/л Re, получается дистиллят с содержанием 3—5,5% H_2SO_4 и от 0,2 до 9,2 г/л Re (в зависимости от исходной концентрации); выход рения в дистиллят выше 98%. Из такого раствора рений может быть выделен в составе перрената аммония либо выпариванием с последующим добавлением аммиака, либо ионообменным способом [89, с. 88].

Ректификацией можно не только извлечь рений из серноокислых растворов, но и очистить его от примесей Mo, Fe, Cu, Na, K, Ca и т. д. [100].

Некоторые технологические схемы извлечения рения. Извлечение из возгонов от обжига молибденита. Пыли обжига молибденитовых концентратов — в настоящее время один из основных источников рения. На одном из отечественных заводов [7, с. 51] для переработки пылей нашла применение следующая схема (рис. 77). Возгон с 0,4—1,5% Re и 20—25% свободной H_2SO_4 выщелачивают дважды горячей водой, добавляя в качестве окислителя 8% пиролюзита. В раствор переходят рений в составе $HReO_4$, медь в составе $CuSO_4$ и молибден. Остаток с $< 0,1\%$ Re возвращают на извлечение молибдена. Полученные растворы, содержащие 0,5—0,6 г/л Re, 8—10 г/л Mo, 20—30 г/л H_2SO_4 , нейтрализуют гидроокисью кальция до pH 11—12. Медь и железо выпадают в осадок в составе гидроокисей или основных сульфатов, молибден — в составе $CaMoO_4$. Осадок, с которым теряется из-за соосаждения [80, с. 36] ~4% Re, также возвращают на извлечение молибдена. Очищенные растворы упаривают до плотности 1,08—1,10, что отвечает концентрации рения 10—15 г/л. Во время упаривания к раствору добавляют еще немного известкового молока для связывания остатков молибдена. После фильтрации из раствора, добавляя KCl до концентрации 30 г/л, осаждают (при охлаждении до 10—12°) $KReO_4$, который затем 2—3 раза перекристаллизовывают [7, с. 51]. Из маточных растворов, в которых остается до 0,5 г/л Re, его извлекают на адсорбционных поглотительных колонках.

По другой технологической схеме, разработанной в Казахской ССР [1], пыль предварительно спекают с известью для отделения молибдена при последующем выщелачивании. Пыль смешивают с гашеной известью в соотношении 3 : 2 и обжигают в муфельной печи при 570—670°, периодически перемешивая. Содержавшиеся в пылях рений и молибден превращаются соответственно в $Ca(ReO_4)_2$ и $CaMoO_4$. Смесь после охлаждения выщелачивают горячей водой (60—80°). Полученные растворы с содержанием 0,3 г/л Re и 0,1—0,2 г/л Mo упаривают так, чтобы в них стало 20—30 г/л Re. Упаренный раствор фильтруют, осадок (в основном кальциевые соли) возвращают на повторное выщелачивание. Из раствора после охлаждения осаждают $KReO_4$, добавляя избыток KCl. Маточные растворы возвращают на упаривание. Перренат калия несколько раз перекристаллизовывают [1].

Для извлечения рения из получаемых в скрубберах и мокрых электрофильтрах серноокислых растворов предложены технологические схемы с использованием экстракции и ионного обмена [96, с. 33; 89,

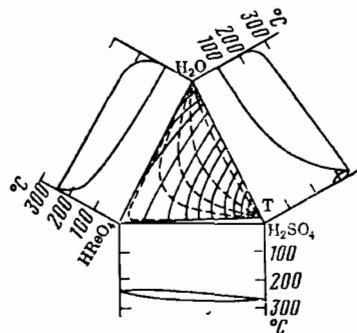


Рис. 76. Равновесие между жидкостью и паром в системе $H_2O - HReO_4 - H_2SO_4$ [99]

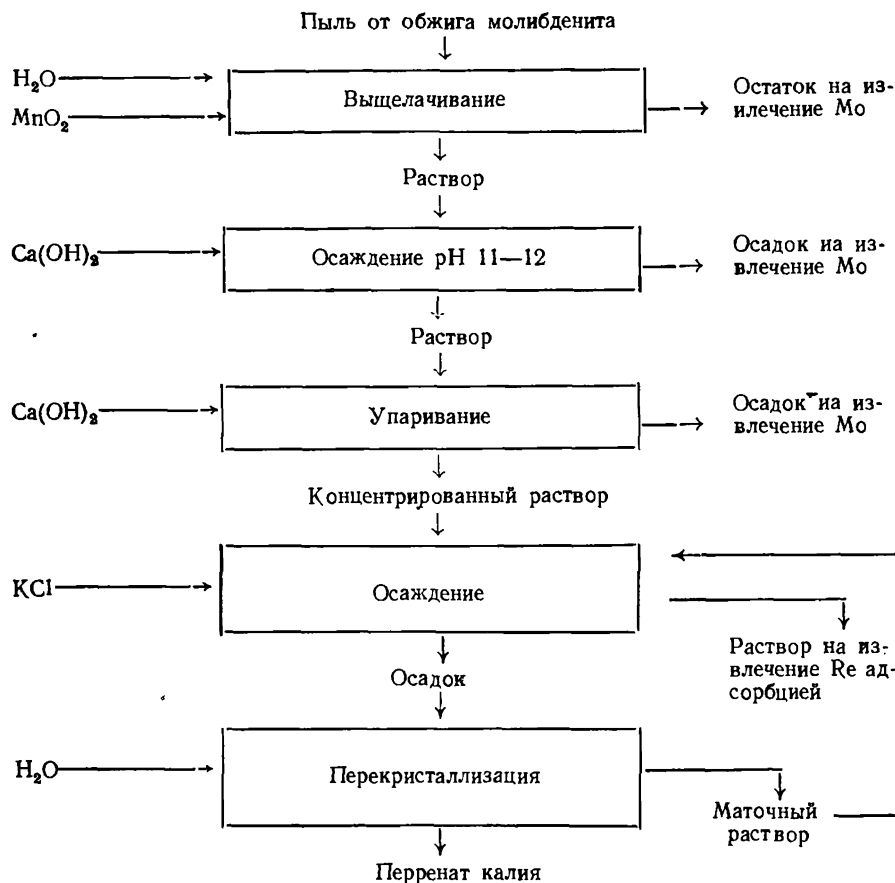


Рис. 77. Схема извлечения рения из пылей от обжига молибденита [7]

с. 53]. По одной из таких схем, кислые растворы после отстаивания нейтрализуют щелочью и добавляют окислитель (хлорную известь). Осадок гидроокисей железа и других металлов отфильтровывают, а из раствора на ионообменных колонках адсорбируют рений. Смолу сначала отмывают от молибдена раствором медного натра, а затем элюируют рений хлорной кислотой. Из элюата, пропуская H_2S , осаждают сульфид рения. Действием на сульфид аммиака и пергидроля в качестве окислителя получают смесь NH_4ReO_4 и $(NH_4)_2SO_4$, которую разделяют кристаллизацией [101].

Извлечение из растворов молибденового производства. При разложении молибденовых концентратов азотной кислотой весь рений остается в маточных азотно-сернокислых растворах, где его концентрация достигает 15—30 мг/л. Для переработки таких растворов с извлечением как рения, так и молибдена была разработана экстракционная схема [89, с. 63]. Молибден экстрагируют из кислых растворов (pH 2) ди-2-этилгексилфосфорной кисло-

той. После извлечения молибдена рений экстрагируют 7—8%-ным раствором триоктиламина в керосине. Чтобы не выпадали малорастворимые в керосине соли аминов, добавляют ТБФ.

Реэкстрагируют рений 10%-ным раствором аммиака. Из-за очень малой концентрации рения в исходных растворах цикл экстракция — реэкстракция проводят дважды, что позволяет получить в конечном счете аммиачный раствор с 1,5—2 г/л Re. Для удаления нитрат-ионов и органических веществ приходится выпаривать раствор и остаток прокалывать с известью при 600°, после чего выщелачивать водой и осаждают перренат калия (или получают перренат аммония методом ионного обмена [89, с. 63]). Сложность переработки рениевых растворов — серьезный недостаток схемы.

Извлечение рения из возгонов медеплавильных заводов. Переработка этого вида сырья требует обязательного применения методов концентрирования рения из растворов — адсорбции, ионного обмена, ректификации.

Рений из пылей можно выщелочить (извлечение ~90%) водой, нагревая с окислителем (пиролюзит или хлорная известь) и затем нейтрализуя известью для осаждения меди [102]. Пыли электроплавки рекомендуется выщелачивать содой [103]. Но так как рений содержится и в сернокислых растворах с электрофильтров, рекомендуется выщелачивать этими растворами (без отделения их от шлама). Из полученных кислых растворов рений может быть сорбирован низкоосновным анионитом АН-21 или активированным углем СКТ. Емкость этих сорбентов по рению 1—2%. Элюируют рений раствором соды. Так как концентрация его в полученных растворах слишком мала, рекомендуется повторная сорбция из содовых растворов высокоосновным анионитом АВ-17 и элюирование рения 2 н. серной кислотой при нагревании. Таким путем могут быть получены растворы с концентрацией до 2 г/л Re; из них можно осаждают рений в виде перрената калия обычным путем [94]. Можно также десорбировать рений с низкоосновной смолы аммиаком — получается раствор перрената аммония.

Так как основное количество рения при переработке медных концентратов улетучивается с газами и концентрируется в промывной серной кислоте, были разработаны методы его прямого сорбционного или экстракционного извлечения. Сорбционное извлечение с анионитом АН-21 (рис. 78) возможно только из разбавленной кислоты (до 200 г/л H_2SO_4). На рис. 79 приведена схема экстракционного извлечения рения из концентрированных сернокислых растворов (до 600 г/л H_2SO_4). Экстрагируют техническим триалкиламином в виде 0,2—0,3 М раствора в керосине, к которому для улучшения разделения фаз добавляют 10% высокомолекулярного спирта. Соотношение фаз и число стадий при экстракции подбирают из расчета получения в органической фазе 3—4 г/л Re, а в отработанной кислоте — 1 мг/л Re.

Вместе с рением в органическую фазу экстрагируются Fe(III), As(V), в незначительной степени Zn, Cd, Cu и др. Чтобы их удалить, органическую фазу промывают слабым (1—5%) раствором серной кислоты. Реэкстрагируют рений 4 н. раствором аммиака с таким расчетом, чтобы получить рения в реэкстракте 10—16 г/л, а в регенерированном экстра-

генте 10—40 мг/л. Из полученного раствора, содержащего NH_4ReO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, после упаривания кристаллизуется перренат, который далее очищают перекристаллизацией. Такая экстракционная технология позволяет извлечь из промывной кислоты в перренат аммония до 95% всего рения [104, с. 71].

Извлечение рения на Мансфельдском комбинате в ГДР. На этом предприятии сырьем для извлечения рения служат свинцово-цинковые возгоны после вельцевания пылей, полученных при шахтной плавке сланцев. Рений в них находится в составе Re_2O_7 и при водном выщелачивании переходит в раствор. Растворы содержат несколько десятых долей грамма в литре рения со значительным количеством сульфатов цинка, кадмия, щелочных металлов; они также содержат таллий и иод [105]. Ранее из этих растворов рений извлекали по сложной схеме, предусматривающей упарку растворов с последующей кристаллизацией иодида таллия, а также сульфатов цинка и щелочных металлов, выделение меди и кадмия цементацией на цинковой пыли и осаждение рения вместе с тяжелыми металлами в виде сульфида. Ввиду сложности схемы [106] она была заменена новой (рис. 80), по которой рений извлекается экстракцией трибутилфосфатом [107].

Получение и очистка перрената аммония. Исходным соединением для получения чистого рения в большинстве случаев является перренат аммония. Рений, полученный из перрената калия, содержит примеси щелочных и щелочноземельных металлов, которые делают его непригодным для многих областей применения.

Так как непосредственное осаждение перрената аммония из растворов вследствие его значительной растворимости связано с большими потерями, приходится получать NH_4ReO_4 из других соединений рения. Иногда предпочитают сначала восстановить KReO_4 до металла с тем, чтобы удалить основную часть калия, а затем уже из металлического рения получать NH_4ReO_4 . Для этой цели лучше использовать штабики рения, прошедшие высокотемпературное спекание, а не порошок после восстановления, так как при спекании происходит дополнительная очистка от калия [80, с. 71].

Металлический рений растворяют в азотной кислоте и нейтрализуют раствор аммиаком [108]. Более чистый продукт получается, если рений окислить в токе кислорода. Рений переходит в газовую фазу в составе Re_2O_7 . Далее Re_2O_7 конденсируют и растворяют в растворе аммиака [109]. Способ окисления с возгонкой рения был применен, в частности, для извлечения его из отходов вольфрамо-рениевых сплавов [80, с. 71].

Разработаны также методы непосредственного получения NH_4ReO_4 и из KReO_4 . Этого можно добиться ионообменным способом, пропуская раствор перрената калия через колонки с катионитом, содержащим сульфогруппу $-\text{SO}_3\text{H}$ (эспатит КУ-1, сульфоуголь в водородной форме и др.). Калий поглощается катионитом, а оставшаяся в растворе рениевая кислота нейтрализуется аммиаком. Можно взять катионит в аммонийной форме. Тогда после колонки сразу получается раствор NH_4ReO_4 . Но в этом случае емкость катионита после нескольких циклов работы начинает снижаться [110].

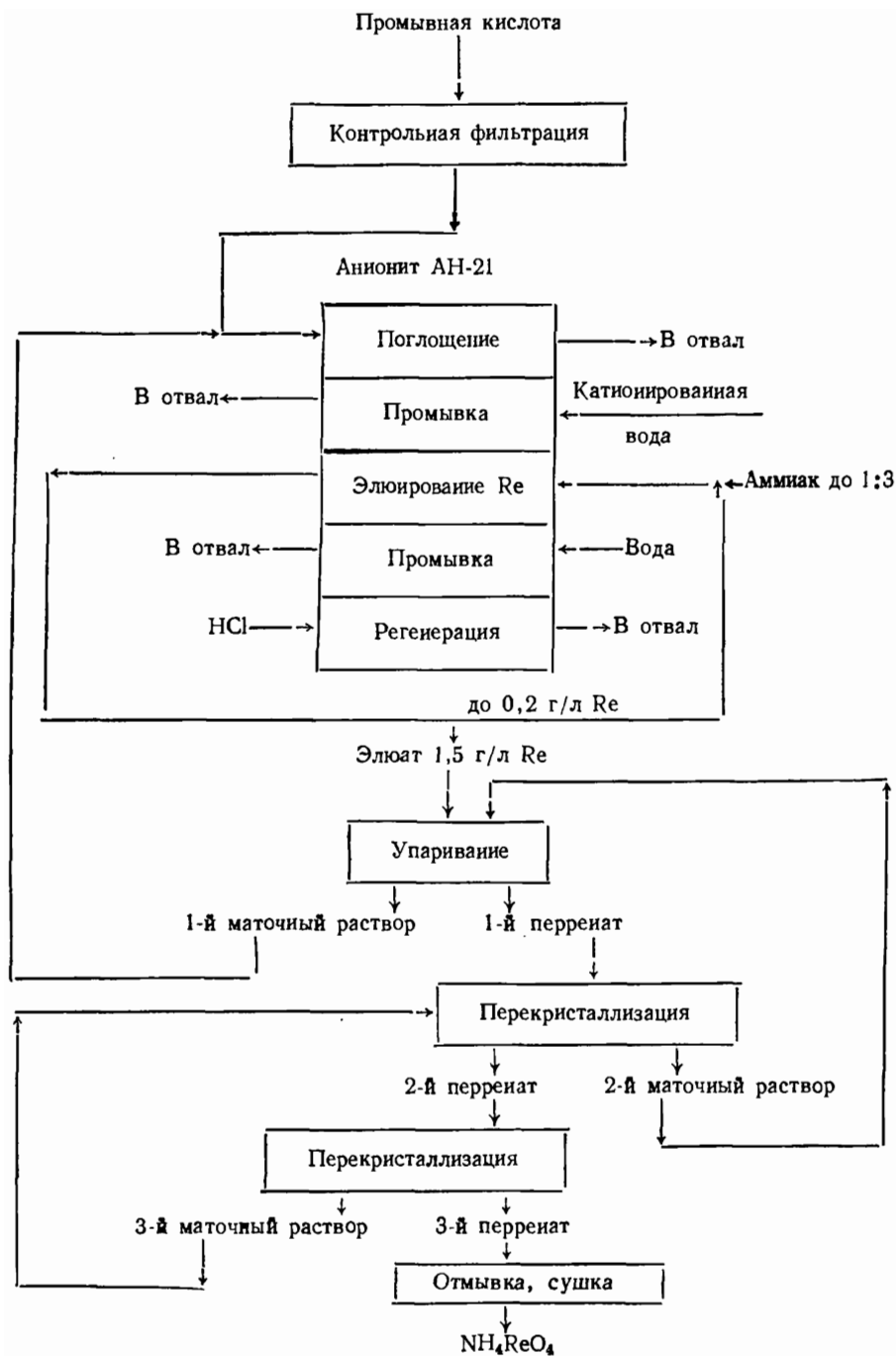


Рис. 78. Схема сорбционного извлечения рения из сернокислых растворов [89]

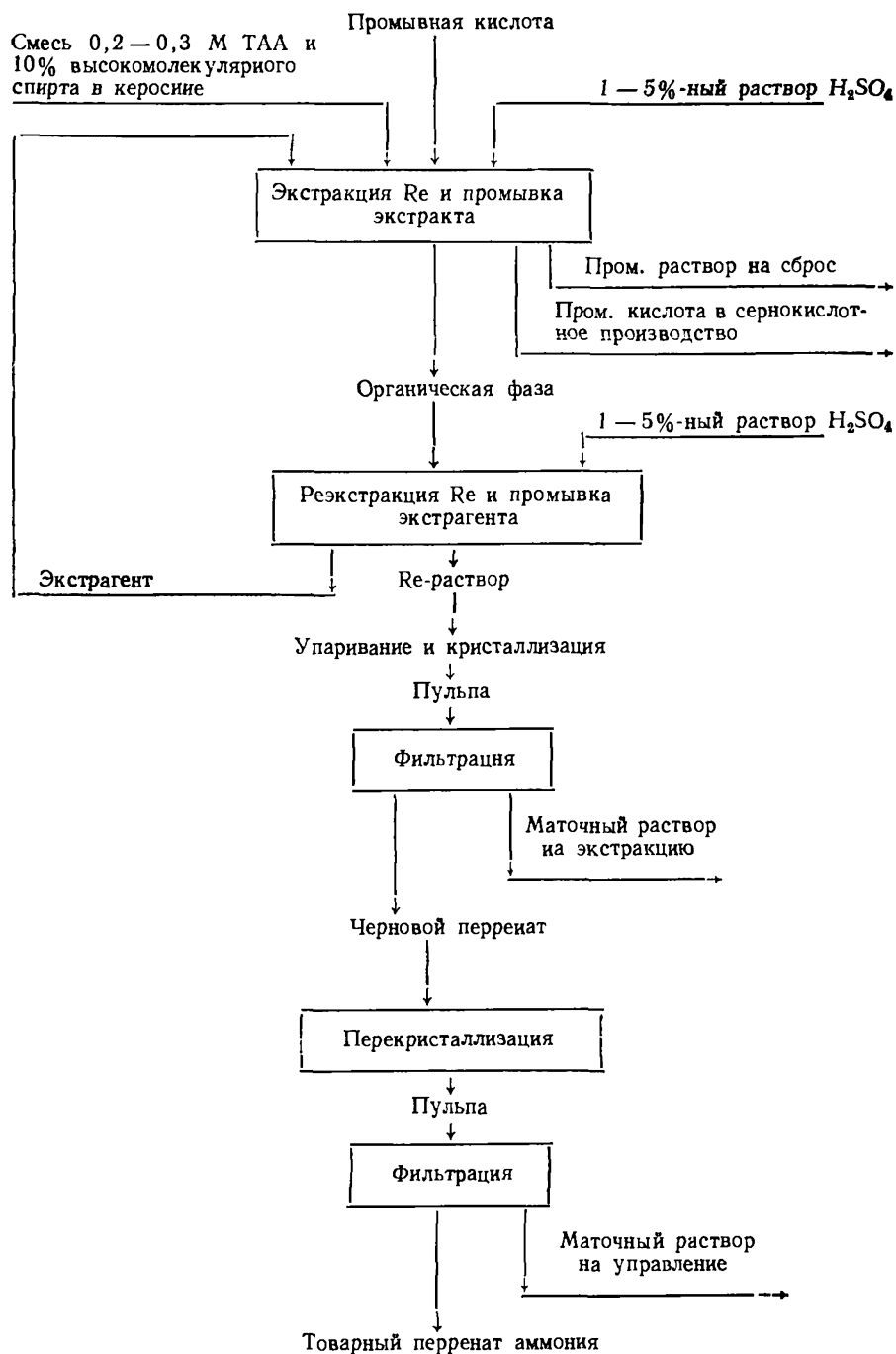


Рис. 79. Схема экстракционного извлечения рения из промывной серной кислоты [104]

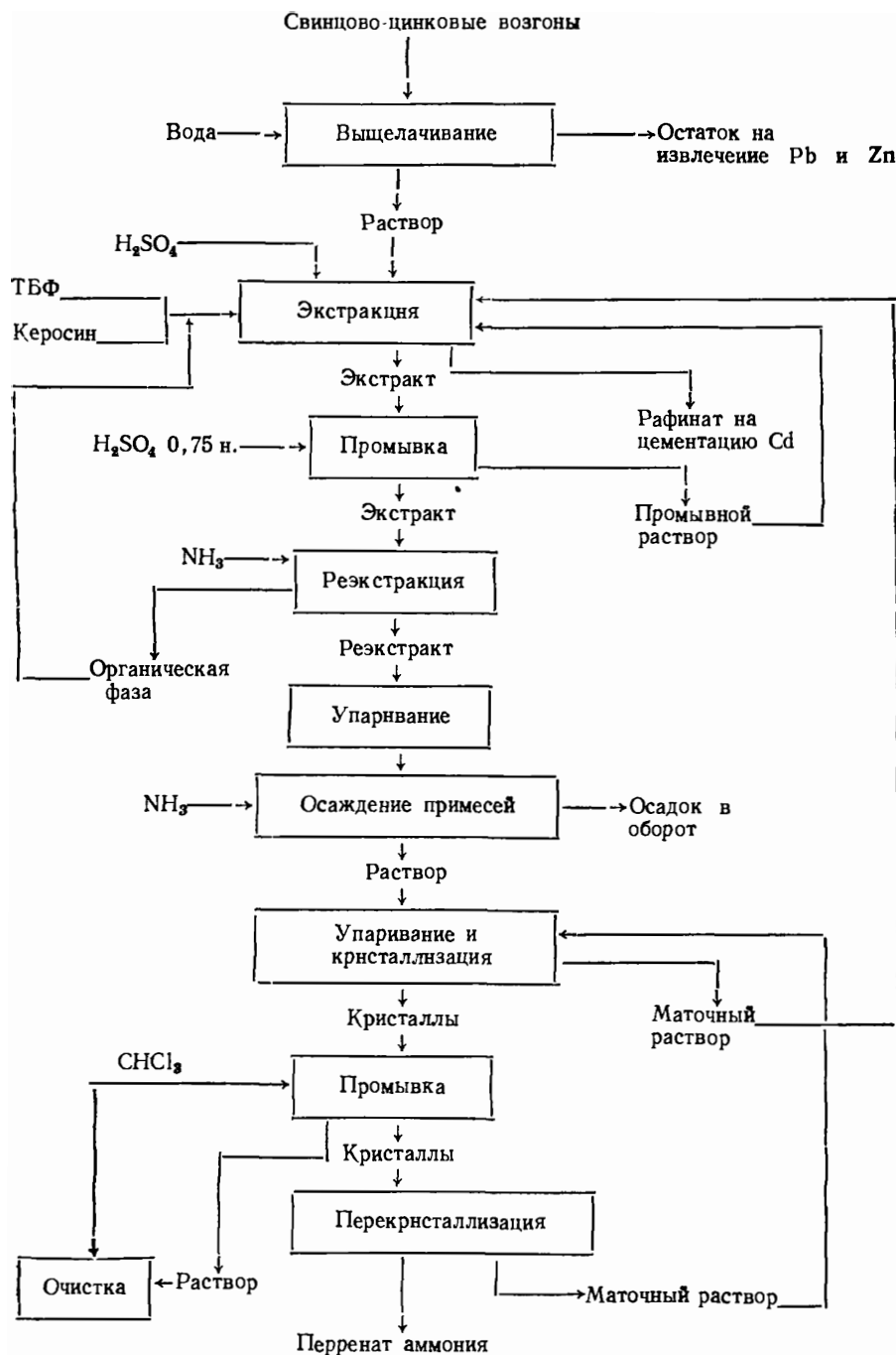


Рис. 80. Экстракционная схема извлечения реинии на Мансфельдском комбинате ГДР [109]

При использовании анионитов поглощаются ионы ReO_4^- , которые затем вымываются кислотой или раствором аммиака. Наилучшие результаты были получены с анионитом АН-2Ф и Cl-форме. Сорбция проводилась из солянокислых растворов при pH 2. Емкость анионита по рений в этих условиях доходит до 75%. Но практически можно насыщать анионит только до 40%, иначе при элюировании перренат аммония может кристаллизоваться в колонке. Элюирование проводилось (после промывки колонки водой) 1 н. раствором аммиака. Из полученного раствора с содержанием до 60 г/л Re при охлаждении без предварительного упаривания кристаллизовался перренат аммония. Получался NH_4ReO_4 с $\sim 0,0025\%$ К [81].

Для перевода KReO_4 в NH_4ReO_4 была предложена экстракция [80, с. 66]. Рений в виде раствора перрената экстрагируется трибутилфосфатом из кислой среды. Коэффициент распределения рения достигает максимума (~ 550) при кислотности 3 н. HCl. Однако при такой высокой кислотности наблюдается значительная растворимость соляной кислоты в трибутилфосфате. Поэтому экстракцию рекомендуется проводить при кислотности 0,3 н. Калий из кислых растворов в органическую фазу почти не переходит. При реэкстракции 2 н. раствором аммиака рений извлекается из органической фазы практически полностью. Аммиачный раствор далее упаривают и из него кристаллизуют NH_4ReO_4 . Этот способ дает возможность получить достаточно чистый перренат аммония (табл. 54).

Т а б л и ц а 54

Коэффициенты распределения и коэффициенты разделения примесей при экстракции рения трибутилфосфатом [80, стр. 66]

Примесь	Коэффициент распределения	Коэффициент разделения рения и примеси	Примесь	Коэффициент распределения	Коэффициент разделения рения и примеси
Калий . . .	0,00081	58 000	Никель . . .	0,0208	2200
Сера . . .	0,0168	2 800	Молибден .	0,440	110
Железо . .	0,0116	4 100	Медь	0,007	6740
Олово . . .	0,200	230			

Получение перрената аммония из калиевой соли достигается методом электродиализа с применением ионообменных мембран типов, например, МАК и МКК. Для этого используют пятикамерный электродиализатор. В среднюю камеру заливают раствор перрената калия, в анодную — водный раствор аммиака; катодная и изолирующие камеры заполняют дистиллированной водой. При наложении электрического поля средняя камера обедняется рением, а анодная обогащается. Таким путем из раствора KReO_4 , содержащего 4,5 г/л Re, за 48 мин получают раствор NH_4ReO_4 , содержащий 12,5—13 г/л Re (напряжение на ванне 160 В, исходная концентрация аммиака 0,25 н.). Содержание калия в полученных анодных растворах отвечает его содержанию в воде и водном растворе аммиака. Наряду с калием при электродиализе отделяются и другие вредные примеси [111].

Не вызывает затруднений получение перрената аммония из сульфид рения (если рений осаждается в виде Re_2S_7). Для этого осадок обрабатывают аммиаком, добавляя перекись водорода [112]:



При упаривании полученного раствора кристаллизуется перренат аммония (см. рис. 76).

Ректификация Re_2O_7 при атмосферном давлении с помощью кварцевых тарельчатощелевых колонн позволяет получить (выход 80—88%) продукт, содержащий основные примеси — K, Na, Ca, Al, Fe, Mo, W и т. д., не более 10^{-3} — $10^{-4}\%$. Такую семиокись можно растворить в воде (бидистиллате) и нейтрализацией аммиаком осадить чистый перренат аммония [89, с. 91]. Этот процесс весьма подходит для очистки Re_2O_7 , полученной при переработке отходов металлического рения и его сплавов.

Наиболее трудно отделить от $(\text{NH}_4)_2\text{ReO}_4$ калий. Один из путей очистки — перекристаллизация. При кристаллизации перрената аммония изоморфный с ним перренат калия накапливается в первых выпавших кристаллах. Коэффициент кристаллизации D (по В. Г. Хлопину) определяется уравнением

$$\frac{x}{y} = D \frac{a-x}{b-y}, \quad (27)$$

где a — первоначальное количество микрокомпонента; x — количество микрокомпонента в твердой фазе; b — первоначальное количество макрокомпонента; y — количество макрокомпонента, выделившегося в твердую фазу. Коэффициент D для перрената калия не зависит от температуры в пределах 15 — 50° и равен 11,45 [113].

Уравнение (27) справедливо в том случае, если имеется равновесие между жидкой и твердой фазами и микрокомпонент равномерно распределен в кристаллах макрокомпонента. При несоблюдении этих условий, например при медленной кристаллизации (в результате изотермического испарения), распределение примеси определяется другим уравнением:

$$\lg \frac{y}{b} = K \lg \frac{x}{a}. \quad (28)$$

Коэффициент разделения K для перрената калия при изотермическом испарении растворов перрената аммония зависит от температуры и изменяется от 5,86 при 20° до 2,80 при 60° . Следовательно, таким способом выгоднее кристаллизовать при более низкой температуре [114].

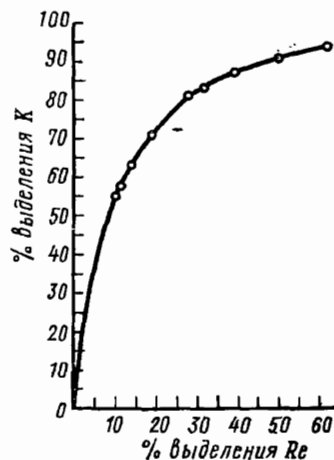


Рис. 81. Зависимость соосаждения калия от степени кристаллизации NH_4ReO_4 [113]

Дробную кристаллизацию перрената аммония (для очистки от калия) рекомендуется проводить в 4 серии с выделением в каждой серии 10% соли (рис. 81), что соответствует удалению 55% калия [113].

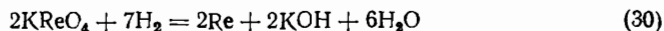
Для очистки растворов перрената аммония от примесей рекомендуется осажждать этиловым ксантатом (1%-ный раствор). Этот реактив осаждает из раствора примеси алюминия, кремния, мышьяка, щелочноземельных и тяжелых металлов [112]. Для осаждения примесей тяжелых металлов предложено применять тионалид [75].

Предложено также очищать перренат аммония через различные соединения. Так, термическим разложением перрената в атмосфере аргона с последующим окислением кислородом при 450° можно получить ренийевый ангидрид [76], а далее подвергнуть его ректификации и снова перевести в перренат аммония. Можно вести очистку через оксихлориды рения. При ректификации ReOCl_4 не отделяются вольфрам и молибден (их оксихлориды имеют близкие температуры кипения), но при разложении окситетрахлорида водой с добавлением H_2O_2 .



при отстаивании раствора осаждаются молибденовая и вольфрамовая кислоты. Лучшие результаты получены с триоксихлоридом ReO_3Cl . Для его получения перренат аммония разлагают в аргоне до ReO_2 , которую затем хлорируют смесью хлора и кислорода при 400—450°. Уже на стадии хлорирования часть примесей (Fe, Ni, Si, Al и др.) отделяется. Дальнейшую очистку окситрихлорида проводят двукратной ректификацией при атмосферном давлении. Очищенный триоксихлорид растворяют в воде и добавляют аммиак, в результате осаждаются перренат аммония. Таким путем можно получить соль очень высокой чистоты [89, с. 96].

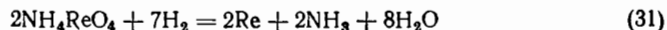
Получение металлического рения. Восстановление перренатов водородом. Металлический рений чаще всего получают восстановлением перрената калия или аммония водородом:



Восстанавливают KReO_4 обычно в два этапа. Сначала ведут процесс при низкой температуре — ниже температуры плавления соли (555°). По данным [7, с. 37], оптимальная температура первого этапа 480—500°. Восстанавливают в серебряных или никелевых лодочках. Полученный после первого восстановления порошок рения склонен к самовозгоранию, поэтому после выгрузки из печи его сразу высыпают в воду. Порошок тщательно отмывают от щелочи сначала горячей водой, затем разбавленной (1:3) соляной кислотой, снова водой для удаления кислоты и, наконец, спиртом и эфиром. Высушенный порошок подвергают второму, высокотемпературному, восстановлению (при ~1000°). Окончательно восстановленный рений обрабатывают концентрированной соляной кислотой для удаления примесей, промывают водой, спиртом, эфиром и высушивают. Получается темно-серый порошок рения (насыпная масса 1,5—1,7 г/см³), содержащий несколько десятых долей процента калия, 0,1—0,2% кислорода, ~0,01% же-

леза, тысячные доли процента кальция и магния. Особенно вредна примесь калия, которую не удастся удалить ни дополнительным восстановлением, ни самым тщательным промыванием. Можно предположить, что во время восстановления часть калия внедряется в кристаллическую решетку рения. Примесь калия делает порошок непригодным для получения пластичного рения. Штабики из такого порошка плохо спекаются; их плотность не удается довести выше 60% от теоретического [27].

Значительно более чистый металл получается восстановлением перрената аммония:



Чистота получаемого при этом рения в основном определяется чистотой исходного перрената аммония. Восстанавливают обычно в одну стадию при температуре порядка 800—850° [80, с. 71] или в две стадии при 300—500 и 1000°. Водород предварительно осушают, так как присутствие в нем влаги ухудшает качество металла [80, с. 130]. Промывать полученный рениевый порошок не требуется, так как аммиак уносится с током газа.

Восстанавливать перренаты калия и аммония можно также в водных растворах водородом под давлением. Как было показано расчетами [28], восстановление до металла по суммарному уравнению (30) возможно только в кислых растворах при $\text{pH} < 4$. При большем pH восстановление протекает только до ReO_2 . Оптимальными условиями восстановления в автоклавах является концентрация перрената калия 100 г/л, начальная кислотность 1 н. H_2SO_4 , давление водорода 60 атм, температура 200°. Получаемый в этих условиях порошок рения содержит не более 0,003% К, что отвечает чистоте металла, вырабатываемого обычно из перрената аммония. Однако порошки содержат примеси окислов рения, что делает необходимым дополнительное восстановление водородом при 850—900° [28]. Метод мало перспективен из-за сложности аппаратного оформления.

Восстановление двуокиси рения. Этот способ применяется в «хлорном» способе рафинирования рения [27]. Исходный порошок технического рения хлорируют при 600—700°; получается ReCl_5 , который очищают вакуумной дистилляцией. Хлорид разлагается водой. При этом 65—70% Re осаждается в виде гидратированной двуокиси. Полное разложение хлорида достигается при $\text{pH} 2,5\text{—}3$ [80, с. 71]. Отфильтрованный и промытый осадок сушат в вакууме и восстанавливают водородом в две стадии: сначала при 400—600°, затем при 800°. Раствор окисляют перекисью водорода, нейтрализуют аммиаком и выделяют из него перренат аммония, который возвращают на восстановление [27]. Метод приводит к хорошей очистке от примесей щелочных и щелочноземельных металлов. В то же время железо, кремний и ряд других примесей не отделяются.

Электролиз. В отличие от молибдена, вольфрама и других тугоплавких металлов рений может быть выделен электролизом из водных растворов. Преимуществом метода является возможность избежать длительных стадий упарки и кристаллизации перренатов.

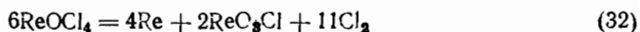
Рений обладает очень низким перенапряжением выделения водорода [7, с. 81], из-за чего получается низкий выход по току. Повышение плотности тока (до 100—200 А/дм²) позволяет увеличить производительность процесса и сделать его пригодным для получения рения [7, с. 100]. Выход по току увеличивается с концентрацией рения в растворе. Но практически часто приходится работать вместо оптимальной концентрации 500—100 г/л при сравнительно низких концентрациях (1—10 г/л Re), которые получаются, например, после реэкстракции из органических растворителей.

Электролиз ведут из растворов, подкисленных серной (35—100 г/л) или хлорной кислотой [98] и содержащих сульфат аммония или натрия (40—70 г/л). Эти добавки, по-видимому, препятствуют окислению поверхности катода либо способствуют растворению окислов с катода и тем самым облегчают восстановление рения [115]. В качестве катода используют тантал или нержавеющую сталь, в качестве анода — платину. Рений при электролизе получается в виде порошка (насыпная масса ~8 г/см³) или чешуек. Электролитный рений, полученный даже из растворов перрената калия, по чистоте не уступает рению, полученному восстановлением перрената аммония. Крупнокристаллическая структура электролитного рения мешает его переработке на компактный металл металлокерамическим способом. Более мелкий порошок (98% < 56 мкм) можно получить при электролизе с применением тока переменной полярности (импульсный ток), а также на установке с вращающимся барабанным катодом [89, с. 101]; но и такие порошки не годятся для металлокерамики. Порошок рения, полученный электролитическим путем, применяется для приготовления сплавов и других целей.

Термическая диссоциация соединений. Металлический рений может быть получен термической диссоциацией некоторых летучих соединений, таких, как карбонил $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ или галогениды. Карбонил рения получают действием CO на перренаты калия или аммония при 250—270° и 300—350 атм. Очищают его обработкой 10%-ным раствором едкого натра, перегонкой с водяным паром и возгонкой в вакууме. Карбонил разлагается выше 250° либо на нагретой поверхности с получением рениевого покрытия, либо в объеме с получением порошка. В карбонильном рении содержится около 0,1 % углерода [80, с. 87].

Из галогенидов рения предложено использовать хлорид ReCl_5 и оксихлорид ReOCl_4 . Преимуществом оксихлорида является то, что он испаряется без разложения и в газовой фазе устойчив до 650°, а ReCl_5 в парах при 190—200° диссоциирует на хлор и малолетучий ReCl_3 .

Хлорид и оксихлорид рения разлагают в вакууме или в атмосфере аргона при 1000—1200° на нагретой поверхности (вольфрамовая или молибденовая проволока, лента и т. п.):



Получается при этом плотное рениевое покрытие [80, с. 102].

Метод термической диссоциации соединений может представлять интерес для получения рения высокой чистоты.

Получение компактного рения. Для получения компактного рения как правило, пользуются металлокерамическим способом. Порошок металлического рения прессуют в штабики под давлением 4—5 т/см². Спекуют штабики в две стадии. Первое спекание ведут при 1100—1200° в вакууме (10⁻⁴—10⁻⁵ мм рт.ст.) или в атмосфере водорода. При этом, кроме упрочнения штабиков, происходит частичное удаление из рения летучих примесей. Второе спекание проводят при 2400—2700° в атмосфере водорода. Для этой цели служат установки, аналогичные применяемым для спекания вольфрама и молибдена.

При высокотемпературном спекании также удаляются летучие примеси, в частности щелочные металлы. Сообщалось, что выдержка штабиков во время спекания 2—3 ч при 2000° позволяет удалить более 90% К [80, с. 130]. При 2500° улетучиваются также Sn, Pb, Cu, Ca, Ni, Fe [7, с. 77] и Р [80, с. 128]. Достаточно полно удалить при этом калий не удастся. Спеченные штабики, полученные из чистого рениевого порошка, можно прокатывать, ковать и резать, хотя и с большими предосторожностями (многочисленные промежуточные отжиги). Возможна также горячая обработка рения в защитной среде выше температуры рекристаллизации [96, с. 101].

Компактный рений можно получить дуговой плавкой (в вакууме или в аргоне, с расходуемым или нерасходуемым электродом) или электронно-лучевой плавкой в печах с охлаждаемым медным кристаллизатором. Литой рений с трудом поддается обработке из-за своей крупнокристаллической структуры.

Для рафинирования рения можно воспользоваться зонной плавкой с нагревом от электрической дуги или с нагревом электронной бомбардировкой. Описана как бестигельная зонная плавка, так и горизонтальная плавка в охлаждаемом кристаллизаторе. Для очистки рения достаточно четырех проходов зоны со скоростью ~4 мм/ч или двух проходов со скоростью 2 мм/ч. При этом потери рения за счет испарения не превышают ~5% [116]. Зонная вакуумная плавка существенно снижает содержание металлических и газовых включений в рении. Зонноочищенный металл отличается наилучшими механическими свойствами [117]. Зонной плавке можно подвергать только достаточно чистый металл, в противном случае из-за выделения газов слитки плохо плавятся и вспучиваются.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Лебедев. Рений. Металлургиздат, 1963.
2. И. Друце. Рений, ИЛ, 1951.
3. R. Colton. The chemistry of rhenium and technetium. N-Y, 1966.
4. R. D. Peacock. The chemistry of technetium and rhenium. Amsterdam, 1966.
5. S. Tribalat. Rhenium et technetium. Paris, 1957.
6. В. Г. Торопов. Химия редких элементов, I, 18 (1954).
7. Рений. Тр. I Всесоюзного совещания по проблеме рения. АН СССР, 1961.
8. В. Krebs, A. Müller, H. Beyer. Inorg. Chem., 8, 436 (1969).
9. Л. А. Ниссельсон, Р. К. Николаев, И. И. Василевская, А. Г. Васильева. ЖНХ, 14, 1136 (1969).

10. W. T. Smith, L. E. Line, W. A. Blett. J. Amer. Chem. Soc., **74**, 4964 (1952).
11. Г. А. Семенов, К. В. Овчинников. ЖОХ, **35**, 1517 (1965).
12. H. Beyer, O. Glemser, B. Krebs, G. Wagner. Z. anorgan. Ch., **376**, 87 (1970).
13. Неорганические синтезы. ИЛ, **3**, 268 (1952).
14. Ю. Я. Гук ова, М. И. Ермо лаев. ЖНХ, **18**, 2296 (1973).
15. В. И. Деев, В. И. Смирнов. Докл. АН СССР, **140**, 822 (1961).
16. Ю. Я. Гук ова, М. И. Ермо лаев. ЖНХ, **13**, 1479 (1968).
17. S. Tribalat, D. Delafrosse, C. Piolet. Compt rend. Acad. Sci., **261**, 1008 (1965).
18. S. Tribalat, M. L. Jungfleisch, D. Delafrosse. Compt rend. Acad. Sci., **259**, 2109 (1964).
19. F. Hurst, P. Gibart, K. Traore. Compt rend. Acad. Sci., **C 263**, 97 (1966).
20. В. Е. Плющев, М. Б. Варфоломеев. Изв. АН СССР, НМ, **2**, 899 (1966).
21. М. Б. Варфоломеев, Н. Б. Яковлева, В. Е. Плющев. ЖНХ, **14**, 68 (1969).
22. А. С. Селиванова, К. С. Билинкис. Тр. МИТХТ им. М. В. Ломоносова, **7**, 171 (1958).
23. А. С. Малюгин, А. Д. Погорелый. Изв. вузов, ЦМ, № 2, 101 (1965).
24. Ю. Е. Ратнер, Ю. В. Цветков, Л. Г. Березкина. ЖНХ, **13**, 1516 (1968).
25. D. Schab. Freiburger Forschungsh., **B**, 158, 3 (1971).
26. М. И. Ермо лаев, Ю. Я. Гук ова. Тр. Воронежского технолог. ин-та, **18**, 5 (1970).
27. P. E. Rosenbaum, R. L. Runk, J. E. Campbell. J. Electrochem. Soc., **103**, 518 (1956).
28. А. Н. Зеликман, В. Ф. При туло. Изв. вузов, ЦМ, **4**, 111 (1961).
29. J. M. Longo, A. W. Sleight. Inorgan. Chem., **7**, 108 (1968).
30. B. L. Chamberland. Inorgan. Chem., **8**, 1183 (1969).
31. K. Traore. Bull. Soc. chim. France, **1284** (1965).
32. B. Krebs, A. Müller, H. Beyer. Z. anorgan. Ch. **362**, 44 (1968).
33. G. Odent. Rev. chim. minerale, **6**, 933 (1969).
34. А. Н. Зеликман, М. В. Теслицкая, Э. Д. Евстигнеева. Изв. АН СССР, НМ, **7**, 314 (1971).
35. И. А. Глухов, С. Б. Давидянц, Н. А. Ельманова, М. А. Юнусов. ЖНХ, **8**, 94 (1963).
36. G. Odent. Rev. chim. minerale, **8**, 145 (1971).
37. В. А. Оболончик. Селениды. «Металлургия», 1972.
38. А. А. Опаловский, В. Е. Федоров, Е. У. Лобков. Изв. СО АН СССР, № 2, сер. хим., вып. **1**, 144 (1971).
39. А. А. Янаки, В. А. Оболончик, Р. В. Скользdra. Изв. АН СССР, НМ, **7**, 862 (1971).
40. J. H. Canterford, T. A. O'Donnell, A. B. Waugh. Austral. J. Chem., **24**, 243 (1971).
41. D. E. La Valle, R. M. Steele, W. T. Smith. J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 260 (1966).
42. R. L. Johnson, B. Sieget. J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 2391 (1969).
43. J. H. Canterford, A. B. Waugh. Inorg. Nucl. Chem. Lett., **7**, 395 (1971).
44. Д. В. Дробот, Б. Г. Коршунов, В. А. Александрова. ЖНХ, **13**, 3354 (1968); **14**, 859 (1969).
45. J. R. Anderson, J. C. Sheldon. Inorgan. Chem., **7**, 2602 (1968).
46. H. Müller, R. Washinski. Inorg. Nucl. Chem. Lett., **8**, 413 (1972).
47. Н. В. Барышников, А. Н. Зеликман. Изв. вузов, ЦМ, № 6, 98 (1962).

48. Д. В. Дробот, Б. Г. Коршунов, Б. Шаркади. Изв. вузов, ЦМ, № 3, 82 (1971).
49. Д. В. Дробот, Б. Г. Коршунов, В. А. Александрова. ЖНХ, 17, 1762 (1972).
50. А. Вреннер, Н. J. Anderson. J. Electrochem. Soc., 118, 373 (1971).
51. P. W. Fraiss, C. J. L. Lock, A. Guest. Chem. Commun. N 2, 75 (1971).
52. Д. В. Дробот, Л. Г. Михайлова. ЖНХ, 18, 31 (1973).
53. Е. Г. Ипполитов, Н. С. Николаев. Изв. АН СССР, ОХН, 748 (1962).
54. Б. Н. Иванов-Эмин, Д. К. Чакрабартти. ЖНХ, 12, 2429 (1967).
55. J. E. Fergusson, J. L. Love. Austral. J. Chem., 24, 2689 (1971).
56. B. J. Brisdon, D. A. Edwards. Inorgan. Chem., 7, 1898 (1968).
57. D. E. Grove, N. P. Johnson, G. Wilkinson. Inorgan. Chem. 8, 1196 (1969).
58. М. Е. Кост, Д. Б. Инкин, А. И. Константинова. ЖНХ, 12, 2932 (1967).
59. Г. В. Самсонов. Нитриды. «Наукова думка», Киев, 1969.
60. А. А. Бабад-Захряпин, Л. Т. Лысенко, Л. М. Герт, Л. Р. Валявко. Изв. АН СССР, ХМ, 5, 1133 (1969).
61. А. А. Гинзбург. ЖПХ, 34, 2569 (1961).
62. Н. А. Белозерский. Карбонилы металлов. Металлургиздат, 1958.
63. R. Colton, J. C. Knapp. Austral. J. Chem., 25, 9 (1972).
64. Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, К. Б. Поварова. Сплавы рения. «Наука», 1965.
65. В. А. Бардин, К. И. Петров, К. А. Большаков. ЖНХ, 11, 2101 (1966).
66. К. А. Большаков, Н. М. Снницын, В. Ф. Травкин, В. В. Борисов. Докл. АН СССР, 177, 344 (1967).
67. Д. И. Рябчиков, И. Н. Назаренко. ЖНХ, 7, 931 (1962).
68. Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков. Аналитическая химия рения. «Наука», 1974.
69. Д. И. Рябчиков, Л. В. Борисова. ДАН СССР, 145, 355 (1962).
70. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия, ч. 3, «Мир», 1969.
71. Б. И. Коган. Редкие элементы. Сырье и экономика, 7, 4 (1972).
72. В. А. Бардин, М. Н. Бутова, Р. В. Попов, И. Н. Березина, В. П. Лупол. Цвет. металлургия, № 12, 34 (1972).
73. В. И. Бибикова, З. А. Горнова, Т. И. Дарвойд, Н. А. Касаткина, З. М. Никитина, С. В. Постникова, П. А. Резник. Рассеянные металлы (индий, галлий, таллий, рений). Области освоенного и возможного применения. Изд. ВИНТИ, 1959.
74. Metals Week, 44, N 32, 10 (1973).
75. C. Saueg-zorfe, C. Wesk. Пат. ГДР, 67108, 1969.
76. В. И. Бибикова, И. И. Василевская, А. Г. Васильева, Л. А. Ниссельсон. ЖПХ, 46, 1115 (1973).
77. В. В. Иванов, Е. М. Поплавко, В. Н. Горохова. Геохимия рения. «Наука», 1969.
78. В. Л. Покровская. Редкие элементы. Сырье и экономика. 1, 77 (1968).
79. В. Л. Покровская. Редкие элементы. Сырье и экономика. 5, 49 (1970).
80. Рений. Тр. II Всесоюзного совещания по проблеме рения. «Наука», 1974.
81. В. В. Родзаевский. Рений. Сырьевые ресурсы и технология производства. Изд. ин-та «Цветметинформация», 1970.
82. W. Feit. Angew. Chemie, 46, 216 (1933).
83. G. G r ä f. Freiburger Forschungsh., B, 60, 31 (1961).

84. D. C. Whitney, R. M. Diamond. J. Phys. Chem., 67, 209 (1963).
85. Ю. А. Банковский, Е. Лобанова. Изв. АН Латв. ССР, 97 (1960).
86. П. И. Федоров, С. В. Постникова, Л. А. Стифиенко. ЖНХ, 7, 1670 (1972).
87. К. А. Большаков, Г. И. Кутыгина, В. А. Бардин. ЖНХ, 14, 1942 (1969).
88. С. М. Барышникова, В. И. Бибикова. ЖНХ, 15, 774 (1970).
89. Металлургия рения. Тр. III Всесоюзного совещания по проблеме рения (ч. I). «Наука», 1970.
90. К. Б. Лебедев, Т. Д. Гусарова, В. Т. Власьева. Тр. ин-та металлургии и обог. АН Каз. ССР, 12, 168 (1965).
91. В. Г. Ковыршин, В. К. Аполлонов. Цвет. металлы, № 8, 67 (1957).
92. К. Б. Лебедев, Т. Ш. Тюреходжаева. Тр. ин-та металлургии и обог. АН Каз. ССР, 6, 148 (1963).
93. К. Б. Лебедев, С. А. Агеев, В. В. Ермилов. Тр. ин-та металлургии и обог. АН Каз. ССР, 9, 130 (1964).
94. К. Б. Лебедев, С. А. Агеев, В. А. Васильева, С. Найманов, Т. Ш. Тюреходжаева. Цвет. металлургия, № 23, 22 (1964).
95. В. И. Бибикова, В. В. Ильченко, З. А. Семенова. Теория и практика сорбционных процессов, 2, 136 (1968).
96. Rhenium. Papers Sympos. Ed. B. W. Gonser, N-Y. 1962.
97. В. Ф. Травкин, Н. М. Синицын, Э. Н. Меркин. Цвет. металлургия, № 24, 20 (1967).
98. П. Е. Черчуорд, Дж. Б. Розенбаум. В сб. Гидрометаллургия. «Металлургия», 171 (1971).
99. В. А. Бардин, К. А. Большаков. ЖНХ, 11, 1081 (1966).
100. К. А. Большаков, Н. И. Гельперин, В. А. Бардин, В. З. Гришко, Г. Л. Плотинский. ЖНХ, 12, 2152 (1967).
101. W. H. Davenport. Chem. Eng, 70, № 13, 88 (1963).
102. В. В. Родзаевский, А. Е. Белоусова. Цвет. металлургия, № 12, 33 (1960).
103. К. Б. Лебедев, С. А. Агеев. Металлургическая и хим. пром-сть Казахстана, № 6, 31 (1962).
104. Экстракция и сорбция в металлургии молибдена, вольфрама и рения. Изд. ин-та «Цветметинформация», 1971.
105. G. Lindeman. Neue Hütte, 2, 200 (1957).
106. G. Graf. Freiburger Forschungsh., B, 64, 91 (1962).
107. E. Scheffler, S. Ziegenbalg. Freiburger Forschungsh., B, 99, 43 (1964).
108. В. А. Оболончик. ЖПХ, 37, 2046 (1964).
109. H. Martens, S. Ziegenbalg. Freiburger Forschungsh., B, 99, 65 (1964).
110. В. Г. Ковыршин. Цвет. металлы, № 10, 43 (1958).
111. К. В. Марунова, Л. П. Рузинов, М. А. Степанова, Г. Н. Гуц. Тр. Гиредмета, 38, 65 (1972).
112. R. Zimmerli, E. E. Malouf, J. D. Prater. Пат. США, 2972531 (1961).
113. Г. И. Абашин. Цвет. металлургия, 12, 26 (1964).
114. А. С. Малюгин, А. Д. Погорелый. Изв. вузов, ЦМ, № 5, 88 (1964).
115. А. А. Никитина, З. А. Соловьева, З. М. Соминская, А. В. Ваграмян. Электрохимия, 1, 748 (1965).
116. С. В. Постникова, В. А. Каплевский, Н. С. Цорнева, Л. И. Вороненко. Тр. Гиредмета, 38, 47 (1972).
117. Е. М. Савицкий, Г. Е. Чуприков. Изв. АН СССР. «Металлургия», № 4, 137 (1962).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава I. Ванадий	3
Химия ванадия	5
Физические и химические свойства (6). Соединения с кислородом (6). Соединения с галогенами (12). Соединения с серой (14). Соединения с другими неметаллами (15). Гетерополи-соединения ванадия (16). Органические комплексные соединения (16).	
Технология ванадия	16
Важнейшие области применения (16). Минералы, руды и месторождения. Обогащение ванадиевых руд (18). Современное состояние производства. Сведения по экономике (20). Извлечение ванадия из фосфористого чугуна (21). Извлечение ванадия из титаномагнетитовых руд (22). Состав и структура ванадиевых шлаков (22). Извлечение ванадия из передельных шлаков (23). Извлечение ванадия из карнититовых руд (30). Извлечение ванадия из других видов сырья (32). Выплавка феррованадия (33). Хлорирование феррованадия (35).	
Глава II. Ниобий и тантал	38
Химия ниобия и тантала	38
Ниобий	39
Физические и химические свойства (39). Соединения с кислородом (40). Соединения с галогенами (44). Соединения с другими неметаллами (52). Органические комплексные соединения (52).	
Тантал	53
Физические и химические свойства (53). Соединения с кислородом (55). Соединения с галогенами (56). Соединения с другими неметаллами (60).	
Технология ниобия и тантала	60
Важнейшие области применения (60). Минералы, руды и месторождения (62). Обогащение руд (64). Переработка концентратов (66). Переработка феррониобия (77). Получение металлических ниобия и тантала (84). Техника безопасности в технологии ниобия и тантала (88). Литература (89).	
Глава III. Селен и теллур	92
Исторические сведения (92).	
Химия селена и теллура	93
Изотопный состав (93). Аллотропия (93). Химические свойства (95). Соединения с кислородом (96). Селениты и теллуриды (100). Селенаты и теллуриды (102). Селено- и теллуруполитионаты (104). Соли селена и теллура (104). Галогениды (105). Цианиды и роданиды (110). Селеноводород и теллуrowодород (110). Соединения с прочими неметаллами (111). Селениды и теллуриды металлов (113). Комплексные соединения (114). Селен- и теллуорорганические соединения (115).	
Технология селена и теллура	116
Основные области применения (116). Распространение в природе. Типы месторождений (117). Распределение селена и теллура при переработке полезных ископаемых. Источник их получения (118). Способы вскрытия материалов и перевода селена и теллура в раствор (121). Способы выделения селена и теллура из растворов и получения их в элементарном виде (129). Извлечение селена и теллура из шламов сернокислотного и целлюлозно-бумажного производства (133). Извлечение селена и теллура из медьэлектролитных шламов (136). Извлечение селена и теллура из продуктов свинцового производства (143). Извлечение селена и теллура из прочих видов сырья (144). Экономика извлечения селена и теллура из различных видов сырья (145). Рафинирование селена и теллура (146). Получение важнейших соединений селена и теллура (153). Техника безопасности (154). Литература (155).	
Глава IV. Молибден	159
Характеристика подгруппы (159).	
Химия молибдена	160
Физические и химические свойства (160). Соединения с кислородом (162). Соединения с галогенами (177). Соединения с серой, селеном и теллуrom (180). Соединения с азотом, фосфором и мышьяком (181). Соединения с углеродом (182). Соединения с кремнием и бором (182). Взаимодействие с металлами (183). Важнейшие области применения молибдена и экономика (183).	
Технология молибдена	184
Минералы, руды и месторождения (184). Переработка молибденовых концентратов (187). Химическая переработка «огарка» от обжига богатых молибденитовых концентратов (197). Переработка отвалов после выщелачивания огарка растворами аммиака (202). Обработка молибденитовых концентратов азотной кислотой (204). Извлечение молибдена из низкопроцентных промежуточных продуктов обогащения медно-молибденовых и медных руд (207). Извлечение молибдена из сульфидно-окисленных и окисленных руд (210). Хлорирование молибденовых огарков, окисленных промежуточных продуктов и чистых соединений молибдена (211). Извлечение молибдена из растворов (211). Экстракция молибдена органическими растворителями (211). Ионный обмен и сорбция на углях (214). Получение металлического молибдена (218).	

Глава V. Вольфрам	222
Химия вольфрама	222
Физические и химические свойства (222). Соединения с кислородом (223). Соединения вольфрама с галогенами (234). Соединения с серой, селеном и теллуром (237). Соединения с азотом, фосфором и мышьяком (238). Соединения с углеродом (239). Соединения с кремнием и бором (239). Соединения с водородом (240). Взаимодействие с металлами (240). Комплексные соединения молибдена и вольфрама (240). Важнейшие области применения и экономика вольфрама (244).	
Технология вольфрама	246
Минералы, руды и месторождения (246). Обогащение руд (247). Разложение (вскрытие) концентратов (248). Очистка и выделение соединений вольфрама после щелочного разложения концентратов (260). Экстракционные и ионообменные способы извлечения и очистки соединений вольфрама (266). Получение металлического вольфрама (269). Литература (275).	
Глава VI. Рений	277
Физические и химические свойства (278). Соединения с кислородом (279). Соли ренийевых кислот (282). Халькогениды рения (283). Галогениды рения (285). Соединения рения с прочными неметаллами (289). Комплексные соединения (290). Органические соединения (291). Взаимодействие с металлами (291).	
Технология рения	292
Важнейшие области применения (292). Типы месторождений ренийсодержащих руд (293). Распределение рения при переработке минерального сырья (294). Перевод рения в раствор (297). Выделение рения из растворов (297). Некоторые технологические схемы извлечения рения (303). Получение и очистка перрената аммония (306). Получение металлического рения (312). Получение компактного рения (315). Литература (315).	

*Павел Сергеевич Киндяков, Борис Георгиевич Коршунов,
Павел Ильич Федоров, Игорь Павлович Кисляков*

Химия и технология редких и рассеянных элементов

Часть III

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

Т—18444. Сдано в набор 12/II-76 г. Подп. к печати 7/X-76 г. Формат 60×90¹/₁₆. Бум. тип. № 3.
Объем 20 печ. л. (Усл. п. л. 20). Уч.-изд. л. 21,22. Изд. № ХИМ—541а. Тираж 7 000 экз.
Цена 90 коп.

План выпуска литературы издательства
«Высшая школа» (вузы и техникумы) на 1976 г. Позиция № 79.
Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14.

Издательство «Высшая школа»
Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97. Зак. 206.