

Б. Г. Коршунов

А.М.Резник

С.А.Семенов

СКАНДИЙ



• МЕТАЛЛУРГИЯ •

Скандий. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. М.: Металлургия, 1987. 184 с.

На основе современных достижений науки и технологии рассмотрен комплекс проблем, включающий сырьевую базу, физико-химические основы и способы получения, свойства и области применения скандия. Подробно рассмотрены состояние элемента в водных растворах, способы его выделения (экстракция, ионообменные и осадительные способы). Представлены сведения о получении особо чистых соединений скандия и металлического скандия.

Предназначена для инженерно-технических работников цветной и редкоземельной металлургии. Может быть полезна преподавателям, аспирантам и студентам вузов. Ил. 38. Табл. 28. Библиогр. список: 488 назв.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Введение	5
Глава I. Свойства скандия и его соединений. Области применения	6
1. Физические свойства	6
2. Химические свойства	7
3. Области применения скандия и его соединений	28
Глава II. Минерально-сырьевая база скандия	30
1. Геохимия скандия	30
2. Основные виды минерального сырья, содержащего скандий	33
Глава III. Переработка скандийсодержащего сырья и первичное концентрирование скандия	39
1. Способы разложения	39
2. Состояние скандия в водных растворах	40
3. Методы осаждения	59
4. Экстракционные методы	66
5. Ионообменные методы	106
Глава IV. Извлечение скандия из различных видов сырья	122
1. Титановое сырье	122
2. Бокситы	132
3. Циркониевые концентраты	134
4. Отходы вольфрамового и оловянного производства	140
5. Урановые руды	145
6. Другие виды сырья	150
Глава V. Получение металлического скандия и его сплавов	153
1. Восстановление скандия из различных соединений	153
2. Получение скандия высокой чистоты	157
3. Получение фольги, пленок скандия и скандийсодержащих лигатур	159
4. Скандийсодержащие сплавы	162
5. Токсикология скандия	166
Библиографический список	166

145003

Центральная
научная библиотека
Уральского отделения
АН СССР

К 2603000000 - 202
040(01) - 87 119 - 87

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основными направлениями экономического и социального развития СССР на 1986–1990 годы и на период до 2000 года предусмотрено развитие опережающими темпами редкометалльной промышленности.

Скандий — один из наиболее дорогих металлов с ограниченным объемом производства и практического использования. Это объясняется отсутствием концентрированных источников природного скандия и недостаточной эффективностью существующих технологических схем извлечения рассеянного скандия.

Благодаря специфическим свойствам металла (высокая температура плавления, малая плотность и др.) и его соединений интерес к скандию с каждым годом возрастает, и это определяет перспективность его использования в производстве сплавов, огнеупоров, радиоэлектронике, космической технике.

В течение последних 20 лет публикаций по скандию было явно недостаточно.

Так, в 1969 г. в СССР была издана монография Л.В. Фаворской "Химическая технология скандия" (Алма-Ата, ОНТИ Каз. ИМСа), а в 1976 г. — "Химия и технология редких и рассеянных элементов" под ред. К.А. Большакова (М., "Высшая школа"). Эти книги не отражают направлений в технологии и применении, развитых к настоящему времени. Известная монография "Scandium. Its Occurrence, Chemistry, Physics, Metallurgy, Biology and Technology" / Horovitz C.T., Gschneidner K.A., Melson G.A., a.o. Eds. Academic Press. London, N.Y. — San — Francisco, 1975. 598 p. на русский язык не переводилась и мало доступна читателю.

Авторы настоящей книги поставили перед собой задачу — осветить современное состояние различных сторон технологии скандия: производства важнейших химических соединений из различных видов металлургического сырья, процессов получения скандия и его сплавов. Значительное внимание при этом уделено физико-химическим основам процессов и новым технологическим направлениям.

Авторы выражают глубокую благодарность докт. техн. наук Л.Н. Комиссаровой за ценные указания в период подготовки рукописи к печати.

ВВЕДЕНИЕ

Элемент № 21, названный Д.И. Менделеевым экабором, гениально предсказан им в 1871 г. В журнале Русского химического общества за 1871 г. были впервые описаны свойства неоткрытого еще элемента: "Экабор в отдельности должен представлять собой металл . . . Этот металл будет нелетуч, потому что и все металлы в четных рядах во всех группах (кроме I) нелетучи; следовательно, он едва ли может быть открыт обычным путем спектрального анализа. Воду во всяком случае он не будет разлагать при обыкновенной температуре, а при некотором возвышении температуры разложит, подобно тому, как это производят и многие в этом краю помещенные металлы, образуя основной окисел. Он будет, конечно, растворяться в кислотах . . .". В 1879 г. шведский химик Ларс Фредерик Нильсон, работая над извлечением редкоземельного элемента иттербия, обнаружил новую "редкую землю". Ее свойства совпадали со свойствами оксида экабора. В честь Скандинавии Нильсон назвал новый элемент скандием.

Сложность получения в чистом виде долгое время препятствовала изучению свойств скандия и его соединений, нахождению областей применения. Сравнительно чистый металлический скандий (94–98 %) получен лишь в 1937 г.

Последнее десятилетие ознаменовалось значительными достижениями в развитии способов извлечения скандия из отходов и промпродуктов металлургических производств, получения различных его соединений, изыскания новых областей применения. В настоящее время производятся оксид, хлорид, фторид, нитрат, оксалат, селенид, сульфат, теллурид скандия, а также металлический скандий в виде слитков, проволоки, литых стержней, фольги, порошка. Чистота соединений и металла достигают 99,0–99,9999 %. Возрастающее внимание уделяется разработке технологических процессов попутного извлечения скандия в крупнотоннажных производствах алюминия, титана, урана, вольфрама, олова, циркония. Извлечение из отходов цветной металлургии делает возможным не только получение в год нескольких десятков тонн скандия, но и расширяет его сырьевую базу, повышает комплексность использования металлургического сырья, приводит к снижению стоимости металла.

Глава I. СВОЙСТВА СКАНДИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Атомные свойства. Атомный номер скандия 21, атомная масса 44,9559. Он элемент побочной подгруппы III группы Периодической системы элементов.

В природе известен один стабильный изотоп ^{45}Sc . Искусственные радиоактивные изотопы (в скобках — тип распада, период полураспада): ^{40}Sc (β^+ , 183 мс), ^{41}Sc (β^+ , 596 мс), ^{42}Sc (β^+ , 61 с), ^{43}Sc (β^+ , 3,89 ч), ^{44}Sc (β^+ , 3,92 ч), ^{46}Sc (β^+ , 83,82 сут), ^{47}Sc (β^+ , 3,35 сут), ^{48}Sc (β^+ , 43,67 ч), ^{49}Sc (β^+ , 57,2 мин), ^{50}Sc (β^+ , 1,7 мин), ^{51}Sc (β^+ , 12,4 с), ^{52}Sc (β^+ , 8 с). Электронная конфигурация газообразного атома скандия $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$. В паре устойчива двухатомная молекула Sc_2 , для которой $\Delta H_{298}^\circ = -648,4$ кДж/моль, $\Delta G_{298}^\circ = -592,7$ кДж/моль [1]; для процесса $2\text{Sc} = \text{Sc}_2$ $\Delta H_{298}^\circ = -108,4$ кДж/моль.

Потенциалы ионизации, эВ: $\text{Sc}^0 \rightarrow \text{Sc}^+ \rightarrow \text{Sc}^{2+} \rightarrow \text{Sc}^{3+} \rightarrow \text{Sc}^{4+} \rightarrow \text{Sc}^{5+} \rightarrow \text{Sc}^{6+}$ равны соответственно 6,54; 12,80; 24,76; 73,47; 91,66; 111,1 [2].

Кристаллическая структура, полиморфизм. Основная устойчивая модификация скандия имеет гексагональную плотнейшую решетку ($\alpha\text{-Sc}$) с постоянными $a = 0,33085$, $c = 0,52680$ нм, которая при нагревании переходит в объемно-центрированную кубическую ($\beta\text{-Sc}$) [3]. Постоянные кристаллической решетки $\beta\text{-Sc}$ в литературных источниках отсутствуют. Рентгенографическая плотность скандия 2,989 г/см³; атомный радиус 0,16406 нм; атомный объем 15,041 см³/моль; температура полиморфного перехода 1337 °C.

Термические свойства. Температура плавления скандия 1541 °C; температура кипения при давлении 0,1 МПа 2836 °C [4]; теплоемкость при 25 °C 25,52 Дж/(моль · °C), при 1200 °C — около 39,8 Дж/(моль · °C) энтропия $S_{298}^\circ = 34,806$ Дж/(моль · °C) [5]; теплота полиморфного превращения 4,011 кДж/моль; теплота плавления 14,106 кДж/моль. По данным работы [4], теплота сублимации при 25 °C составляет 378,09 кДж/моль, теплота кипения 314,4 кДж/моль. Коэффициент термического расширения, измеренный Спеддингом рентгеновским методом, составляет (соответственно по осям a , c и средний при 0 °C): $\alpha_a = 7,55 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_c = 15,68 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_{\text{ср}} = 10,26 \cdot 10^{-6}$. Теплопроводность скандия 0,157 В/(Ом · °C). Давление пара описывается уравнением

$$\lg P = - \frac{17180}{T} + 10,510 \quad [6].$$

Механические свойства. Твердость монокристаллического скандия по плоскости (0001) втрое выше, чем по перпендикулярной плоскости (1010) [3]. Значение твердости сильно зависит от содержания примесей в образце, вида механической обработки. Отожженные образцы с минимальным содержанием примесей, в особенности — кислорода, имеют наименьшую твердость. Рекомендуемые Гшнайндером значения: микротвердости 490 МПа, твердости по Виккерсу 350 МПа, по Бринеллю 390 МПа, по Роквеллу 85Н.

Скандий с содержанием кислорода менее 200 частей на миллион легко деформируется на холоду — степень обжатия при прокатке составляет 3–20 %, при 700 °C — 50 %. Изотермическая сжимаемость при комнатной температуре при давлениях от 0 до 4,5 ГПа составляет 17,8 1/пПа; адиабатическая сжимаемость 14,96 1/пПа (Браун, Армстронг), модуль Юнга, по данным тех же авторов, 75,2 ГПа.

Электрические и магнитные свойства. Наиболее надежные данные о магнитной восприимчивости (χ_m) получены в работе [7]: для поликристаллического образца (300 К) $\chi_m = 295,8 \cdot 10^{-6}$. Удельное электросопротивление (отожженные образцы),

мКОм · см: поликристаллического образца $\rho^{298} = 51 \div 41$, в направлении оси a $\rho^{298} = 64 \div 22$, оси c — $\rho^{298} = 28 \div 69$ [8].

Значение коэффициента Холла для монокристалла составляет $R_I = -0,957 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл, $R_{II} = -0,305 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл [8, 9].

Скандий до температуры 0,032 К не обнаруживает сверхпроводимости. Термоэлектрические свойства скандия зависят от содержания примесей в образце. Данные, полученные различными авторами, не согласуются.

2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Скандий — химически активный металл, непосредственно реагирует с кислородом, галогенами, серой, углеродом. На воздухе образующаяся на поверхности металла пленка оксида предотвращает дальнейшее окисление. С азотом скандий реагирует при температуре выше 500 °C, образуя нитрид; при нагревании вытесняет водород из воды, легко растворяется в минеральных кислотах, за исключением хромовой и плавиковой; медленно реагирует с концентрированным раствором едкого натра.

Радиус иона $\text{Sc}^{3+} \sim 0,083$ нм — меньше, чем радиус иона Y^{3+} (0,097 нм) и трехзарядных ионов РЗЭ (0,088–0,103 нм, по Н.В. Белову и Г.В. Боклю), поэтому в соединениях скандия сильнее выражено стремление к гидролизу, чем в аналогичных РЗЭ. Скандий склонен к образованию двойных и комплексных соединений с анионами и нейтральными лигандами в большей мере, чем РЗЭ.

Соединения с кислородом

Оксид скандия. Известен один оксид Sc_2O_3 , который получается в результате прокалывания гидроксида, карбоната, оксалата, сульфата, нитрата скандия. Система $\text{Sc}-\text{O}$ показана на рис. 1 (Купрашвили И.С. и др.).

Система характеризуется полной смешиваемостью компонентов в жидком состоянии, образованием эвтектики между $\beta\text{-Sc}$ и Sc_2O_3 при 1560 ± 10 °C и содержании ~ 35 % (ат.) кислорода, а также образованием эвтектоида между $\alpha\text{-Sc}$ и Sc_2O_3 при 1130 ± 10 °C и содержании ~ 16 % (ат.) кислорода. Максимальная растворимость кислорода в $\beta\text{-Sc}$ достигает ~ 33 % (ат.) при 1560 °C и ~ 11 % (ат.) при 1130 °C в $\alpha\text{-Sc}$. При понижении температуры до комнатной растворимость кислорода в скандии снижается до ~ 2,5 % (ат.). Моноксид ScO при изучении системы не обнаружен. Добавки кислорода к скандию повышают температуру его плавления до ~ 1650 °C при содержании ~ 8 % (ат.) кислорода и затем понижают ее до температуры эвтектики (1560 °C).

Sc_2O_3 — белый порошок ($t_{\text{пл}} = 2480$ °C), плотность 3,864 г/см³, кристаллизуется в кубической сингонии с параметром решетки $a = 0,9845$ нм. Для реакции образования $\Delta H_{298}^\circ = -1909,9$ кДж/моль; $\Delta G_{298}^\circ = -1820,59$ кДж/моль; $\Delta S_{298}^\circ = 299,8$ Дж/(моль · °C); удельная теплоемкость (по Хуберу) $c_p = 121,13 + 4,19 \cdot 10^{-3} T - 29,81 \cdot 10^{-5} T^2$ Дж/(моль · °C) (25–1525 °C).

В воде Sc_2O_3 практически не растворяется, плохо растворяется в холодных разбавленных кислотах, хорошо — в концентрированных. Этот оксид не реагирует с ниобием, молибденом и вольфрамом вплоть до 2300 °C, не взаимодействует с танталом при 2250 °C и углеродом угля при 1900 °C. Взаимодействие с основными огнеупорными оксидами начинается: при 1900 °C — с BeO , 2100 °C — с MgO , 1900 °C — с Al_2O_3 , 2025 °C — с CaO , 2250 °C — с ZrO_2 . Оксид скандия взаимодействует с оксидами щелочных металлов, образуя, например, LiScO_2 (тетрагональная структура, $a = 0,443$ нм, $c = 1,069$ нм), NaScO_2 (гексагонально-ромбоэдрическая структура, $a = 0,3167$ нм, $c = 1,609$ нм). С оксидами железа и алюминия образует соединения ScFeO_3 , ScAlO_3 .

При окислении металлического скандия возможно первоначальное образование оксида $\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x = 0 \div 0,11$, который при дальнейшем нагревании в окислительной среде переходит в Sc_2O_3 . Взаимодействие скандия с кислородом и азотом

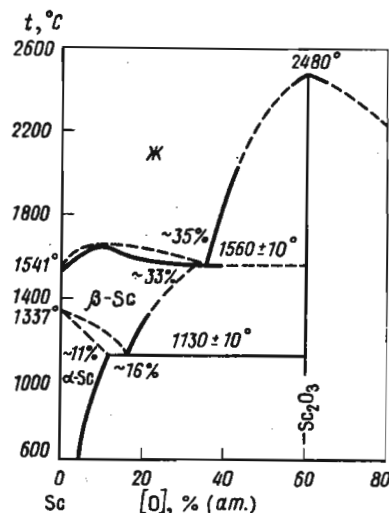
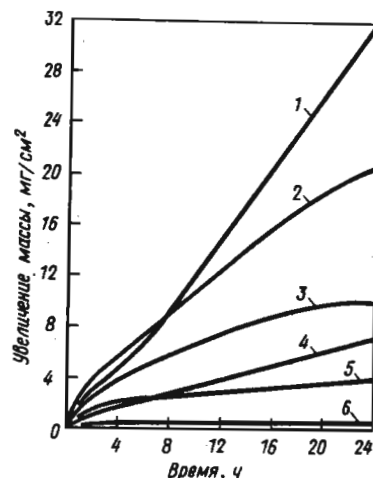


Рис. 1. Система скандий-кислород

Рис. 2. Взаимодействие скандия с кислородом, азотом и воздухом при различных выдержке и температуре: 1 — O_2 , 800°C; 2 — $\text{N}_2 + \text{O}_2$, 800°C; 3 — воздух, 800°C; 4 — воздух, 600°C; 5 — N_2 , 800°C; 6 — воздух, 400°C



при различной температуре иллюстрирует рис. 2 (Гейзельман); эти данные подтверждаются полученными Спицыным В.И., Комиссаровой Л.Н. и другими авторами. Коэффициент его линейного термического расширения $9,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, теплопроводность при 140 °C $0,067 \text{ Дж/(см} \cdot \text{с} \cdot ^\circ\text{C)}$ [10].

Гидроксид скандия — амфотерное соединение. Осаждается в виде белого студенистого осадка действием на растворы солей скандия растворами аммиака или разбавленными растворами NaOH ; pH начала выделения — 4,8–4,9. При осаждении образуются малорастворимые основные соединения, которые при увеличении концентрации ионов OH^- превращаются в $\text{Sc}(\text{OH})_3$.

Кислотная диссоциация гидратированного иона скандия $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightleftharpoons [\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}^+$ сопровождается полимеризацией $2[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Sc}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{OH})_2]^{4+}$ и далее образованием ионов $[\text{Sc}((\text{OH})_2\text{Sc})_n]^{(3+n)+}$, которые находятся в равновесии с мономерными ионами $[\text{Sc}(\text{OH})]^{2+}$ и $[\text{Sc}(\text{OH})_2]^+$. При обработке аморфного гидроксида концентрированным раствором NaOH он переходит в кристаллическую форму, кристаллизуется в объемноцентрированной кубической решетке с параметром $a = 0,78 \text{ нм}$.

Так, из 0,1 М раствора хлорида скандия при pH — 4,9 начинается выделение основных солей $\text{Sc}(\text{OH})_2\text{Cl}$; при дальнейшей нейтрализации раствора основная соль превращается в гидроксид при pH — 8,5 (Виккери). По данным Моллера,

растворимость гидроксида (по Sc_2O_3) около $7 \cdot 10^{-5} \text{ г/л}$, произведение растворимости (активности) $\text{Sc}(\text{OH})_3$ $2,0 \cdot 10^{-30}$ (Аксельруд Н.В.). При нагревании на воздухе гидроксид скандия ступенчато обезвоживается: при 200–260 °C образуется $\text{ScO}(\text{OH})$, при 450–500 °C — Sc_2O_3 . $\text{ScO}(\text{OH})$ кристаллизуется в орторомбической решетке с параметрами $a = 0,401$, $b = 1,301$ и $c = 0,324 \text{ нм}$; легко растворяется в концентрированном растворе NaOH . Из раствора кристаллизуется гексагидроксоксидат натрия $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который при 100–120 °C теряет две молекулы кристаллизационной воды, затем разлагается до $[\text{Na}[\text{Sc}(\text{OH})_4]]$, а при 256–300 °C — до метаскандиата NaScO_2 . Получены гидроксоксидаты кальция, стронция, бария, термическая устойчивость которых меньше аналогичных соединений щелочных металлов (Иванов-Эмин Б.Н. и др.).

Таблица 1. Растворимость гидроксида скандия в водных растворах MOH , M_2CO_3 , MHCO_3 при 25 °C

Реагент	Концентрация, моль/л	Содержание в растворе, г/л	Состав твердой фазы
NaOH	$8,1 \cdot 10^{-2}$ 0,22–0,29	$1,6 \cdot 10^{-2}$ 0,5–3,2	$\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
NH_4OH	$1,4 \cdot 10^{-2}$ $13,7 \cdot 10^{-2} - 0,36$	$5 \cdot 10^{-5}$ $(0,1 - 0,2) \times 10^{-3}$	$\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ То же
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$4,16 \cdot 10^{-4} - 15,5 \cdot 10^{-2}$	0,15–11,23	$\text{NH}_4[\text{Sc}(\text{CO}_3)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
NH_4HCO_3	$2,02 \cdot 10^{-3} - 15,7 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2} - 1,15$	То же
Na_2CO_3	$6,6 \cdot 10^{-3} - 1,81$	$3 \cdot 10^{-3} - 1,50$	Основные карбонаты скандия переменного состава
Na_2HCO_3	$8,8 \cdot 10^{-2} - 0,92$	0,14–16,7	
K_2CO_3	$5,72 \cdot 10^{-2} - 2,52$	0,13–2,9	
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$	$\text{Na}^+ : \text{CO}_3^{2-} = (1,5 \div 2,5) : 1$ $\text{Na}^+ : \text{CO}_3^{2-} = (3 \div 3,5) : 1$	5,32 – 2,76	
KOH	13,5	$(2,2 - 5,8) \cdot 10^{-3}$ 2,12 (Sc_2O_3)	
			Не опр.

Растворимость гидроксида скандия в водных растворах щелочей и карбонатов натрия, калия и алюминия представлена в табл. 1 [11, 12].

Растворимость в системе $\text{Sc}(\text{OH})_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ изучалась рядом авторов (Комиссарова Л.Н., Фаворская Л.В. и др.), при этом получены различающиеся данные (рис. 3) [3]. Предполагается, что гидроксид скандия в щелочном растворе частично присутствует в коллоидной форме, причем пептизатором может быть скандиат-ион. Ряд примесей — SiO_2 , NH_4OH , NaCl при концентрации щелочи до 400 г/л увеличивают переход гидроксида скандия в раствор. В присутствии карбоната, фторида и оксалата аммония полнота осаждения гидроксида скандия уменьшается из-за образования растворимых комплексных соединений скандия. Малорастворимые гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при любой щелочности резко уменьшают растворимость гидроксида скандия (Фаворская Л.В. и др.). При выделении гидроксида скандия из растворов аммиаком существенных потерь скандия с фильтратом не происходит даже в присутствии хлорида аммония в количестве от 50 до 150 г/л и аммиака — 125 г/л. (Фишер, Шацкий В.М. и др.).

Величина потерь скандия зависит от его концентрации в растворе и присутствия в нем элементов, образующих малорастворимые гидроксиды (Fe, Mn, Ca и др.), которые за счет соосаждения с ними скандия могут полностью предотвратить потери его с раствором.

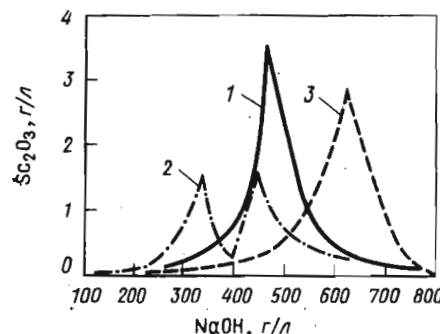


Рис. 3. Растворимость в системе $\text{Sc}(\text{OH})_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C по данным различных авторов: 1 — Б. Н. Иванова — Эмина и др.; 2 — Л. Н. Комиссаровой и др.; 3 — Л. В. Фаворской и С. А. Абубакирова

Карбонаты скандия. Для скандия характерно образование основных карбонатов $[\text{Sc}(\text{OH})_m]_2 (\text{CO}_3)_3 \cdot m \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [14], которые образуются в виде объемистого белого осадка при действии карбонатов аммония или щелочных металлов на растворы солей скандия. Так, $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получен при добавлении раствора Na_2CO_3 к раствору ScCl_3 и путем взаимодействия Sc_2O_3 и растворов M_2CO_3 [15, 16]. Основные карбонаты растворяются в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и Na_2CO_3 лучше, чем аналогичные соединения РЗЭ, образуя комплексные соединения $\text{M}[\text{Sc}(\text{CO}_3)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_2[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$; мало растворимы в воде и слабосильных растворах; могут быть использованы для отделения скандия от других элементов. Растворимость при 20°C , моль/л:

$\text{Na}_2[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 0,06; $\text{K}_2[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,40;

$\text{Rb}_2[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,58; $\text{Cs}_2[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,64 [12].

Основные карбонаты растворяются в кислотах и в концентрированных растворах карбонатов аммония и натрия (Спицын В.И., Комиссарова Л.И. и др.). Устойчивость карбонатных комплексов, состав и кинетика образования зависят от природы внешнесферного катиона, pH раствора и температуры, соотношения CO_3^{2-} и Sc^{3+} .

Насыщение раствора углекислым газом повышает растворимость карбонатов. Так, при 0°C растворимость Sc_2O_3 составляет 85 мг/л при парциальном давлении CO_2 0,033 МПа и 150 мг/л — при 0,1 МПа (Тромб). При нагревании выше 450°C основной карбонат скандия полностью разлагается до Sc_2O_3 .

Нитраты скандия подробно исследованы Л. Н. Комиссаровой с соотрудн. [12] при изучении растворимости в системе $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$. В зависимости от концентрации кислоты при 0°C в системе кристаллизуются $\text{Sc}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; при 25°C — $\text{Sc}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Они хорошо растворяются в воде. Растворение в воде средних и основного нитрата сопровождается гидролизом. При нагревании выше 120°C образуются

оксонитраты $\text{Sc}_4\text{O}(\text{NO}_3)_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}_4\text{O}_3(\text{NO}_3)_6 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}_4\text{O}_5(\text{NO}_3)_2$; при $390 - 425^\circ\text{C}$ — Sc_2O_3 .

Растворимость $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при различной температуре составляет, % (по массе) $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$: 56,34 (0°C); 61,27 (15°C); 62,36 (25°C); 64,25 (30°C); 66,96 (40°C); 67,60 (50°C). Остальные кристаллогидраты растворимы инконгруэнтно [12, 17].

Безводный нитрат скандия получен взаимодействием ScCl_3 с N_2O_4 и N_2O_5 (Комиссарова Л. Н. и др.). Двойные нитраты скандия $\text{M}_2\text{Sc}(\text{NO}_3)_5$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) получены кристаллизацией из концентрированных азотнокислых растворов, содержащих свободную HNO_3 (~65 % по массе).

Сульфат скандия $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получается упариванием растворов оксида, гидроксида, карбонатов скандия в серной кислоте; образует гидраты с 2, 4, 5 и 6 молекулами воды [18]; при нагревании обезвожи-

вается, затем разлагается: $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{100^\circ\text{C}} \text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{250^\circ\text{C}} \text{Sc}[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3] \xrightarrow{550^\circ\text{C}} \text{Sc}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{Sc}_2\text{O}_3$. В растворе в зависимости от концентрации сульфат-ионов образуются комплексы $[\text{ScSO}_4]^+$, $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]^-$, $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$.

Растворимость $\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$ в растворах H_2SO_4 различной концентрации при 25° составляет (% по массе): 28,53 (вода); 29,50 (H_2SO_4 24,5 г/л); 19,87 (H_2SO_4 49 г/л); 8,36 (H_2SO_4 121,5 г/л); 1,32 (H_2SO_4 243,3 г/л).

С сульфатами щелочных металлов и аммония образуются комплексные соединения $\text{M}[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]$ (с сульфатами Li и Na) и $\text{M}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$ (оба типа — с сульфатами K, Rb, Cs, NH_4). Двойные сульфаты скандия и аммония (или натрия) хорошо растворяются в воде и концентрированных растворах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 . Двойные сульфаты с K, Rb и Cs слабо растворимы в воде и растворах, соответствующих M_2SO_4 . Образование $\text{K}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$ предложено использовать для отделения скандия от элементов иттриевой подгруппы: $\text{K}_3[\text{Y}(\text{SO}_4)_3]$ растворим в 30 раз лучше аналогичного соединения скандия. Теплоты образования ΔH_{298}° составляют, кДж/моль: $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ — 3688 ± 38 ; $\text{Cs}[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]$ — 2592 ± 38 ; $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$ — 3954 ± 21 ; $\text{K}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$ — 4019 ± 17 ; $(\text{NH}_4)_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$ — 3639 ± 17 [19].

Фосфаты скандия. Ортофосфат скандия $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получен действием на водный раствор солей скандия фосфорной кислоты, малорастворим. В отличие от РЗЭ фосфат скандия выделяется из раствора только в виде дигидрата; дегидратирует при температурах выше 300°C [20]. Известен кислый фосфат $\text{Sc}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, разлагающийся при нагревании: $\text{Sc}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} [\text{Sc}(\text{PO}_3)_3]_n \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} \text{ScPO}_4$.

Пирофосфат скандия $\text{Sc}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, получаемый осаждением его из раствора пирофосфатом натрия, также малорастворим. Он растворим в минеральных кислотах, и слабо — в избытке пирофосфата щелочного металла и фторида натрия. При обработке растворами щелочей све-

осажденный пирофосфат разлагается с образованием гидроксида скандия (Гаек). Пирофосфат натрия осаждает из раствора солей скандия также труднорастворимый $\text{NaScP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который можно рассматривать как соль скандий-пирофосфорной кислоты. Аналогичные соединения известны для РЗЭ [21]. При исследовании системы $\text{ScPO}_4 - \text{Sc}_2\text{O}_3$ в процессе твердофазного синтеза получены $\text{ScNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{ScH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ [22].

Скандий образует также труднорастворимое соединение с фитиновой кислотой $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}[\text{OP}(\text{OH})_3]_6$. Фитат скандия осаждается из растворов, содержащих скандия 30 мг/л; нерастворим в растворах соляной и азотной кислот и в царской водке, устойчив по отношению к растворам щелочей и карбоната аммония, в то время как фитаты тяжелых металлов в них растворяются. Для разрушения этого соединения с целью перевода в раствор скандия применяется сплавление со щелочью (Горный Г. Я.).

Оксалат скандия $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=3, 4, 5, 6, 18$) образуется при действии щавелевой кислоты на нейтральные или слабокислые растворы солей скандия. В обычных условиях (осаждение при 60°C) наиболее устойчив $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Виккери); при продолжительном кипячении получается восемнадцативодная соль; осаждение при 8°C приводит к получению тригидрата. Безводный оксалат — бесцветное кристаллическое гидроскопичное соединение, получающееся дегидратацией кристаллогидрата при $260 - 280^\circ\text{C}$; при нагревании до 600°C идет разложение: $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 = \text{Sc}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} + 3\text{CO}_2$.

Теплоемкость $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 519 Дж/(моль $^\circ\text{C}$) [23]; кристаллизуется в триклинной сингонии с $a=0,9252$, $b=0,6476$; $c=0,6173$ нм; $\alpha=83,4^\circ$; $\beta=100,1^\circ$; $\gamma=104,6^\circ$ [24]. Растворимость оксалата заметно повышается в присутствии минеральных кислот, оксалата аммония и избытка щавелевой кислоты (табл. 2). При этом в растворе образуются комплексные анионы $[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$, $[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, $[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{ScC}_2\text{O}_4\text{SO}_4]^-$. Так, из растворов с концентрацией $[\text{Sc}^{3+}]$ 1 г/л увеличение количества $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ от теоретического до 20-кратного приводит к уменьшению степени осаждения скандия от 88,9 до 59,1 % (Щацкий В. М. и др.). При недостатке ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ против стехиометрического количества могут быть получены основные оксалаты, например, $\text{ScOHC}_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; его растворимость 44,2 мг/л (20°C) (Иванов — Эмин Б. Н. и др.). Литературные данные о растворимости $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ противоречивы: приводятся значения от 7,4 до 156,0 мг/л (при 25°C) [12]; произведение растворимости — $\lg \text{IP} = 27,4$, по другим данным, — $\lg \text{IP} = 14,5$ [12]. $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ легко образует пересыщенные растворы.

Оксалат скандия образует соединения типа $M_3[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}$), эти соединения легко гидролизуются.

Термическая диссоциация оксалатоскандиатов щелочных металлов

Таблица 2. Растворимость оксалата скандия

Концентрация кислоты, %	Температура, $^\circ\text{C}$	Растворимость (в расчете на Sc_2O_3), г/л	Концентрация кислоты, %	Температура, $^\circ\text{C}$	Растворимость (в расчете на Sc_2O_3), г/л
<i>Растворитель вода</i>			<i>Растворитель HNO_3</i>		
	25	0,061	10	25	8,17
1	25	0,413	20	25	17,36
10	25	7,54	10	50	32,8
20	25	13,87	<i>Растворитель H_2SO_4</i>		
15	60	21,60	5	25	0,861
			15	25	9,73
			5	50	7,05

происходит ступенчато: дегидратация, разложение на простые соли, образование оксида скандия и карбоната щелочного металла в зависимости от состава исходного соединения при $465 - 580^\circ\text{C}$ (Иванов — Эмин Б. Н. и др.).

Тартраты скандия. Средний тартрат $\text{Sc}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получается взаимодействием соли скандия с тартратом аммония или винной кислотой в виде аморфного осадка, переходящего при нагревании в кристаллический. Кислый тартрат $\text{ScH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получается взаимодействием нитрата скандия с избытком винной кислоты при упаривании. Тартраты скандия трудно растворяются в воде, легко — в минеральных кислотах, щелочах и растворах тартратов щелочных металлов и аммония. Скандий образует малорастворимые двойные тартраты с аммонием $\text{NH}_4\text{CO}_2(\text{CHON})_2\text{CO}_2\text{Sc}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые используются при отделении скандия от соединений Al, Fe(III), Ti, Zr, Hf, РЗЭ цериевой подгруппы (Аношина Н. П. и др.).

Иодат скандия $\text{Sc}(\text{IO}_3)_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ получается при добавлении раствора нитрата скандия к разбавленному раствору иодноватой кислоты [25]. В отличие от аналогичных соединений тория и циркония хорошо растворим в воде.

Основной тиосульфат скандия $\text{Sc}(\text{OH})\text{S}_2\text{O}_3$ получается при действии тиосульфата натрия на раствор солей скандия; представляет собой желтоватые, хорошо фильтрующиеся кристаллы. При осаждении в кислой среде ($\text{pH} = 2$) РЗЭ остаются в растворе.

Вольфрамат скандия $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ получается взаимодействием соли скандия с раствором паравольфрамата аммония; выпадает при $\text{pH} = 3,5 - 5,0$. Представляет собой рентгеноаморфное белое вещество. При нагревании до $50 - 150^\circ\text{C}$ удаляются $7\text{H}_2\text{O}$, при $300^\circ\text{C} - 3\text{H}_2\text{O}$. Температура его плавления $1620 \pm 50^\circ\text{C}$; плотность $3,48 \text{ г/см}^3$. Безводная соль получена спеканием Sc_2O_3 и WO_3 при 1000°C . Плотность

$\text{Sc}(\text{WO}_4)_3$ 4,49 г/см³, кристаллизуется в орторомбической решетке с параметрами $a = 0,9596$, $b = 1,330$, $c = 0,9512$ нм (Трунов В. К., Комиссарова Л. Н. и др.); образует двойные вольфраматы $M[\text{Sc}(\text{WO}_4)_2]$, где $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$.

Соединения с галогенами

Фторид скандия ScF_3 получается действием плавиковой или кремнефтористоводородной кислоты, фторидов щелочных металлов на раствор соли или оксида скандия, действием фтора на оксид или металлический скандий. ScF_3 — белое кристаллическое вещество, температура плавления 1552° кипения, 1607°С; $\Delta H_{\text{пл}} = 62,68$ кДж/моль [23], $\Delta H_{\text{кип}}^{298} = 367,7$ кДж/моль; температурная зависимость давления пара

$$\lg P = -\frac{17930}{T} + 7,624 (1335 - 1528\text{K}), [26]$$

где P , МПа.

Удельная теплоемкость ScF_3 , Дж/(моль·К): твердое состояние — 83,32 (298 К); 100,458 (1000 К); 102,866 (1500 К); жидкое состояние — 88,923 (1825 К). Теплота образования $\Delta H_{298}^0 = -1586,5$ кДж/моль; $\Delta G_{298}^0 = -1506,5$ кДж/моль [4,27].

ScF_3 кристаллизуется в ромбоэдрический (псевдокубической) решетке с $a = 0,4022 \pm 0,0004$ нм; рассчитанная плотность ScF_3 2,52 г/см³. При нагреве на воздухе ScF_3 выше 650°С переходит в оксид; при гидролизе в токе влажного азота образует ScOF при 800°С.

ScF_3 — слабо растворим в воде и минеральных кислотах: $\text{PP}_{\text{ScF}_3} = 3 \cdot 10^{-20}$ [28]. При обработке концентрированной кислотой фторид скандия при 200–250°С превращается в сульфат, при кипячении в растворе 20–30 % NaOH или сплавлении с NaOH превращается в гидроксид. В плавиковой кислоте, растворах фторидов щелочных металлов и аммония ScF_3 растворяется, образуя комплексную кислоту или соли $M[\text{ScF}_4]$, $M_2[\text{ScF}_5]$, $M_3[\text{ScF}_6]$. Фтороскандиаты натрия и калия слабо растворимы в воде, но растворимы в разбавленных кислотах. Растворимость ScF_3 в воде и минеральных кислотах меньше, чем фторидов РЗЭ.

При осаждении скандия из раствора кремнефторидом натрия в зависимости от расхода последнего и продолжительности процесса осадок может состоять из ScF_3 или Na_3ScF_6 (Фаворская Л. В. и др.). По данным о плавкости в системах $\text{ScF}_3 - \text{MF}$ также установлено образование соединений Na_3ScF_6 ($t_{\text{пл}} = 890^\circ\text{C}$), K_3ScF_6 ($t_{\text{пл}} = 1170^\circ\text{C}$), Rb_3ScF_6 ($t_{\text{пл}} = 1110^\circ\text{C}$), Cs_3ScF_6 ($t_{\text{пл}} = 1084^\circ\text{C}$), кроме того, отмечено образование LiScF_4 и NaScF_4 [29–31].

Хлорид скандия ScCl_3 может быть получен нагреванием Sc_2O_3 в присутствии углеродсодержащего восстановителя или металла в токе хлора; обезвреживанием в токе HCl кристаллогидратов $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ScCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, полученных из раствора; взаимодействием Sc_2O_3 с CCl_4 , NH_4Cl .

ScCl_3 — белое кристаллическое вещество, расплывающееся на влажном воздухе. Теплота образования $\Delta H_{298}^0 = -943,8$ кДж/моль; энергия Гиббса $\Delta G_{298}^0 = -865,0$ кДж/моль [27]; температура плавления 968°С; теплота плавления 67,4 кДж/моль [32]; температура кипения 975°С; $\Delta H_{\text{кип}}^{298} = 293,1$ кДж/моль; температурная зависимость давления пара

$$\lg P = -\frac{14200}{T} + 10,49 (1066 - 1229\text{K}) [23], \text{ где } P, \text{ МПа.}$$

Удельная теплоемкость (Дж/моль·К): твердое состояние — 125,23 (298 К), 110,32 (1000 К); жидкое состояние — 143,07 (1241 К); газообразное состояние 82,77 (1615 К); 82,86 (2000 К); энтропия соответственно (Дж/моль·К); 105,38; 228,30; 306,87, 455,52; 473,23 [32]. Для $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\Delta H_{298}^0 = -2812,0$ кДж/моль. Расплавленный хлорид скандия растворяет при 805°С 29 % (мол.) металлического скандия (Поляченко О. Г. и др.).

Кристаллогидрат $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при нагревании на воздухе превращается в оксохлорид ScOCl , плохо растворимый в воде, кислотах и щелочах, и далее — в оксид. Хлорид скандия относительно хорошо растворяется в соляной кислоте (рис. 4). С увеличением содержания HCl в системе $\text{ScCl}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ растворимость хлорида скандия снижается, достигая при 25°С 26 % (2,26 мол/л) при 16 % HCl (5,8 мол/л). При последующем насыщении раствора HCl отмечается некоторое повышение растворимости ScCl_3 . Стабильной донной фазой является $\text{ScCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в пределах кислотности 0–5,6 % (2,13 мол/л) и $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при кислотности 5,6–19 % (6,8 мол/л) HCl (Самоделов А. П.).

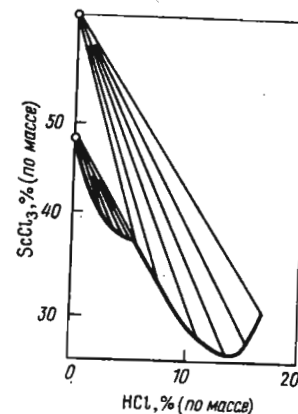


Рис. 4. Изотерма 298 К растворимости в системе $\text{ScCl}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$

Сравнение растворимости хлоридов алюминия, скандия и иттрия в 100 мл растворов, насыщенных хлористым водородом, при 0°С и давлении 0,1 МПа приведено ниже:

Хлорид	AlCl_3	ScCl_3	YCl_3
Растворимость ¹ , г:			
в водном растворе	0,0015 (Al_2O_3)	> 1,5 (Sc_2O_3)	0,024 (Y_2O_3)
в эфирно-водном растворе	0,0003 (Al_2O_3)	> 4 (Sc_2O_3)	0,0015 (Y_2O_3)

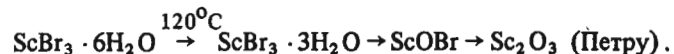
¹ В пересчете на оксид, указанный в скобках.

Безводный ScCl_3 образует комплексные соли с хлоридами щелочных металлов, например, типа $M_3\text{ScCl}_6$ [29–31, 33].

Бромид скандия ScBr_3 может быть получен действием брома на скандий или бромистого водорода на ScCl_3 при нагревании: $\text{ScCl}_3 + 3\text{HBr} = \text{ScBr}_3 + 3\text{HCl}$. Взаимодействие Sc_2O_3 и NH_4Br приводит к образованию ScBr_3 [34].

ScBr_3 — белое кристаллическое вещество, весьма гигроскопичен. Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ = -743,6$ кДж/моль [9]; температура плавления 970°C [35]; сублимация 933°C ; $\Delta H_{\text{субл}}^{298} = 284,7$ кДж/моль; температурная зависимость давления пара $\lg P = -13770/T + 10,47$ ($1055-1199$ K) [23], где P , МПа.

Упариванием раствора бромида скандия получен гексагидрат $\text{ScBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который при нагревании разлагается:



С бромидами щелочных металлов ScBr_3 образует комплексные соли, например, типа $M_3\text{ScBr}_6$ [29–31].

Иодид скандия ScI_3 — получается действием иода на скандий, взаимодействием ScCl_3 и HI [34]. Это — белое, весьма гигроскопичное кристаллическое вещество. Теплота его образования $\Delta H_{298}^\circ = -531,7$ кДж/моль [34], температура плавления 953°C [35], сублимации 912°C ; $\Delta H_{\text{субл}}^{298} = 276,3$ кДж/моль; температурная зависимость давления пара

$$\lg P = - \frac{13330}{T} + 10,29 \text{ при } T = 1013 - 1179\text{K} [35],$$

где P , МПа.

Упариванием раствора иодида скандия получен гексагидрат $\text{ScI}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, разлагающийся при нагревании до 250°C до Sc_2O_3 .

С иодидами щелочных металлов ScI_3 образует комплексные соли, например, типа $M_3\text{ScI}_6$ [36].

Другие соединения скандия

Карбиды скандия. Известны Sc_3C , Sc_2C , Sc_4C , $\text{Sc}_{13}\text{C}_{10}$, ScC , $\text{Sc}_{15}\text{C}_{19}$, из которых более подробно изучен карбид ScC , получающийся восстановлением Sc_2O_3 углеродом при 2000°C или синтезом из элементарных веществ. ScC — темно-серое с металлическим блеском вещество: по данным ряда исследователей, кристаллизуется в кубической решетке с $a = 0,451$ нм (Жураковский Е. А и др.), температура плавления 1800°C [37], микротвердость $26,7$ ГПа; коэффициент линейного термического расширения $11,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; электропроводность 274 мкОм·см (Самонов Г. В. и др.).

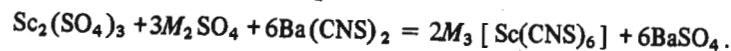
ScC склонен присоединять кислород, образуя оксокарбиды пример-

ного состава $\text{Sc}_2\text{C}_2\text{O}$; растворяет углерод; образует твердые растворы с карбидами других элементов. Так, описано получение твердых растворов на основе системы $\text{TiC} - \text{ScC}$, при этом сплавы на основе TiC отличаются высокой микротвердостью $53,4$ ГПа, значительно превышающей микротвердость карбида титана $29,5$ ГПа [38]. Резкое возрастание твердости фазы на основе TiC — следствие большой незаполненности d -электронной подболожки скандия, являющегося наиболее акцепторно способным среди переходных элементов. Сплавы характеризуются также высокими температурами плавления.

Некоторые термодинамические характеристики карбидов скандия (на 1 моль Sc) приведены ниже [23]:

	Sc_2C	Sc_4C_3	ScC
T , К.	1520	1615	1795
ΔH_f° , кДж/моль	100,9	114,3	130,6
$-\Delta G_f^\circ$, кДж/моль	93,4	103,4	108,0
$-\Delta S$, Дж/(моль·К)	5,0	6,7	12,6

Роданид скандия $\text{Sc}(\text{CNS})_3$ получается взаимодействием сульфата скандия с роданидом бария; с роданидами щелочных металлов и аммония образует комплексные соединения типа $M_3[\text{Sc}(\text{CNS})_6]$ [39], которые можно получить по реакции:



$M_3[\text{Sc}(\text{CNS})_6]$ — гигроскопические соединения; растворимость их уменьшается с увеличением радиуса внешнесферного катиона. Так, при 20°C растворимость составляет, % (по массе): $\text{Li}_3[\text{Sc}(\text{CNS})_6] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 78,05; $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{CNS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 75,71; $\text{K}_3[\text{Sc}(\text{CNS})_6]$ 73,00; $\text{Rb}_3[\text{Sc}(\text{CNS})_6]$ 71,82; $\text{Cs}_3[\text{Sc}(\text{CNS})_6]$ 70,48. Термическая устойчивость этих соединений возрастает по ряду катионов $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. Для соединений Na , K , NH_4 характерно образование безводных гексароданоскандиатов [40]. Известно также соединение $\text{HSc}(\text{CNS})_4$.

Нитрид скандия ScN получается взаимодействием скандия с азотом при температурах до 900°C . Это — твердое темно-синее вещество; имеет кубическую гранецентрированную решетку с $a = 0,4496$ нм; температура плавления $2600 \pm 50^\circ\text{C}$ [41]; плотность 4,2; теплота образования $-\Delta H_{298}^\circ = 298,1$ кДж/моль; энергия Гиббса $-\Delta G_{298}^\circ = 253,3$ кДж/моль; энтропия образования $-\Delta S_{298}^\circ = 149,0$ Дж/(моль·К) [23]; удельная теплоемкость ($173-2873$ K) $c_p = 48,56 + 5,15 \cdot 10^{-3}T - 8,70 \cdot 10^{-5}T^2$ (Войтович Р. Ф.) ScN имеет полупроводниковые свойства; электропроводность при 25°C 461 мкОм·см [42]; коэффициент термического расширения (при $20-1070^\circ\text{C}$) $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [42]; теплопроводность 27 В/(см· $^\circ\text{C}$) (Нешпор В. С. и др.). Микротвердость ScN , содержащего 1,2 % (мол.) ScC , составляет $11,5$ ГПа [41].

Нитрид скандия устойчив на воздухе до 600°C ; при дальнейшем на-

гревании быстро окисляется; устойчив в холодной и горячей воде, разбавленных растворах минеральных кислот и щелочей. Концентрированные минеральные кислоты быстро разлагают ScN.

Сплавы, содержащие скандий

Двойные и тройные системы. Полные фазовые диаграммы двойных и тройных систем, образованных скандием с другими элементарными веществами, построены для весьма ограниченного числа случаев. Однако многие интерметаллические соединения скандия исследованы [23, 43]. Металлы IB, IIB, VIIB, VIIIB, II-A, III-A, IV-A, VA - подгрупп и неметаллы (кроме благородных газов) образуют со скандием соединения (табл. 3). Элементы III, IV, V и VIB подгрупп образуют со скандием эвтектики или области несмешиваемости в жидком состоянии; проявляется растворимость в твердом состоянии. Отсутствие соединений с переходными элементами, предшествующими элементам VIIB подгруппы, объясняется тем, что теплоты образования фаз в системах Sc-X, где X - элементы IV, V и VIB подгруппы, имеют положительное значение, а в системах с элементами других групп - отрицательное.

Т а б л и ц а 3. Двойные и тройные интерметаллические соединения, образуемые скандием с другими элементами, а также соединения, в которых скандий замещен другим металлом

Формула	Структурный тип	Элемент, с которым образовано соединение, параметры решетки соединений, нм
<i>Двойные соединения</i>		
Sc ₂ M	Mg ₂ Cd	In; $a = 0,6421$, $c = 0,5183$
Sc ₂ M	Ti ₂ Ni	Co, 1,223; Ni, 1,2120; Pd, 1,2434
Sc ₂ M	Ni ₂ In	Al; $a = 0,4888$, $c = 0,6166$ In; $a = 0,50260$, $c = 0,62771$
Sc ₂ M	Al ₂ Cu	Co; $a = 0,6374$, $c = 0,5616$
Sc ₂ M	Co ₂ Si	Au (не опр.)
Sc ₂ M ₃	Mn ₂ Si ₂	Ga; $a = 0,8074$, $c = 0,5951$ Ge; $a = 0,7939$, $c = 0,5883$ Pb; $a = 0,8467$, $c = 0,6158$ Sn; $a = 0,8408$, $c = 0,6081$
ScM	CsCl	Al, 0,3450; Cd, 0,3514; Co, 0,316 Cu, 0,3256; Au, 0,3373; Ir, 0,3206 Mg, 0,3595; Hg, 0,3487; Ni, 0,3165 Pd, 0,3283; Pt, 0,3270; Rh, 0,3205 Ru, 0,3203; Ag, 0,3416; Zn, 0,3354

Продолжение табл. 3

Формула	Структурный тип	Элемент, с которым образовано соединение, параметры решетки соединений, нм
ScM	NaCl	Sb, 0,5848; Bi, 0,5954
ScM	ТИ	Ga; $a = 0,4022$, $b = 1,0205$, $c = 0,3895$ Ge; $a = 0,4007$, $b = 1,006$, $c = 0,3762$ Pu; $a = 0,3308$, $c = 1,0709$
Sc ₂ M ₃	α -La	Fe, 0,709; Al, 0,7579; Co, 0,689
ScM ₂	MgCu ₂	Ir, 0,7348; Ni, 0,6926
ScM ₂	MgZn ₂	Fe; $a = 0,4944$, $c = 0,8100$ Mn; $a = 0,5033$, $c = 0,819$ Os; $a = 0,5183$, $c = 0,8495$ Re; $a = 0,5270$, $c = 0,8590$ Ru; $a = 0,5119$, $c = 0,8542$ Tc; $a = 0,5223$, $c = 0,8571$
ScM ₂	MoSi ₂	Cu; $a = 0,3290$, $c = 0,8388$ Au; $a = 0,3509$, $c = 0,8728$ Ag; $a = 0,3524$, $c = 0,8941$ Zn; $a = 0,4363$, $c = 0,3196$ B; $a = 0,3146$, $c = 0,3517$
ScM ₂	ZrSi ₂	Ge; $a = 0,3888$, $b = 1,4873$, $c = 0,3793$
ScM ₃	AuCu ₃	Al, 0,4103; Ga, 0,4096; In, 0,4477 Pd, 0,3981; Pt, 0,3954; Rh, 0,3909
ScM ₃	SnNi ₃	Cd; $a = 0,6330$, $c = 0,4853$ Hg; $a = 0,6369$, $c = 0,4762$ Ni; $a = 0,474$, $c = 2,256$ Zn, 1,379
Sc ₂ M ₇	Ce ₂ Ni ₇	Au; $a = 0,6549$, $c = 0,4039$ Ag; $a = 0,6581$, $c = 0,4072$
Sc ₂ M ₇	Sc ₂ Zn ₇	Re, 0,96448; Tc, 0,9509
ScM ₄	MoNi ₄	Be; $a = 0,455$, $c = 0,350$ Ni; $a = 0,474$, $c = 0,376$
Sc ₂ M ₂₄	Ti ₂ Re ₂₄	Be; $a = 0,761$, $c = 0,750$ Zn; $a = 0,8814$, $c = 0,5140$
ScM ₂	CaCu ₂	Be, 1,0102
Sc ₂ M ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇	
ScM ₁₂	ThMn ₁₂	
ScM ₁₃	NaZn ₁₃	
<i>Тройные интерметаллические соединения</i>		
ScM ₂	MgZn ₂	AlCu, AlFe, AlNi, CuZn
ScM ₂	Fe ₂ P	CuGe, CuSi
ScM ₂	InNi ₂	CuGa
ScM ₂	CeCu ₂	GaNi
ScM ₃	AlMnCu ₂	AlNi
Sc ₂ M ₂₃	Th ₂ Mn ₂₃	AlCo, AlNi, CoGa, NiGe
ScM ₁₂	ThMn ₁₂	AlFe
<i>Соединения, в которых скандий замещен другим металлом</i>		
(ScM)M'	CsCl	AlCu

Формула	Структурный тип	Элемент, с которым образовано соединение, параметры решетки соединений, нм
$(ScM)M'$	γ -TiCu	HfIr
$(ScM)M'_3$	AuCu ₃	RAl (R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er), TiPt
$(ScM)M'_3$	HoAl ₃	RAl (R = Dy, Ho)
$(ScM)M'_3$	TiNi ₃	RAl (R = Y, Tb, Dy)
$(ScM)M'_3$	BaPb ₃	RAl (R = Y, Tb)
$(ScM)M'_3$	CdMg ₃	GdAl

Следует отметить отсутствие экспериментальных данных для систем с щелочными металлами, Ca, Sr, Ba, Ra, As, Mo, W, Tl, Po, At, рядом лантаноидов и актиноидов.

Из числа известных интерметаллических соединений скандия около 70 % имеют температуру плавления ниже, чем скандий. Наиболее тугоплавки Sc_5Re_{24} (2575°C), $ScRu$ (2210°C), $ScRe_2$ (2035°C), Sc_2Po_3 (>1840°C), $ScRu_2$ (1840°C), $ScFe_2$ (1600°C), $ScPd$ (~1550°C), Sc_5Pb_3 и Sc_5Sn_3 (между 1600 и 1900°C).

Системы эвтектического типа. Скандий образует эвтектики с элементарными веществами подгрупп VB, VIB, VII, VIII, IB, IIB, IIIA, VIIA. В табл. 4 приведены данные о богатых скандием эвтектиках.

Таблица 4. Характеристика некоторых эвтектических систем

Система	Температура эвтектики, °C	Содержание в эвтектике металла, % (ат.)	Понижение $t_{пл} Sc$, °C/% (ат.) M	Тип фазовой диаграммы
Sc—Cu	875	29	23,0	Эвтектика и соединения
Sc—Pd	~900	—	—	То же
Sc—Fe	910	20	31,6	" "
Sc—Al	945	13	45,8	" "
Sc—Cr	1080	25	18,4	Простая эвтектика
Sc—Ru	1100	—	—	Эвтектика и соединения
Sc—Re	1360	1	181	То же
Sc—V	1410	14	9,4	Простая эвтектика
Sc—Nb	1500	3	13,7	То же
Sc—Ta	1519	3,2	6,9	" "

*M — второй компонент системы

Скандий — алюминий. Диаграмма состояния, показанная на рис. 5, характеризуется образованием четырех интерметаллических соединений [44]. Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки приведены в табл. 3. Микротвердость, ГПа; Sc_2Al 4,5; $ScAl$ 3,6; $ScAl_2$ 5,2; $ScAl_3$ 2,50.

Согласно диаграмме состояния, в равновесии с твердым раствором на основе алюминия находится фаза $ScAl_3$, которая образуется по перитектической реакции при 1327°C с участием $ScAl_2$ и имеет г.ц.к. решетку. $ScAl_3$ относится к жаропрочным фазам, теряющим при нагреве менее 50 % исходной микротвердости [45]. Растворимость алюминия в скандии 2,4 % (по массе) или 4 % (ат.). По данным авторов работы [46], исследовавших систему в области содержания Sc до 5 %, эвтектика отвечает 0,5—0,6 % Sc и $655 \pm 2^\circ C$. Предельная растворимость скандия в алюминии при этой температуре 0,4 %. Температурная зависимость растворимости скандия в алюминии в твердом состоянии (по данным методов микроструктурного анализа, измерений электросопротивления и микротвердости деформированных и отожженных сплавов) составляет, % (по массе): 0,05 (500°C); 0,15 (600°C); 0,22 (640°C). Соединение $ScAl_3$ не имеет области гомогенности.

Скандий — хром. Диаграмма состояния, построенная по данным работ [47, 48], показана на рис. 6. Растворимость скандия в твердом

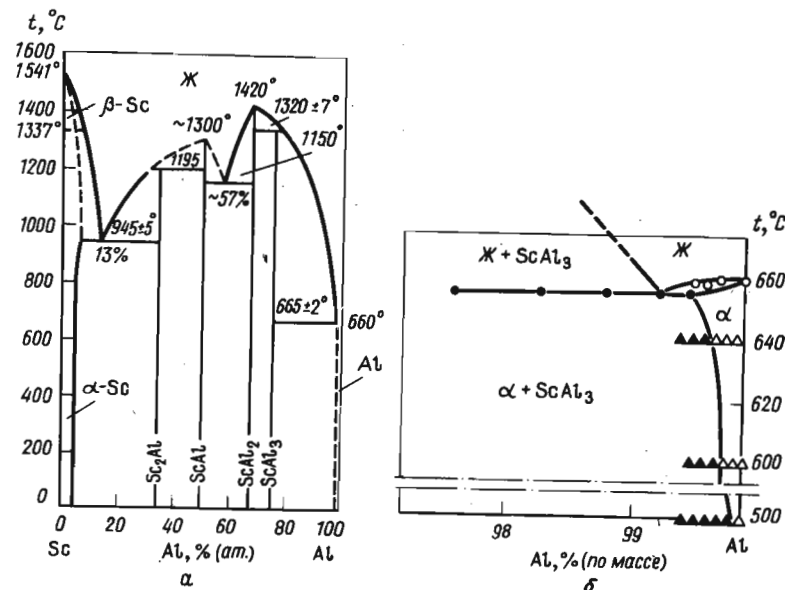


Рис. 5. Система скандий — алюминий:
а — [102]; б — [103]

хроме менее 0,1 % (ат.). Наличие скандия в хроме не отражается на твердости хрома, но увеличивает устойчивость к окислению при 1200°C и оптимальной концентрации 0,6 % (Гейзельман). Скандий оказывает сильное влияние на переход хрома из пластичного в хрупкое состояние.

Добавка 0,1 % (по массе) Sc повышает температуру перехода от -45 до 145°C; при увеличении содержания скандия температура перехода снижается до 50°C при 0,5 % Sc и до 0°C при 3,0 % Sc.

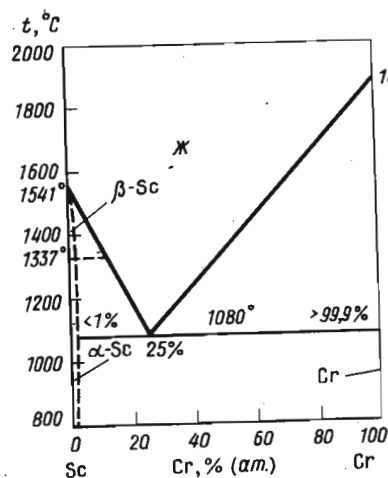


Рис. 6. Система скандий – хром

Скандий – медь. Диаграмма состояния системы (рис. 7) построена по данным Е.М.Савицкого и др., а область, примыкающая к меди – по данным М.В.Захарова и др. [49]. Данные о кристаллической структуре

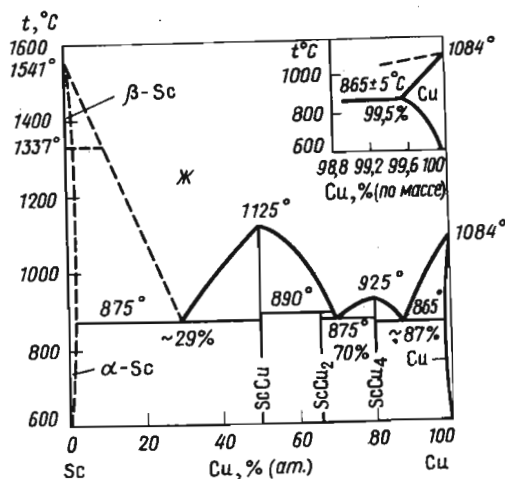


Рис. 7. Система скандий – медь

туре интерметаллических соединений приведены в табл. 3. Найдено [49], что добавки скандия повышают твердость меди; наибольший эффект достигается при содержании 0,4 % (по массе) Sc.

Скандий – железо. Диаграмма состояния системы, построенная по данным Наумкина О.П. и др., показана на рис. 8; в табл. 3 приведены данные об интерметаллическом состоянии ScFe₂ (Протасов В.С. и др.), образующем фазы Лавеса – гексагональную (при содержании более 66,7 % (ат.) Fe) и кубическую (при содержании менее 66,7 % ат. Fe).

Система Sc – Fe изучалась и в последующие годы [50, 51]. По данным авторов работы [51], ScFe₂ имеет три модификации: низкотемпературную – устойчивую ниже 1200°C λ₁-фазу (структурный тип MgZn₂, a = 0,492, c = 0,790 нм); высокотемпературную λ₃-фазу (структурный тип MgNi₂, a = 0,4972, c = 1,6218 нм); а при содержании 36,5 % ат. Sc, что соответствует ScFe_{1,74}, существует высокотемпературная кубическая λ₂-фаза (структурный тип MgCu₂; a = 0,709 нм, стандартная энтальпия образования – 165,84 ± 5,7 кДж/моль).

Добавки скандия в количестве 0,3–1,0 % (ат.) увеличивают коэффициент термического расширения железа (Савицкий Е.М. и др.).

Скандий – магний. Диаграмма состояния системы, по данным работы [52], приведена на рис. 9. Диаграмма характеризуется наличием со стороны магния перитектического превращения. При охлаждении расплава ниже кривой ликвидус образуется фаза β, имеющая о.ц.к. решетку. Эта фаза имеет широкую область гомогенности и при температурах ниже температуры перитектического превращения находится в равнове-

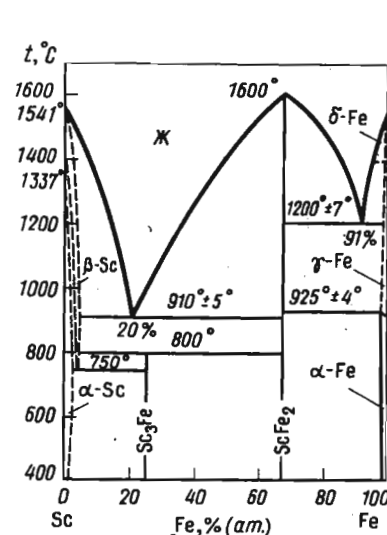


Рис. 8. Система скандий – железо

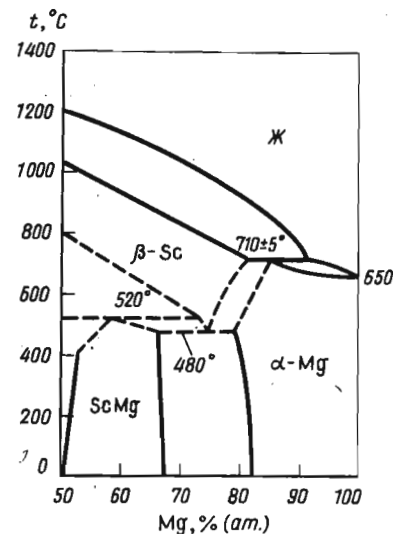


Рис. 9. Система скандий – магний

сии с твердым раствором на основе магния. В системе реализуются два невариантных превращения в твердом состоянии, связанных с образованием соединения MgSc с кубической решеткой типа CsCl (Бодри) (см. табл. 3). Область гомогенности соединения MgSc 49–65 % (по массе) Sc . Значения растворимости скандия в твердом магнии составляют, % (ат.): 25,9 (706°C), 22,0 (600°C), 18,8 (500°C), 15,7 (400°C), 12,8 (300°C) [52].

Скандий–марганец. Система изучена частично, со стороны марганца (Хелловел) (рис. 10). В системе образуется одно соединение ScMn_2 , кристаллизующееся в гексагональной решетке (см. табл. 3).

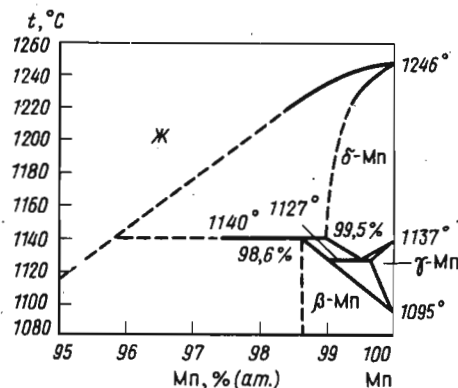


Рис. 10. Система скандий – марганец

Скандий–рутений. Диаграмма состояния, построенная по данным Савицкого Е. М. и др. [53], показана на рис. 11. Данные о кристаллической структуре интерметаллических соединений ScRu и ScRu_2 представлены в табл. 3. Электросопротивление Sc_3Ru , ScRu , ScRu_2 составляет соответственно 200,14 и 100 мкОм·см, микротвердость 5,9, 3,4 и 6,4 ГПа.

Скандий–тантал. Часть диаграммы состояния, примыкающая к скандию, построена по данным Мардона и др. и показана на рис. 12. Растворимость скандия в твердом тантале при 1625°C составляет меньше 0,0001 % (ат.).

Скандий–торий. Диаграмма состояния системы, построенная по данным Бадаевой Т. А. и Кузнецовой Р. И., показана на рис. 13. Найдено, что скандий понижает твердость тория.

Скандий–титан. Компоненты системы образуют непрерывный ряд о.ц.к. твердых растворов и небольшие области г.п.у. твердых растворов (Бодри). Фазовая диаграмма показана на рис. 14. Титан увеличи-

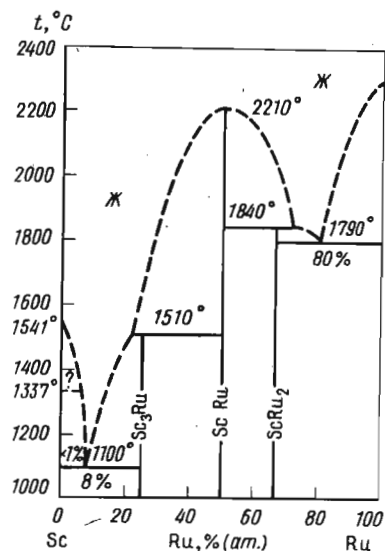


Рис. 11. Система скандий – рутений

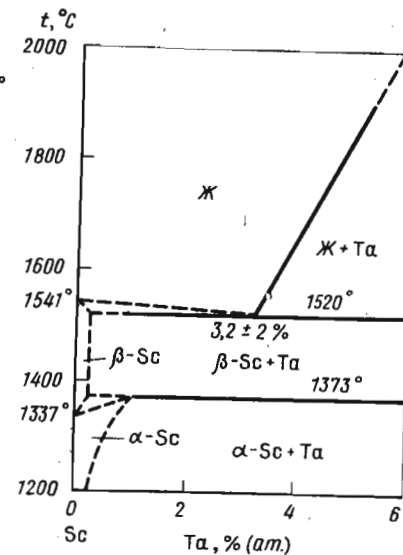


Рис. 12. Система скандий – тантал

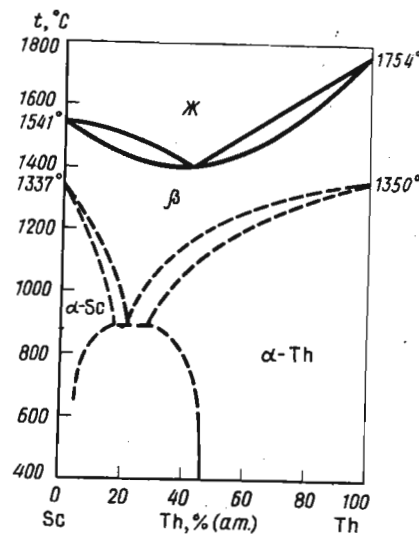


Рис. 13. Система скандий – торий

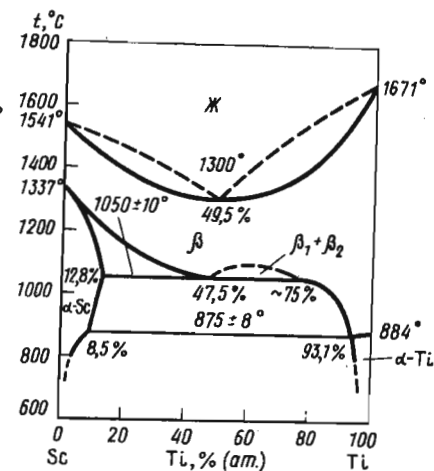


Рис. 14. Система скандий – титан

вает предел текучести скандия, понижает скорость его окисления при повышенных температурах.

Скандий — ванадий. Система изучалась Е. М. Савицким с соотрудн. [54]. Диаграмма состояния — эвтектического типа (рис. 15). Найдено, что добавки скандия повышают температуру перехода ванадия в сверхпроводящее состояние [55].

Скандий — цирконий. В соответствии с диаграммой состояния, построенной по данным Бодри и др., скандий и цирконий неограниченно взаимно растворимы в жидкой и твердых фазах (рис. 16). Скандий понижает температуру перехода циркония в сверхпроводящее состояние. При получении сплавов компоненты взаимно повышают твердость.

Тройные и четверные системы, содержащие скандий. В настоящее время исследован ряд тройных и четверных систем, содержащих скандий [56, 57]. Диаграммы состояния построены в основном в областях, определяемых практическим использованием сплавов. Ниже приведены данные о тройных интерметаллидах и ряде систем.

Система Sc — Mg — Y. В области, примыкающей к магниевому углу, в равновесии с твердым раствором на основе магния находятся фазы соответствующих двойных систем: $Mg_{24}Y_5$ и β - (или γ) фаза системы Mg — Sc. Фазой γ обозначено соединение MgSc, которое в двойной системе образуется в результате эвтектидного распада β -фазы [58]. В фазе $Mg_{24}Y_5$ скандий практически не растворяется; в фазе β растворяется около 12 % Y. Фаза γ , встречающаяся в тройных сплавах, не анализировалась. Поэтому растворимость иттрия и скандия в твердом магнии достаточно высока, в тройной системе имеется значительная область твердого раствора на основе магния; с понижением температуры область сужается.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы показано на

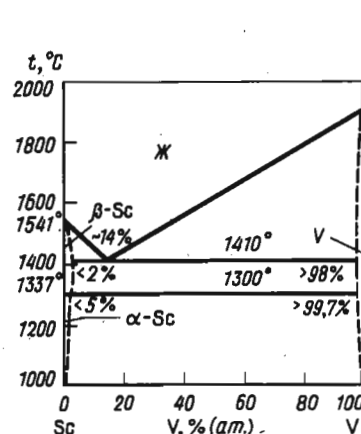


Рис. 15. Система скандий — ванадий

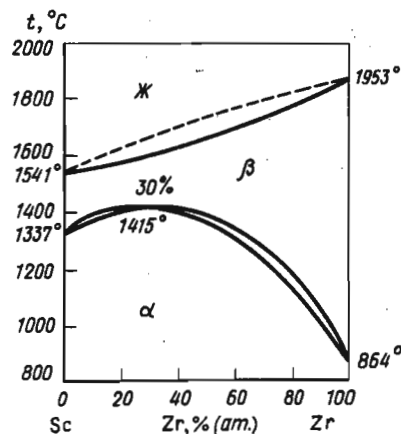


Рис. 16. Система скандий — цирконий

рис. 17. В сплавах при кристаллизации при температуре 579°C реализуется четырехфазное перитектическое равновесие $ж + \beta \rightleftharpoons \alpha + Mg_{24}Y_5$. В связи с тем, что в системе Sc — Mg происходит эвтектидное превращение, при котором β -фаза распадается на магниевый твердый раствор и γ -фазу, следует предполагать, что в тройной системе в твердом состоянии имеет

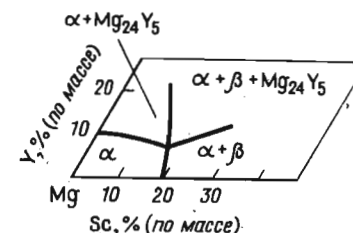


Рис. 17. Изотермическое сечение (500°C) диаграммы состояния системы Sc — Mg — Y

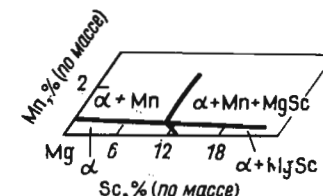


Рис. 18. Изотермическое сечение (300°C) диаграммы состояния системы Sc — Mg — Mn

место четырехфазное, невариантное превращение, в котором β -фаза распадается, а γ -фаза образуется.

Система Sc — Mg — Mn. Установлено, что в равновесии с твердым раствором на основе магния могут находиться марганец и фаза двойной системы Sc — Mg: β или γ . Фаза γ является твердым раствором на основе MgSc и образуется в результате распада β -фазы при понижении температуры.

Перитектическое превращение $ж + \beta \rightleftharpoons \alpha + Mn$ протекает при 700°C. Предполагается также, что реализуется невариантное четырехфазное

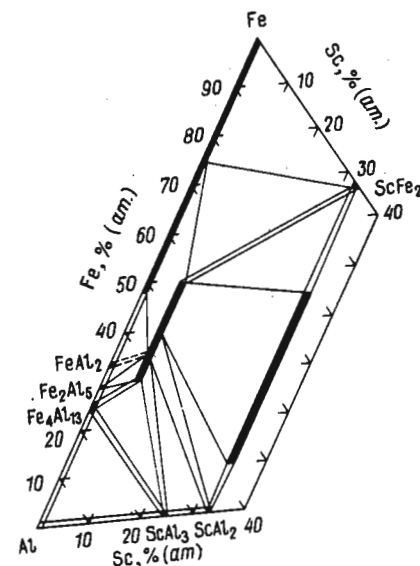


Рис. 19. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Sc — Al — Fe

равновесие в твердом состоянии, при котором происходит распад β -фазы и образуется MgSc . На рис. 18 показано изотермическое сечение диаграммы. Скандий и марганец существенно снижают взаимную растворимость в твердом магнии [57, 59].

Система $\text{Sc}-\text{Al}-\text{Fe}$. Изотермическое сечение диаграммы состояния по данным О.С. Заречнюк и др. [60] показано на рис. 19. В системе имеются две тройные фазы, на основе которых образуются значительные области твердых растворов. Одна из них соответствует 7,7 % (ат.) Sc , изменяет состав от $\text{Sc}(\text{Al}_{8,0}\text{Fe}_{4,0})$ до $\text{Sc}(\text{Al}_{4,9}\text{Fe}_{7,1})$ и характеризуется структурой типа тетрагонального ThMn_{12} с параметрами a , изменяющимися с повышением содержания железа от 0,870 до 0,869 нм, c — от 0,481 до 0,477 нм. Другая тройная фаза соответствует 33,3 % (ат.) Sc , содержание алюминия и железа изменяется следующим образом $\text{Sc}(\text{Al}_{1,70}\text{Fe}_{0,30})$ до $\text{Sc}(\text{Al}_{0,65}\text{Fe}_{1,35})$. Характеризуется структурой типа гексагонального MgZn_2 с параметрами, изменяющимися с повышением содержания железа: a — от 0,5301 до 0,5108 нм и c — от 0,8587 до 0,8319 нм.

3. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СКАНДИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Минералы скандия промышленного применения не имеют, поэтому в промышленности его извлекают попутно при комплексной переработке сырья, имеющего сложный состав и содержащего тысячные или сотые доли процента скандия [6, 21, 61–63]. Естественно, что это определило высокую стоимость скандиевой продукции. Согласно данным работы [64], в 1973–1978 г. скандиевые продукты продавали по следующим ценам, долл/г: Sc_2O_3 (99,9 %) 2,8; металл в слитках 8,0; металл порошковый и кусковой 10,35; дистиллированный металл 15. Высокая цена обусловлена малыми объемами производства и сложностью технологии скандия, хотя в определенной мере здесь отражается и коммерческая конъюнктура. Точные данные о масштабах производства скандия отсутствуют. Указано [61], что за рубежом в конце 70-х годов производили не более 100 кг скандия в год (в пересчете на металл).

Одной из первых и наиболее важных областей применения скандия было и остается его использование в производстве ферритов с малой индукцией для ЭВМ [64]. Для контроля ряда химических, металлургических, океанографических и других процессов и исследований применяют радиоактивный изотоп ^{46}Sc в качестве метки [6]. За рубежом с помощью ^{46}Sc лечат раковые опухоли [65]. Предложено использовать в медицине и другой изотоп ^{44}Sc — в качестве излучателя позитронов [66].

Представляет интерес скандий как возможный конструкционный

материал для ракетно- и самолетостроения, аэронавтики, производства снарядов, поскольку скандий, обладая в 2,5 раза более высокой температурой плавления, чем алюминий, имеет ту же плотность [64]. Особый интерес в этом отношении представляют сплавы систем $\text{Mg}-\text{Sc}$, $\text{Al}-\text{Sc}$, $\text{Mg}-\text{Sc}-\text{Li}$, $\text{Mg}-\text{Y}-\text{Sc}$, обладающие высокими потребительскими характеристиками [61, 64]. Все это делает использование указанных сплавов довольно реальным, однако только для особо ответственных деталей ввиду высокой стоимости скандия. Указывается, что $\text{Ga}-\text{Sc}$ -связка может найти применение для металлических клеев и покрытий [64].

Разработаны различные виды керамики на основе ZrO_2 и HfO_2 с добавками Sc_2O_3 , успешно работающие при высоких температурах [64]. Легирование карбида титана карбидом скандия позволяет получить материал, по твердости приближающийся к алмазу (Бадаева Т.А и др.). Соединение SeB_2 , относящееся к классу металлидов, предложено использовать как компонент легких жаропрочных сплавов, а также в материалах катодов в электронных приборах [61]. Гидрид скандия используют в ядерной технике как высокотемпературный замедлитель нейтронов [61].

Синтезированы скандийсодержащие соединения, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами [61]. Высокоочищенный оксид скандия представляет интерес для оптической промышленности [67] и, в частности, для производства германатных оптических стекол [61]. Разработаны защитные покрытия на различные материалы из скандиевой бронзы. Возможно использование оксида скандия для нанесения интерференционных пленок [61], фосфатных стекол [20].

Разработаны металлгалогенидные (иодидные) ртутные лампы с добавками скандия [64, 68]. Они успешно зарекомендовали себя в осветительных установках промышленных и общественных зданий. Скандиевые лампы стали наиболее употребительными среди металлгалогенидных ламп; их использовали для освещения спортивных сооружений во время Олимпиады-80. Это одно из наиболее реальных в настоящее время областей потребления соединений скандия, хотя объемы использования, очевидно, невелики [64, 67]. Предложено использовать оксид скандия в ртутных лампах, как один из компонентов герметизирующего материала [61].

Синтезирован ряд составов, обладающих люминоформными свойствами, в которые в качестве активаторов входят соединения скандия [61]. Известно о возможности их применения в газоразрядных лампах, катодно-лучевых трубках и в других устройствах [61].

Оксид скандия входит в состав диафрагм, применяющихся в процессах электролитического получения титана [61]. Имеются сообщения о каталитических свойствах соединений скандия, изученных на примере синтеза некоторых органических продуктов [69, 70].

На 2000 г. потребление скандия в США оценивается в расчете на ме-

талл в 11–22 кг [64] — прогноз довольно пессимистический, исходящий из того, что ничего нового в применении скандия не произойдет и что неприглядная экономическая ситуация (высокие цены, ограниченная доступность и недостаточность новых технологических разработок) до конца века сохранится. Горное бюро США считает, что и в начале XXI века спрос на скандий останется столь же скромным [64, 71].

Поиск новых специфических свойств скандия и его соединений, при-
сущих только им, а также изыскание новых областей их применения
должен привести к росту потребности в скандиевой продукции. Это,
в свою очередь, приведет к разработке новых эффективных технологий
получения скандия и его соединений, что вызовет как рост объема про-
изводства этого металла и его соединений, так и снижение цен на них.

Глава II. МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВАЯ БАЗА СКАНДИЯ

1. ГЕОХИМИЯ СКАНДИЯ

Скандий — типичный рассеянный литофильный элемент. По данным
А. П. Виноградова, содержание в земной коре скандия равно 10^{-3} %, по
данным А. Е. Ферсмана — $6 \cdot 10^{-4}$ %. Собственных месторождений скан-
дий не образует [72], однако довольно широко распространен в природе
(шире, чем сурьма, висмут и серебро). Геохимии скандия, его распро-
страненности в природе посвящено много работ отечественных и зару-
бежных исследователей [73].

Собственные минералы скандия — тортейтит $\text{Sc}_2 [\text{Si}_2\text{O}_7]$ и стереттит
 $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — большая редкость и промышленного значения не имеют.
Более распространены минералы, в которых скандий присутствует в
виде изоморфной примеси в количестве 0,005–0,3 % Sc_2O_3 . Скандий-
содержащие минералы принадлежат к пяти классам: оксидам, вольфра-
матам, карбонатам, фосфатам и силикатам. Большая часть этих минера-
лов содержит ионы Ln^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zr^{4+} , характеризующие-
ся близким к Sc^{3+} радиусом иона при одинаковом (шести) координа-
ционном числе и близких значениях других кристаллохимических кон-
стант (табл. 5).

В связи с этим становится понятным замещение скандием в природ-
ных условиях указанных элементов и наличие как изовалентного, так
и гетеровалентного изоморфизма. Как считает Л. Ф. Борисенко, гетеро-
генный изоморфизм может быть двух типов: $\text{Sc}^{3+} \rightarrow \text{X}^{2+}$ (характерен для
минералов, где скандий замещает двухвалентное железо и др.) и $\text{Sc}^{3+} \rightarrow$
 $\rightarrow \text{Zr}^{4+}$ (для цирконов) с компенсацией зарядов по схемам:

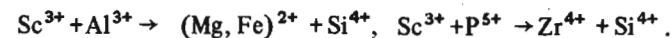


Таблица 5. Основные кристаллохимические константы скандия и близких к нему элементов [74] *

Элемент	Атомная масса	Заряд иона	Радиус иона, нм	Ионный потенциал, В	Потенциал ионизации, В	Электроотри- цательность, кДж/моль	Коэффициент ионного замещения
Mg	24,32	2+	0,074	2,70	14,97	728	0,14
Al	26,98	3+	0,057	5,26	28,31	921	0,23
Ca	40,08	2+	0,104	1,92	11,82	574	0,09
Sc	44,96	3+	0,083	3,61	24,64	837	0,20
Mn	54,94	2+	0,091	2,20	15,70	712	0,13
Fe	55,85	2+	0,080	2,50	16,24	775	0,14
Y	88,92	3+	0,097	3,10	20,60	670	0,14
Zr	91,22	4+	0,082	4,87	33,83	837	0,20
La	138,92	3+	0,104	2,88	19,2	615	0,12
№58–71, Hf	140, 13–174,99	3+	0,102–0,080	2,94–3,75	19,7	—	—
Th	178,50	4+	0,082	4,87	31,0	775	0,27
U	232,06	4+	0,095	4,21	29,2	712	0,16
	238,07	4+	0,089	4,50	—	755	0,19

* У всех координационное число 6.

Изучение форм вхождения скандия в вольфраматы показало, что он может входить в них не только в виде ниобата (танталата) скандия, что необходимо для схемы $\text{Sc}^{3+} + \text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{W}^{6+}$, но и в виде вольфрамата скандия (предположительно, из-за образования аномальных смешанных кристаллов).

Скандий широко распространен в магнезиально-железистых минералах (роговые обманки, пироксены, слюды, гранаты). Большая степень рассеяния скандия в них будет понятна, если учесть резкую разницу в распространенности железа и магния по сравнению со скандием (на 3–4 порядка). В гранитных пегматитах скандий концентрируется вместе с РЗЭ иттриевой подгруппы, входит в состав титано-танталонииобатов (эвксенит, самарскит, хлопинит и др.) и силикатов (гадолинит, иттриалит) РЗЭ. В пневматолито-гидротермальных процессах, связанных с гранитными магмами, скандий концентрируется вместе с бериллием, вольфрамом, молибденом и оловом, входя в минералы берилл, вольфрамит, циннвальдит, касситерит, ферримусковит, давидит. В фосфатных образованиях скандий тесно ассоциирует с РЗЭ. В бокситы скандий входит в основном в составе лептохлоритового и хлоритового вещества. Скандий обнаружен во многих осадочных породах (10^{-3} % по массе), морской воде, воде минеральных источников, в углях, сланцах, глинах, костных остатках рыб.

Известные месторождения собственных минералов скандия не могут обеспечить его сырьевую базу. Проблема промышленного получения скандия может быть решена при использовании рассеянного скандия, извлекаемого попутно при комплексной переработке руд цветных и редких металлов. Ориентировочная экономическая оценка возможных сырьевых ресурсов проведена Коганом Б.И. и Названовой В.А. Рациональность попутного извлечения скандия определяется содержанием его в исходном сырье, масштабами производства основного металла, степенью концентрирования в полупродуктах и отходах производства. Как неоднократно указывалось [6], делать выводы о поведении скандия в тех или иных процессах на основании свойств его соединений не всегда представляется возможным, поскольку на поведение его оказывают влияние другие элементы, присутствующие в сырье в значительно больших количествах; кроме того, свойства скандия и его соединений изучены еще недостаточно.

При организации производства скандия как сопутствующего элемента большое значение имеет распределение его по продуктам основного производства. При концентрировании скандия в отходах производства (растворах, шлаках, шламах и т.п.) создаются благоприятные условия для извлечения без нарушения основной технологии.

2. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ, СОДЕРЖАЩЕГО СКАНДИЙ

Руды титана. В титановом сырье содержание Sc_2O_3 составляет до 0,1 % (ильмениты) и до 0,3 % (сфен). Учитывая масштабы переработки ильменита (около 2 млн. т в год без СССР) на титановые пигменты, количество скандия, поступающее в химическое производство с ильменитом, составляет около 20 т в год [6]. При сернокислотном методе переработки титанового сырья с гидролитическим выделением титана из раствора скандий остается в основном в гидролизной кислоте.

В настоящее время для повышения относительного содержания титана ильменитовые концентраты подвергают восстановительной электроплавке, получая титановый шлак, содержащий более 80 % TiO_2 , и металл, по составу близкий к чугуна [75]. В шлак переходит основное количество скандия. При хлорировании в солевом расплаве титанового шлака большая часть скандия накапливается в отработанном расплаве титановых хлораторов, где содержание его составляет 0,01–0,03 % в пересчете на Sc_2O_3 [76, 77]. При хлорировании титанового сырья в шахтных электропечах образующийся хлорид скандия в значительной степени должен перейти в газовую фазу, поскольку температура хлорирования в шахтных электропечах выше (до 1000°C), чем в хлораторе. Хлорирование в кипящем слое не благоприятствует образованию малолетучих гексахлороскандиатов щелочных металлов, поэтому хлорид скандия также должен переходить в газовую фазу. Из продуктов хлорирования скандий может быть переведен в раствор водным выщелачиванием. Степень концентрации скандия в хлоридных продуктах можно принять ориентировочно пропорциональной выходу этих продуктов по отношению к исходному концентрату [6].

Цирконийсодержащие руды. Цирконы и минералы циркония содержат повышенные количества скандия — 0,001–0,08 % [73, 78]. В связи с увеличением объема переработки циркониевых материалов их следует считать важным источником скандия.

При сульфатизации цирконового концентрата действием серной кислоты в присутствии сульфата натрия при $180\text{--}200^\circ\text{C}$ в результате водного выщелачивания спека примеси переходят в раствор, циркон остается практически неизменным. По данным Л.В. Фаворской, при сульфатизации концентрата с содержанием 0,029 % и 0,023 % Sc_2O_3 в раствор переходило соответственно 62,1–75,9 % и 51,2–55,4 % Sc. Избирательность выщелачивания скандия объясняют формой вхождения скандия в цирконы. Так, Нарсеев В.А. [78] считает, что наличие скандия, а также редкоземельных элементов обусловлено хемосорбцией с образованием гидроксидов элементов на поверхности сорбции, благодаря чему они легко выщелачиваются кислотами без разрушения самого циркона. По другим данным (Горный Г.Я.), скандий входит в циркон изоморфно

Таблица 6. Распределение скандия по промпродуктам переработки цирконовых

Показатели	Исходный спек	Выщелачивание 1		Выщелачивание 2	
		маточник 1	влажный спек	маточник 2	силикагель
Доля скандия	100	6,8	88,0	83,6	0,7
Содержание Sc, % (по отношению к сухому веществу)	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

в виде ортофосфата. Можно предполагать, что при сульфатизации в раствор переходит лишь та часть скандия, которая находится на поверхности частиц циркона.

Спекание цирконового концентрата с известью и хлоридом кальция проводят при 1100–1200°C. Спек выщелачивают вначале слабой соляной кислотой для перехода в раствор основной массы силиката кальция, затем 18 %-ной соляной кислотой для растворения циркония. Скандий распределяется по всем промпродуктам схемы, но концентрируется главным образом в маточниках после выделения основного сульфата циркония (табл. 6) [79, 80].

При выделении основного сульфата циркония соосаждается 23 % Sc.

Данные табл. 7 показывают, что при большой остаточной концентрации циркония в маточнике скандия соосаждается меньше, а извлечение его в раствор на первой и второй стадиях выщелачивания возрастает с увеличением кислотности.

Хлорирование карбидизованной шихты дает возможность проводить процесс при низкой температуре (450–500°C). Предварительная кар-

Таблица 7. Распределение скандия по промпродуктам

Выщелачивание 1		Выщелачивание 2		Гидролиз	
содержание HCl, г/л	содержание Sc в маточнике 1, %	содержание HCl, г/л	содержание Sc в силикагеле, %	содержание ZrO ₂ в маточнике 3, г/л	содержание Sc в основном сульфате циркония, %
180	$1,8 \cdot 10^{-3}$	188	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,38	$5,8 \cdot 10^{-3}$
176	$0,9 \cdot 10^{-3}$	179	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,72	$3,4 \cdot 10^{-3}$
169	$0,6 \cdot 10^{-3}$	242	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,60	$3,2 \cdot 10^{-3}$
180	$1,7 \cdot 10^{-3}$	210	$1,6 \cdot 10^{-3}$	1,08	$2,8 \cdot 10^{-3}$

концентратов

Гидролиз		Обогащение, раз
маточник 3	основной сульфат циркония	
61,0	23,4	—
$7,2 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	16

бидизация циркона при 2000–2200°C ведет к связыванию скандия в карбид. В условиях хлорирования хлорид скандия имеет небольшое давление пара и остается в остатке от хлорирования [81].

Руды вольфрама. Содержание скандия в вольфрамитовых колеблется в значительных пределах. Так, вольфрамиты месторождения Циннвальд (ЧССР) содержат Sc₂O₃ 0,1–1,0 %, Полярное (СССР) 0,07–0,16 %, Северный

Коунрад (СССР) 0,005–0,07 %, Акчатау (СССР) 0,005–0,12 %, Кара-Оба (СССР) 0,02 % [73].

При гидрометаллургическом способе переработки вольфрамитовых концентратов, включающем сплавление концентрата с содой, водное выщелачивание спека и осаждение из раствора соединений вольфрама, скандий практически полностью остается в кеке от выщелачивания [82–87].

Пирометаллургическую переработку вольфрамитовых концентратов для получения ферровольфрама ведут в дуговой электропечи при 1550–1700°C в присутствии кокса и добавок ферросилиция [88]. Скандий [83] переходит в шлак. Ниже приведено распределение скандия по продуктам плавки вольфрамитовых концентратов на ферровольфрам¹:

Шихта	0,017/100	Шлак	0,46/98,1
Металл	Не обн./0,0	Невязка	—/1,9

Руды урана. Содержание скандия в урансодержащих рудах составляет 10^{-3} – 10^{-4} %. Ряд минералов характеризуется более высокими концентрациями скандия. Например, в фергусоните Sc₂O₃ содержится 0,02 %, в давидите 0,02 %, в эвксените 0,075 %, в обручевите 0,08–0,2, в ксенотиме 0,08–0,1 % [73].

По ориентировочной оценке Б. И. Когана и В. А. Названовой, ежегодно добывается с урановыми рудами 50–500 т Sc₂O₃ [62], а мировые запасы скандийсодержащих урановых руд (без СССР) оцениваются цифрой 600 млн. т [89].

В зависимости от характера рудных минералов и вмещающих пород урановые руды перерабатывают кислотными или содовыми методами

¹ Числитель — содержание, % (по массе), знаменатель — распределение, %.

[90, 91]. Можно предполагать, что при содовой переработке урановых руд по аналогии с переработкой вольфрамитовых руд скандий в основном сконцентрируется в кеках от выщелачивания. При вскрытии урановых руд серной или азотной кислотами возможен переход скандия в раствор [92, 93].

Руды алюминия. Скандий постоянно присутствует в виде примеси в бокситах. Содержание Sc_2O_3 в бокситах главнейших месторождений СССР составляет 0,001–0,01 %. Ввиду больших масштабов переработки бокситы могут стать важным сырьевым источником скандия. При современных масштабах переработки бокситов — около 80 млн. т в год можно получить 400–1600 т Sc. В нефелинах и алунитах также обнаружен скандий, но его содержание в нефелинах на порядок ниже, чем в бокситах и алунитах.

Важным и нерешенным до сих пор вопросом является установление формы скандия в рудах алюминия. Установлено, что накопление скандия в бокситах связано не с собственно алюминиевыми минералами, а с лентохлоритами, хлоритом и сидеритом (Терентьева К. Ф.). С. И. Бенеславский [94], напротив, считает возможным благодаря близости радиусов ионов Sc^{3+} и Al^{3+} изоморфное вхождение скандия в решетку гидроксидов алюминия — диаспора, бемита и гиббсита. Он же отметил тенденцию к росту содержания скандия с увеличением концентрации алюминия в руде, а также повышенное содержание скандия в товарном гидроксиде алюминия по сравнению с исходным бокситом. Так, для северо-уральских бокситов и получаемого из них гидроксида алюминия эти цифры соответственно составляют 0,005 и 0,01 % Sc. Однако есть данные, по которым содержание Sc_2O_3 в гидроксиде алюминия не выше 0,001 %, что составляет всего 5 % от исходного содержания (Фаворская Л. В. и др.).

При переработке бокситов по способу Байера и способу спекания скандий в незначительном количестве при выщелачивании переходит в алюминатный раствор и приблизительно на 95 % переходит из боксита в красный шлам [94]. При исходном содержании Sc_2O_3 в белите 0,01 % его содержание в красном шламе удваивается.

Работами, проведенными в УПИ под руководством В. А. Деревянкина, показано, что на стадии мокрого размола скандий практически не переходит в жидкую фазу [95]. При декомпозиции концентрация скандия в гидроксиде алюминия практически не изменяется, а общее количество скандия, переходящего в гидроксид алюминия, не превышает 2 %, что противоречит данным С. И. Бенеславского. Основная часть скандия связана с соединениями железа и титана, которые в производстве глинозема щелочными способами переходят в красный шлам.

Красные шламы могут быть источником для дополнительного извлечения алюминия, титана, редкоземельных элементов, железа. Разрабатываемые технологические схемы переработки красных шламов вклю-

Таблица 8. Содержание скандия в продуктах при переработке красных шламов

Продукт	Выход продукта, %	Содержание	
		%	% от исходного
Агломерат	100	0,015	100
Глиноземистый шлак	52	0,023	80
Чугун	39	Не обн.	—
Глинозем	15	" "	—
Белитовый шлам	51	0,025	85

чают выплавку чугуна для извлечения железа, составляющего около 50 % массы шлама, с последующей переработкой глиноземистого шлака для извлечения глинозема [96–99]. При извлечении глинозема щелочными методами скандий остается в нерастворимом остатке — шламе (табл. 8), который концентрирует в себе также титан. Содержание скандия в этом продукте повышается по сравнению с содержанием в боксите и зависит от содержания в боксите не только скандия, но и железа, кремния, а также от способа переработки шламов.

Поскольку при переработке бокситов и красных шламов щелочными методами скандий в раствор практически не переходит, а концентрируется в шламах, то содержание его повышается в соответствии с выходом этих продуктов по отношению к бокситу.

Руды железа. По данным А. С. Дудыкиной, наиболее благоприятны условия для накопления скандия в железных рудах осадочного происхождения. В бурых железняках месторождений Украины скандия содержится более 0,0005 %, в бурых железняках Вюртенберга — 0,01 % [100]. Концентрация скандия 0,001–0,005 % отмечена в магнетитовых железных рудах, содержащих редкоземельные элементы [62]. Железные руды — важный потенциальный источник скандия, так как их запасы и масштабы добычи огромны. Однако большие масштабы железорудного производства не позволяют перерабатывать отдельно железные руды малых месторождений, обогащенные скандием, что не дает возможности причислять этот вид сырья к наиболее перспективному.

Руды олова. Касситериты месторождения Цинвальд (ЧССР) содержат 0,02–0,22 % Sc_2O_3 , Рудных гор (ЧССР) 10^{-4} –0,1 %, месторождения Полярное (СССР) 0,07 %, Малайя 0,003 % [6].

При пирометаллургической переработке оловянных руд скандий концентрируется в шлаках [101]. Извлекать скандий из оловянных шлаков предложено, в частности, путем их солянокислого разложения с последующим выделением методами осаждения (выделение фторида, оксалата) или экстракцией.

Руды других редких металлов. Высокие концентрации скандия (от 0,03 до 0,3 %) отмечены в некоторых монацитах [73], например, из пегматитов Приладожья и Алакуртти. В гадолините содержится до 1,2 % [86], церортите — 1 % скандия [73].

Благодаря близости свойств скандия и РЗЭ следует ожидать, что при переработке сырья РЗЭ (осаждение оксалатов, фторидов, двойных сульфатов, хлорирование) скандий будет сопутствовать РЗЭ. Его можно выделить в отдельный продукт при получении соединений индивидуальных РЗЭ.

В бериллах содержание скандия достигает 0,1–0,2 %, хотя он может и совсем отсутствовать [73]. Отмечено содержание скандия и в гелинах месторождений МНР (Дудыкина А. С.).

Из литературных данных известно лишь о поведении скандия при известково-сульфатном способе переработки берилловых концентратов [101]. По этому способу шихту из тонкоизмельченного концентрата и оксида кальция спекают при температуре около 1000°C или сплавляют в электродуговых печах при 1500–1600°C [102]. Полученный спек или сплав измельчают, сульфатизируют концентрированной серной кислотой и выщелачивают водой. Скандий при этом вместе с бериллием переходит в раствор. Алюминий из раствора выделяют в составе алюминио-аммиачных квасцов; потери скандия с квасцами составляют около 5 % (Фаворская Л. В. и др.). Основное количество скандия вместе с железом остается в растворе. При гидролитической очистке растворов от железа скандий переходит в железистый кек. Поскольку выход этого кека невелик, происходит концентрирование скандия в 40–50 раз. Так, при переработке берилла, содержащего 0,04 % Sc_2O_3 , был получен кек с содержанием 1,8 % Sc_2O_3 .

При переработке берилловых концентратов по способу спекания с кремнефторидом натрия можно ожидать, что по аналогии со способом спекания цирконовых концентратов с кремнефторидом калия, скандий останется в остатке после выщелачивания бериллия из спека.

Угли. Содержание скандия в углях достигает 0,02 %, хотя резко колеблется даже в пределах одного и того же месторождения [73]. По данным Когана Б. И. и Названовой В. А., обычное содержание Sc_2O_3 в золах углей составляет 0,01 % [68], по данным Фаворской Л. В. — $1 \cdot 10^{-3}$. Даже при таком содержании валовые запасы скандия в углях огромны. Большинство исследователей считает, что угли являются важным потенциальным источником скандия.

При сжигании углей скандий не образует летучих соединений и остается в золе. Содержание в золе других ценных компонентов фактор, благоприятствующий извлечению скандия из углей.

Фосфатное сырье. Скандий обнаружен в апатитах [68]. Среднее содержание скандия в фосфоритах — тысячные доли процента, при этом скандий ассоциирован с редкоземельными элементами, содержание которых

на два порядка выше. При условии извлечения из таких руд РЗЭ возможность попутного извлечения скандия существенно повышается.

Нерудное сырье. В некоторых слюдах отмечено повышенное содержание скандия. Так, ферримусковит одного из месторождений содержал 0,1 % Sc_2O_3 [73]. Содержание Sc_2O_3 в мусковитах достигает 0,2–0,4 %; такие материалы могут быть сырьем для самостоятельного извлечения скандия (Щербина В. В.). Ряд глин может представить интерес в случаях адсорбционного характера накопления в них скандия. Извлечение скандия из глин целесообразно при условиях легкого и селективного перевода его в раствор.

Т а б л и ц а 9. Количество скандия, добываемое вместе с различными видами сырья (без СССР) [6, 103]

Вид минерального сырья	Масштаб переработки сырья, тыс.т/год	Условно принятое содержание скандия, % Sc_2O_3	Sc_2O_3 , т/год
Бокситы	71000	0,001–0,002	710–1420
Урановые руды	50000	0,0001–0,001	50–500
Ильмениты	2000	0,001–0,002	20–40
Вольфрамиты и касситериты	200	0,01	20
Цирконы	100	0,005–0,01	5–10

Количество ежегодно добываемого скандия с различными видами минерального сырья и концентрируемое в отходах производства иллюстрирует табл. 9.

Глава III. ПЕРЕРАБОТКА СКАНДИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И ПЕРВИЧНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СКАНДИЯ

1. СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ

Содержание скандия в продуктах переработки минерального сырья составляет сотые–десятые доли процента. Поэтому в большинстве случаев вначале из исходного сырья получают концентраты скандия, которые затем перерабатывают на чистые соединения скандия. Природа отходов может быть различной — шлаки, шламы, фторидные продукты, плавы хлоридов, гидроксиды; поэтому перевод скандия в раствор осуществляют различными методами.

Для извлечения скандия из шлака в раствор необходимо тонкое измельчение шлака. Для выщелачивания преимущественно используют соляную кислоту, поскольку солянокислотная среда наиболее подходит при последующем осаждении скандия в составе оксалата, фторида, фитата, а также при экстракции трибутилфосфатом. При разложении шлаков, содержащих значительное количество оксида кальция, достигается высокая степень перехода скандия в раствор и хорошая фильтруемость кремниевого остатка.

В результате минералогического исследования скандийсодержащего шлака оловянного производства установлено, что более высокое извлечение скандия в раствор достигается при использовании шлаков, при кристаллизации которых образуются легко разлагаемые соляной кислотой минералы — геленит, псевдоволластонит, стекло. Для этого соотношение $\text{SiO}_2 : \text{CaO}$ в шлаке должно быть 0,9 при содержании CaO 38–40 % [104]. При выщелачивании скандия из гидроксидов по тем же соображениям используют соляную кислоту; сернокислотное разложение применяют реже.

Фторидные скандийсодержащие продукты сульфатизируют серной кислотой при 180–250°C или вскрывают 15–30 %-ным раствором едкого натра при 80–90°C; фторид скандия переходит соответственно в сульфат или гидроксид. При этом отмечено, что существенных потерь скандия со щелочными растворами не происходит, несмотря на заметную растворимость гидроксида скандия в щелочах; гидроксид скандия задерживается в осадках гидроксидами железа, кальция, других элементов и в раствор не переходит. Поэтому при обработке гидроксидов растворами соды скандий не удается перевести в раствор, несмотря на его способность образовывать растворимые карбонатные комплексы.

Ряд скандийсодержащих продуктов вскрывают способами хлорирования в присутствии восстановителя. При этом в зависимости от температуры хлорирования скандий может в составе хлорида ScCl_3 ($t_{\text{кип}} = 967^\circ\text{C}$) оставаться в огарке от хлорирования или частично возгоняться. Способ применяли для вскрытия цирконовых концентратов, минерала тортейгита [21], шлаков, содержавших 0,12 % Sc_2O_3 и 0,82 % BeO [105].

Для выделения скандия из растворов используют следующие основные способы: осаждение в составе малорастворимых соединений; экстракция органическими растворителями; ионообменные способы.

2. СОСТОЯНИЕ СКАНДИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Возможность выделения скандия из растворов и механизм процессов во многом зависят от его состояния в водных растворах. Поэтому выбор метода выделения в значительной степени определяется формами существования этого элемента в растворах.

В водных растворах скандий имеет единственную степень окисления, равную трем [23]. Особенности поведения иона Sc^{3+} определяются его небольшим радиусом 0,075 нм согласно [108] и 0,087 нм согласно [106], меньшим, чем радиусы лантаноидов, но большим, чем радиус Al^{3+} [107].

Для скандия характерны процессы гидратации, гидролиза, полимеризации и образования растворимых комплексов с анионами минеральных и органических кислот [108].

Согласно данным работы [109], скандий может проявлять координационные числа (к.ч.) больше, чем удвоенный заряд катиона, т.е. превышающие 6. Сравнением экспериментальной величины свободной энергии гидратации с величинами, вычисленными для различных к.ч., установлено, что в водных растворах к.ч. Sc^{3+} равно 6 [110]. Вместе с тем расчет энергетических характеристик аквакомплексов ионов 3d-переходных элементов (в том числе и скандия) расширенным методом Хюккеля показал, что в вышеупомянутых аквакомплексах к.ч. 4 более энергетически выгодно по сравнению с большими значениями, и, в частности, квадратные комплексы энергетически более выгодны, чем кубические и октаэдрические [111].

В работах [112–114] приведены термодинамические характеристики аквакатиона скандия — ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 . Горский Н. и др., используя экспериментальные результаты Васильева В.П. и др., нашли, что гидратное число Sc^{3+} равно $6,9 \pm 1$. Согласно данным [108, 112], гидратное число скандия, подобно алюминию, тяжелым РЗЭ, титану и цирконию, равно шести: ближайшая координационная сфера представляет собой кислородный октаэдр $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Спектры КР разбавленных растворов солей скандия подтвердили существование в них иона $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. В растворах при концентрации $\text{Sc} \leq 10^{-3}$ моль/л по данным большинства исследователей [115], скандий существует в виде гидратированных мономерных ионов.

Водные растворы с дефицитом кислоты

Ион $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ существует в растворе по данным работ [108, 116–118], в области $\text{pH} \leq 3$, а согласно данным [119], при $\text{pH} \leq 4$. С увеличением pH раствора протекает многоступенчатый процесс образования устойчивых гидролитических форм $\text{Sc}(\text{OH})^{3-n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 20). В табл. 10 приведены ступенчатые константы равновесия реакций мономерного гидролиза.

Поскольку в ряде работ использовались концентрации скандия, большие 10^{-3} моль/л, при которых возможно протекание процессов полимеризации, к соответствующим значениям констант мономерного гидролиза скандия следует относиться с осторожностью. По мнению

Ю. П. Давыдова [120], в настоящее время в случае трехзарядных катионов с достаточной достоверностью определены лишь первые ступенчатые константы гидролиза.

Таблица 10. Константы мономерного гидролиза ионов скандия

Концентрация скандия, ммоль/л	Ионная сила μ (на NaClO_4)	Температура, °C	Метод определения	$-\lg K$	Библиографический источник
Комплекс $[\text{Sc}(\text{OH})]^{2+}$					
1,25 – 10,0	1,0	25	Потенциометрия	4,93	[121]
1,25 – 10,0	1,0	10	То же	5,09	[121]
1,25 – 10,0	1,0	40	"	4,41	[121]
1,25 – 5,02	0,5	25	"	4,90	[121]
1,25 – 2,50	0,1	25	"	4,74	[121]
1,25	0,01	25	"	4,61	[121]
0,26 – 2,6	0,1 ^{*1}	25	"	4,47	[122]
0,21 – 2,11	0,1 ^{*1}	25	"	4,84	[123]
0,05	0,5	22	Спектрофотометрия	5,0	[119]
1,25 – 20,0	1,0; 0,1	25	Потенциометрия	5,1	[121]
0,6	0,01	25	Экстракция	3,82	[124]
0,015 – 0,065	0,1	20	Спектрофотометрия	4,90	[126]
1,0 – 0,1	1,0	25	Потенциометрия	4,74	[116]
1,0 – 0,1	1,0 ^{*2}	25	То же	4,68	[116]
1,0 – 0,1	1,0 ^{*1}	25	"	4,85	[116]
0,05	0,05	25	"	4,55	[125]
	0	25	"	4,22	[125]
Комплекс $[\text{Sc}(\text{OH})_2]^+$					
0,015 – 0,065	0,1	20	Спектрофотометрия	5,78	[126]
1,0 – 0,1	1,0	25	Потенциометрия	5,52	[116]
1,0 – 0,1	1,0 ^{*2}	25	То же	5,47	[116]
1,0 – 0,1	1,0 ^{*1}	25	"	5,35	[116]
	0,05	25	"	4,21	[125]
	0	25	"	4,04	[125]
Комплекс $\text{Sc}(\text{OH})_3$					
0,015 – 0,065	0,1	20	Спектрофотометрия	6,59	[126]
1,0 – 0,1	1,0	25	Потенциометрия	6,27	[116]
1,0 – 0,1	1,0 ^{*2}	25	То же	6,5	[116]
1,0 – 0,1	1,0 ^{*1}	25	"	5,5	[116]

*1 KNO_3 , *2 KCNS .

Величины констант устойчивости β_i гидролизованых ионов скандия и pH-области их существования, по данным потенциометрического титрования, незначительно зависят от природы конкурирующего с OH- группой лиганда (ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , SCN^-) [116]. Устойчивость гидроксоформ

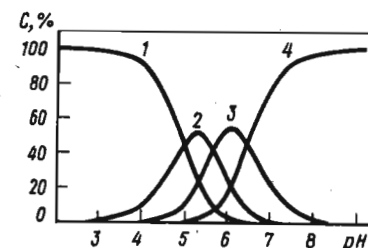


Рис. 20. Диаграмма распределения гидроксокомплексов скандия (C) в зависимости от pH раствора при $t = 20 \div 25^\circ\text{C}$ и концентрации иона скандия 0,1 М: 1 – Sc^{3+} ; 2 – $\text{Sc}(\text{OH})^{2+}$; 3 – $\text{Sc}(\text{OH})^+$; 4 – $\text{Sc}(\text{OH})_3$.

понижается примерно на порядок на каждой стадии гидролиза в ряду $\text{Sc}(\text{OH})^{2+} > \text{Sc}(\text{OH})^+ > \text{Sc}(\text{OH})_3$ [116]. На основании температурной зависимости $K_{\text{равн.}}$ гидролиза скандия по 1-й ступени при $\mu = 1$ были рассчитаны термодинамические характеристики образования иона $\text{Sc}(\text{OH})^{2+}$ при 25°C . Они имеют следующие значения: $\Delta G = 27,2$ кДж/моль и $\Delta H = 38,9$ кДж/моль, $\Delta S = 37,7$ Дж/(моль · К).

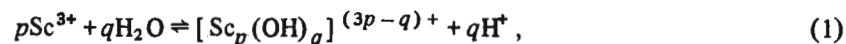
Существование только катионных гидроксоионов скандия в водных нитратных растворах при $\text{pH} < 6,5$ и концентрации $\text{Sc } 10^{-4} - 10^{-5}$ моль/л подтверждается методами электрофореза и ионного обмена. Образование гидроксокомплексов анионного типа начинается только при $\text{pH} > 9$, в промежуточной области pH формируется преимущественно $\text{Sc}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в коллоидной форме [118]. В перхлоратных растворах скандия с концентрацией $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л методами ионного обмена и диализа показано, что при $\text{pH} \geq 5$ скандий переходит в неионное состояние. При уменьшении концентрации скандия до 10^{-6} моль/л, начиная с $\text{pH} = 5$ и выше, наблюдается значительная адсорбция скандия на поверхности стекла и коллоидных загрязнений раствора [119]. Поэтому величины ступенчатых констант гидролиза скандия [126] (табл. 10) нуждаются в обосновании [119], поскольку они были получены в интервалах концентраций скандия $(1,5 \div 6,5) \cdot 10^{-5}$ моль/л и $\text{pH} = (4,5 \div 6,6)$. Высокая склонность микроколичеств скандия к адсорбции при $\text{pH} = 5$ требует известной осторожности в обращении с растворами, содержащими такие количества этого элемента. Так, показано, что при фильтровании раствора, содержащего скандия 1 мг/л, через один, два и три бумажных фильтра на них адсорбируется соответственно 78,6; 95,2 и 98,1 % скандия [118].

Состояние микроколичеств скандия ($3 \cdot 10^{-6}$ моль/л) в перхлоратных водных растворах изучено ультрафильтрацией, центрифугированием, электромиграцией и адсорбцией на стекле [127]. При $\text{pH} = 1 \div 4$ в раство-

ре существуют мономерные гидроксокомплексы с положительным знаком заряда. При $pH = 4 \div 12$ наблюдается образование отрицательно заряженных псевдоколлоидных скандиевых частиц, что связано с адсорбцией положительно заряженных и нейтральных форм скандия на отрицательно заряженных коллоидных частицах кремниевой кислоты в растворе [127].

Состав гидроксокомплексов скандия анионного типа, существующих в щелочной среде, определяется концентрацией OH^- -ионов и может зависеть от природы внешнесферного катиона [108]. Их относительная устойчивость охарактеризована смешанными константами образования [102]: $Sc(OH)_{3+q} + nOH^- \rightleftharpoons Sc(OH)_{3+n}^{n-q-}$, которые были вычислены на основании данных о растворимости $Sc(OH)_3$ в растворах $NaOH$ $4 \div 9$ моль/л. При $25 \pm 0,1^\circ C$ их значения составляют для $Sc(OH)_4^-$ $1,3 \cdot 10^5$; $Sc(OH)_5^{2-}$ $8,4 \cdot 10^6$ и $Sc(OH)_6^{3-}$ $5,2 \cdot 10^7$ [128].

В водных растворах соединений скандия при концентрации $> 10^{-3}$ моль/л, по данным большинства исследователей [115, 121, 126], процесс гидролиза его ионов осложняется полимеризацией. Однако в последнее время появились работы, в которых наблюдали образование полиядерных гидроксокомплексов и при меньших концентрациях скандия: $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (метод потенциометрического титрования) [123] и $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л (диализ) [119]. Поэтому к приведенным выше значениям констант образования гидроксокомплексов скандия анионного типа следует относиться с осторожностью, поскольку растворимость $Sc(OH)_3$ в растворах $NaOH$ $4 \div 9$ моль/л лежит в пределах $9 \cdot 10^{-4} - 1,29 \cdot 10^{-2}$ моль/л [6]. Состав полимерных ионов зависит от концентрации скандия и OH^- -ионов. Процесс полимеризации в растворах с невысокой концентрацией соединений скандия протекает с участием гидролизированных форм [108]. Если суммарный процесс гидролиза, осложненный полимеризацией, представить следующим уравнением



то каждый полиядерный гидроксокомплекс может быть охарактеризован парой коэффициентов (p, q). В интервале концентраций скандия $2 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, по данным большинства работ, существуют комплексы (1,1), (2,2) и (3,5) [121–123]. Браун [123] и Авестон Дж. не обнаружили полимеров с содержанием более, чем трех атомов скандия. Использование для интерпретации экспериментальных результатов дополнительных комплексов (1,2), (2,3), (3,4), (4,6), (4,7), (5,8) и (5,9), взятых отдельно или парами с комплексами (1,1), (2,2) и (3,5) (всего 28 вариантов), показало, что никакие альтернативные варианты не приемлемы [123]. В частности, не было подтверждено существование тримера (3,4), высказанное ранее Авестоном.

Константы равновесия реакций образования полиядерных гидроксо-

комплексов скандия по уравнению (1) представлены в табл. 11 [121–131].

Константы, определенные при $\mu = 0,01$ [121]; ненадежны из-за неизбежного изменения значения ионной силы при такой ее малой величине. При концентрации скандия $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л мономер (1,0) преобладает при $pH < 4,6$, димер – в интервале $pH = 4,6 \div 5,2$, тример – при $pH > 5,2$. Максимум содержания мономера (1,1) приходится на значения $pH = 4,6 \div 4,7$ [123].

В работе Килпатрика и Покраса [121] результаты потенциометрических исследований при различных температурах и ионных силах были интерпретированы в предположении образования $[Sc(OH)]^{2+}$ и $[Sc_2(OH)_2]^{4+}$. Авторы этой работы установили, что с увеличением отношения числа гидроксильных групп к числу атомов скандия в полимерном комплексе различие между экспериментальными и расчетными величинами прогрессивно возрастает. Рост вышеупомянутого расхождения можно объяснить дальнейшей полимеризацией до образования таких полиядерных гидроксокомплексов, как (3,4) и (4,6). Действительно, повторная обработка этих результатов Бидерманом с соотрудн. показала,

Таблица 11. Константы полиядерного гидролиза ионов скандия (потенциометрия)

Концентрация скандия $\cdot 10^3$, моль/л	Ионная сила μ	Температура, $^\circ C$	$-\lg K_{pq}$		Библиографический источник
			(2,2)	(3,5)	
1 : 25 – 10,0	1,0 ($NaClO_4$)	25	5,97		[121]
			6,11	17,47	[131]
1,25 – 10,0	1,0 ($NaClO_4$)	10	6,66		[121]
			6,63	18,77	[129]
1,25 – 10,0	1,0 ($NaClO_4$)	40	5,49		[121]
			5,54	15,87	[129]
1,25 – 5,02	0,5 ($NaClO_4$)	25	5,90		[121]
			6,08	17,26	[129]
1,25 – 2,50	0,1 ($NaClO_4$)	25	5,67		[121]
			6,03	17,02	[129]
1,25	0,01 ($NaClO_4$)	25	5,35		[121]
			5,45	16,02	[129]
1,25 – 80,0	1,0 ($NaClO_4$)	25	6,14	17,47	[131]
			6,06*	17,33	[131]
0,26 – 2,60	0,1 (KNO_3)	25	5,86		[122]
0,21 – 2,11	0,1 (KNO_3)	25	6,10	17,57	[123]

*1 – $\lg K_{3,4} = 13,00$.

что реакции полимеризации можно объяснить образованием серий полимеров "ядро + звенья" $[\text{Sc}(\text{OH})_2\text{Sc}]_n^{(3+n)+}$. Однако образование таких серий было подвергнуто сомнению шкалой Силлена [130]. Новая повторная обработка результатов Авестона показала, что процесс гидролиза скандия лучше описывается в предположении образования трех форм: $[\text{Sc}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Sc}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ и $[\text{Sc}_3(\text{OH})_5]^{4+}$.

Результаты Авестона [131] не подтверждаются данными работы [119], где процесс полимеризации исследовался методами ионного обмена и диализа. По данным работы [131], при концентрации скандия 10^{-2} моль/л и $\text{pH}=4$ в растворе находится 46 % формы $[\text{Sc}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, т.е. 46 % скандия должно быть в неионном состоянии, чего не наблюдается среди данных работы [119]. Согласно данным работы [119], при вышеприведенной концентрации скандия и $\text{pH} < 4,8$ полиядерные формы скандия в растворе отсутствуют.

Образование димера $[\text{Sc}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ было обнаружено титриметрическими и криоскопическими методами в растворах, содержащих KNO_3 1 моль/л и $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л скандия при соотношении $\text{OH} : \text{Sc} = 1 : 1$ и выше (Фромаж и др.). Согласно данным работы [120] образование димера $M_2(\text{OH})_2^{4+}$ наиболее характерно при гидролитической полимеризации трехзарядных катионов.

Изменение степени полимеризации ионов $[\text{Sc}(\text{OH})]^{2+}$ по сравнению с ионами Sc^{3+} в зависимости от их концентрации установлено на примере роданидных растворов при $\text{pH} = 3,0 \div 4,5$ [108]:

C_{Sc} , моль/л.	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Степень полимеризации	2,00	1,66	1,17

Образование полиядерных ионов скандия в области концентраций $3 \cdot 10^{-2} - 0,315$ моль/л, изменение их состава в растворах различных минеральных кислот подчиняются общей закономерности, которая определяется величиной pH среды [132]. Методами потенциометрического, кондуктометрического и высокочастотного титрования установлено, что в водных растворах хлорида, нитрата, роданида и сульфата скандия образуются преимущественно тетрамерные гидроксогруппировки, состав которых выражается общей формулой $[\text{Sc}_4(\text{H}_2\text{O})_{n-m}(\text{OH})_m]^{(12-m)+}$ и изменяется в зависимости от pH среды, но не зависит от природы аниона. Величина m с ростом pH раствора принимает следующие значения [108]:

pH	3,05–3,85	3,75–4,15	4,15–4,75	
m	1	2	4	
pH	4,50–4,85	4,6–5,0	5,0–6,0	> 6
m	6	8	10	12

Промышленные растворы, в которых встречается скандий, весьма сложны по составу. Как правило, в них содержатся железо, титан, редкоземельные элементы (РЗЭ) и ряд других металлов. Поэтому целесооб-

разно рассмотреть их поведение при совместном гидролизе. По степени гидролиза и устойчивости гидроксоионов скандий существенно отличается от РЗЭ, у которых константа устойчивости аналогичных комплексов на 2–3 порядка меньше, и проявляет подобие с такими трехвалентными катионами, как Fe^{3+} , In^{3+} [108]. Изучение совместного гидролиза скандия и железа (III) показало, что скандий при $\text{pH} = 3 \div 3,5$ ослабляет гидролиз железа и препятствует образованию полиядерных гидроксокомплексов железа в растворе [133–136]. Доля железа (III) в виде полиядерных гидроксокомплексов с увеличением концентрации скандия в растворе понижается и при $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л скандий полностью подавляет образование полиядерных гидроксокомплексов железа в растворе ($\text{pH} = 3,0$) [137].

Согласно данным работы [133], за ослабление гидролиза железа ответствен катион $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, существующий в растворе при этих значениях pH [108, 116]. В интервале $\text{pH} = 3,5 \div 6,0$ влияние скандия сказывается только на расширении области pH , где железо находится в виде полиядерных комплексов в растворе (нитратные растворы, концентрации скандия $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, железа $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, диализ) [133, 134]. Авторы работы [133] считают, что образующиеся при этих условиях комплексы более прочны, чем соответствующие комплексы скандия, и добавление последнего не может повлиять на их существование в растворе. В случае перхлоратных растворов ($C_{\text{Sc}} = C_{\text{Fe}} = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\mu = 2$, спектрофотометрия) при возрастании pH от 3,1 до 4,2 эффект ослабления гидролиза железа исчезает, а при $\text{pH} > 4,2$ гидролиз железа в присутствии скандия возрастает по сравнению с гидролизом без него [135, 136]. Изменение характера взаимодействия скандия и железа в растворе при возрастании pH связано с изменением степени гидролиза скандия: согласно [108, 117] при $\text{pH} = 3$ начинает образовываться комплекс $[\text{Sc}(\text{OH})]^{2+}$, при $\text{pH} = 4$ $[\text{Sc}(\text{OH})_2]^{+}$. Учитывая, что $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ начинает образовываться уже с $\text{pH} = -0,3$ [135], взаимодействие частично гидролизованых ионов металлов протекает с возникновением между ними мостиковых связей через общие гидроксогруппы, что приводит к образованию соответствующих гетерогидроксокомплексов [135, 136]. Присутствие железа, в свою очередь, влияет на гидролиз скандия, который в присутствии железа переходит в полиядерное состояние в той области pH , где в отсутствии железа находился в мономерной форме [133, 134]. По мнению авторов работ [133, 134] это связано с присоединением моноядерных форм скандия к полиядерным гидроксокомплексам железа либо с повышением в присутствии железа термодинамической устойчивости полиядерных гидроксокомплексов скандия.

Исследование соосаждения микроколичеств железа со скандием ($C_{\text{Fe}} = 3,58 \cdot 10^{-7} - 1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{Sc}} = 1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л, солевой фон – KNO_3 0,25 моль/л, $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$) показало, что pH начала соосаж-

дения железа совпадает с рН появления твердой фазы скандия (в указанных условиях рН 5,2) [136, 138]. Захвату железа (III) осадком гидроксида скандия, обладающего в меньшей степени кислотными свойствами по сравнению с микрокомпонентом (железом), предшествует кислотно-основное взаимодействие его с катионными формами скандия. Начало этого взаимодействия совпадает с появлением в растворе первичных форм гидролизованного скандия [138]. При рН раствора, меньшем рН образования скандием твердой фазы, степень осаждения железа в присутствии скандия меньше, чем без него [135].

Спектрофотометрическое изучение совместного гидролиза скандия и хрома ($C_{Sc} = C_{Cr} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) показало, что для этой пары металлов характерны те же закономерности, что и для пары скандий—железо [136].

Соосаждение скандия в процессе совместного гидролиза с титаном в сернокислых растворах изучено в интервалах концентраций скандия $1,11 \cdot 10^{-2} - 2,09 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $pH = 0,8 \div 4,5$. Соосаждение скандия находится в степенной зависимости от концентраций титана (отрицательный показатель степени) и скандия (положительный показатель) и прямо пропорционально рН раствора. Степень осаждения титана обратно пропорциональна концентрации скандия. В области $pH = 1 \div 2,2$ скандий соосаждается за счет образования смешанных сульфатных комплексов. При $pH = 2,2$ степень осаждения резко возрастает вследствие образования титаната скандия $Sc(OH)TiO_3 \cdot nH_2O$ (Комиссарова Л. Н. и др.).

Перхлоратные растворы

Перхлорат-ион имеет ничтожно малую склонность к ассоциации с катионами металлов. Во многих исследованиях по химии водных растворов скандия, где требовался некоординированный или слабо координированный анион, например, для изучения гидролиза скандия, использовали водные растворы перхлората скандия. Тем не менее, было установлено, что в водных растворах все-таки возможно образование перхлоратных комплексов металлов (например, РЗЭ) [139]. Можно ожидать, что ионы скандия также способны образовывать комплексы с перхлорат-ионом. Так, в работе [140] в качестве одного из объяснений наблюдаемой концентрационной зависимости химического сдвига (δ) и ширины полосы (Δ) спектров ЯМР на атоме ^{45}Sc выдвинуто предположение, что скандий может образовывать контактные ионные пары с перхлорат-ионом. Исследование состава и структуры координационной сферы скандия в водных перхлоратных растворах как функций концентрации соли показало, что скандий образует с перхлорат-ионом внутрисферные комплексы [141]. Комплексообразование идет, начиная с концентрации соли 0,1 моль/л и выше. При меньшей концентрации состав и строение первой координационной сферы не зависят от природы аниона и опреде-

ляются гидролитическими процессами, приводящими к образованию аквагидроксоформ скандия [141]. В работе Коля утверждается, что в перхлоратных растворах скандий существует в составе $[Sc(OH)_6]^{3+}$, а при низких концентрациях доминируют полимерные гидроксоформы. Поэтому в качестве другого объяснения вышеупомянутой концентрационной зависимости δ и Δ предложено образование полимерных гидроксокомплексов [140, 142].

При изучении сорбции скандия катионитом из растворов хлорной кислоты было установлено, что скандий поглощается из растворов кислоты 0,1–0,5 моль/л в виде катионных комплексов почти на 100 % [143; 144]. С дальнейшим увеличением концентрации кислоты поглощение скандия снижается и при концентрации 5 моль/л процент сорбции скандия равен 10 %. Это неоднозначно свидетельствует об образовании перхлоратных комплексов, так как другой причиной снижения сорбции скандия может быть сорбция протона. Анионное поглощение скандия из растворов $HClO_4$ концентрацией $1 \div 10$ моль/л практически отсутствует. Таким образом, скандий в перхлоратных растворах находится в виде катионных или нейтральных комплексов. Поэтому данные о возможности образования комплекса скандия с четырьмя перхлорат-ионами с константой устойчивости $\beta = 0,4$ (экстракция трибутилфосфатом), по-видимому, ошибочны.

Галидные растворы

В зависимости от соотношения в растворе $Sc^{3+}:F^-$ образуется несколько комплексных ионов: ScF_2^{2+} , ScF_2^+ , ScF_3 [145], ScF_4^- , ScF_6^{3-} [28]. Константы устойчивости скандия с неорганическими лигандами приведены в табл. 12 [146–186]. В интервале $\mu = 0,01 - 0,05$ (HNO_3) методом изомольярных серий установлено существование только одного комплекса — ScF_2^{2+} (Коренман И.М.). В работе [146] экспериментальные потенциометрические данные соответствуют несколько лучше предположению об образовании, помимо вышеперечисленных, комплекса $Sc_2F_3^{3+}$ с $\lg \beta_{2,3} = 19,0$.

Высокая устойчивость фтороскандиат-иона проявляется в том, что аммиак, добавленный к раствору фтороскандиата аммония, не выделяет осадка гидроксида скандия [6]. Фторидные комплексы скандия более устойчивы, чем аналогичные комплексы алюминия и железа, за что ответственна более высокая энтальпия их образования.

Хлоридные растворы играют большую роль в технологии скандия — соляной кислотой его часто выщелачивают из исходного сырья, из солянокислых растворов скандий выделяют осаждением, экстракцией или ионообменным методом.

Данные о состоянии скандия в хлоридных растворах противоречивы. В работе [143] найдено, что скандий поглощается анионитами, начиная

Таблица 12. Константы устойчивости комплексов скандия с неорганическими лигандами

Ионная сила μ	Температура, °C	Метод определения	$\lg \beta$	Библиографический источник
<i>Комплекс ScF²⁺</i>				
0,5 (NaClO ₄)	25	Потенциометрия	6,20 ± 0,05	[146, 147]
0,5 (NaClO ₄)	25	Экстракция	6,17	[147]
0,01 (HNO ₃)	18–20	Спектрофотометрия	7,14	[148]
<i>Комплекс ScF₃⁺</i>				
0,5 (NaClO ₄)	25	Потенциометрия	11,44 ± 0,24	[146, 147]
0,5 (NaClO ₄)	25	Экстракция	11,44	[147]
<i>Комплекс ScF₄</i>				
0,5 (NaClO ₄)	25	Потенциометрия	15,53 ± 0,71	[146, 147]
0,5 (NaClO ₄)	25	Экстракция	15,46	[147]
<i>Комплекс ScF₅⁻</i>				
0,5 (NaClO ₄)	25	Потенциометрия	18,40	[146]
0,5 (NaClO ₄)	25	Экстракция	18,49	[147]
<i>Комплекс ScCl²⁺</i>				
0,02–0,05 (HNO ₃)	18–20	Спектрофотометрия	1,59	[148]
0,5 (HClO ₄)	25	Растворимость	–0,24	[178]
0,5 (NaClO ₄)	25	Потенциометрия	1,07	[179]
0,691 (HClO ₄)	20	Ионный обмен	0,041	[180]
1,0 (HCl)	20	То же	–0,80	[157]
2,0 (NaCl)	20	"	0,14	[143]
4,0 (HClO ₄)	25	"	–0,12	[181]
6,0 (HClO ₄)	20	Экстракция	1,45	[143]
<i>Комплекс ScCl₂⁺</i>				
0,5 (NaClO ₄)	25	Потенциометрия	2,11	[179]
0,691 (HClO ₄)	20	Ионный обмен	–0,12	[180]

Продолжение табл. 12

Ионная сила μ	Температура, °C	Метод определения	$\lg \beta$	Библиографический источник
2,0 (NaCl)	20	Ионный обмен	0,54	[143]
4,0 (HClO ₄)	25	То же	–0,84	[181]
6,0 (HClO ₄)	20	Экстракция	0,70	[143]
<i>Комплекс ScCl₃</i>				
1,0 (HCl)	20	Ионный обмен	0,16	[157]
4,0 (HClO ₄)	25	То же	–1,40	[181]
6,0 (HClO ₄)	20	Экстракция	–0,22	[143]
<i>Комплекс ScCl₄</i>				
6,0 (HClO ₄)	20	Экстракция	–0,37	[143]
10,0 (HCl)	20	Ионный обмен	–1,88	[143]
<i>Комплекс ScBr²⁺</i>				
0,02–0,03 (HNO ₃)	18–20	Спектрофотометрия	1,76	[148]
0,5 (NaClO ₄)	25	Потенциометрия	1,21	[179]
0,691 (HClO ₄)	20	Ионный обмен	–0,16	[182]
<i>Комплекс ScBr₂⁺</i>				
0,5 (NaClO ₄)	25	Потенциометрия	1,73	[179]
0,691 (HClO ₄)	20	Ионный обмен	–0,40	[182]
<i>Комплекс ScI²⁺</i>				
0,02–0,04 (HNO ₃)	18–20	Спектрофотометрия	1,34	[148]
<i>Комплекс ScClO₃²⁺</i>				
1,0 (HClO ₄)	25	Экстракция	–0,022	[183]
<i>Комплекс Sc(ClO₃)₂⁺</i>				
1,0 (HClO ₄)	25	Экстракция	–1,10	[183]
<i>Комплекс ScBrO₃²⁺</i>				
1,0 (HClO ₄)	25	Экстракция	0,65	[183]
<i>Комплекс Sc(BrO₃)₂⁺</i>				
1,0 (HClO ₄)	25	Экстракция	0,75	[183]

Продолжение табл. 12

Ионная сила μ	Температура, °C	Метод определения	$\lg \beta$	Библиографический источник
<i>Комплекс Sc(NO₃)²⁺</i>				
1,0 (HClO ₄)	20	Ионный обмен	0,34	[158]
1,0 (HClO ₄)	25	Экстракция	0,079	[184]
2,0 (NaNO ₃)	20	Ионный обмен	0,55	[143]
4,0 (HClO ₄)	25	То же	0,28	[181]
<i>Комплекс Sc(NO₃)²⁺</i>				
1,0 (HClO ₄)	25	Экстракция	-0,80	[184]
2,0 (NaNO ₃)	20	Ионный обмен	0,079	[143]
4,0 (HClO ₄)	25	То же	-0,28	[181]
<i>Комплекс Sc(NCS)²⁺</i>				
0,01-0,02 (HNO ₃)	18-20	Спектрофотометрия	2,14	[148]
0,1 (NaClO ₄)	20	Потенциометрия	-1,87	[115]
0,6 (HClO ₄)	20	Спектрофотометрия	0,20	[160]
1,0 (NaClO ₄)	20	Экстракция	0,27	[115]
4,34 (HClO ₄)	20	Спектрофотометрия	0,69	[161]
<i>Комплекс Sc(SO₄)⁺</i>				
0,01 (HNO ₃)	18-20	Спектрофотометрия	4,10	[148]
0,5 (NaClO ₄)	25	Ионный обмен	2,59	[162]
<i>Комплекс Sc(SO₄)⁺</i>				
0,5 (NaClO ₄)	25	Ионный обмен	1,66	[163]
1,0 (NaClO ₄)	20	То же	2,57	[158]
<i>Комплекс Sc(SO₄)₂⁻</i>				
0,5 (NaClO ₄)	25	Ионный обмен	3,96	[162]
0,5 (NaClO ₄)	25	То же	3,04	[163]
<i>Комплекс Sc(SO₄)₃³⁻</i>				
0,5 (NaClO ₄)	25	Ионный обмен	4,0	[163]

Продолжение табл. 12

Ионная сила μ	Температура, °C	Метод определения	$\lg \beta$	Библиографический источник
<i>Комплекс ScS₂O₃⁺</i>				
0,01-0,02 (HNO ₃)	18-20	Спектрофотометрия	3,01	[148]
<i>Комплекс ScSeO₃⁺</i>				
0,01-0,02 (HNO ₃)	18-20	Спектрофотометрия	11,0	[148]
<i>Комплекс ScSeO₄⁺</i>				
0,5 (NaClO ₄)	25	Ионный обмен	1,78	[162]
<i>Комплекс Sc(SeO₄)₂⁻</i>				
0,5 (NaClO ₄)	25	Ионный обмен	2,64	[162]
<i>Комплекс Sc(HAsO₄)⁺</i>				
0,01 (HNO ₃)	18-20	Спектрофотометрия	8,64	[148]
<i>Комплекс Sc(HPO₄)⁺</i>				
0,01 (HNO ₃)	18-20	Спектрофотометрия	10,15	[148]
<i>Комплекс Sc(H₂PO₄)²⁺</i>				
0,6 (NaClO ₄)	25	Ионный обмен	3,76	[185]
1,0-2,0 (HClO ₄)		То же	7,77	[186]
<i>Комплекс Sc(H₂PO₄)₂⁺</i>				
1,0-2,0 (HClO ₄)		Ионный обмен	7,79	[186]

с 4÷5 моль/л HCl, и из 10 моль/л HCl сорбируется ~50 % скандия. С другой стороны, согласно работам [149], при концентрации HCl до 12 моль/л анионообменная сорбция скандия практически отсутствует. Соответственно из растворов с такой концентрацией кислоты скандий практически не экстрагируется триоктиламинном; согласно данным Брыкиной Г. Д. и др., для скандия в растворах соляной кислоты характерны катионные и нейтральные формы. В системе ScCl₃ - KCl - H₂O методом изомольных серий, измеряя показатель преломления водных растворов, было установлено образование полиядерных комплексных анионов типа [Sc_nCl_(4n+2)]⁽ⁿ⁺²⁾⁻ [150]. При 25°C в результате конденсации четырех октаэдрических координационных сфер образуется [Sc₄Cl₁₈]⁶⁻, при 0°C n = 9.

Авторы работы [140] по зависимостям Δ и δ от концентрации соля-

ной кислоты (YMP^{45}Sc) обнаружили три диапазона, в которых значения Δ и δ остаются постоянными. Эти диапазоны были связаны с образованием комплексов, предложенных А. П. Самоделовым [143]: при концентрации соляной кислоты меньше 2 моль/л — $[\text{Sc}(\text{OH})]^{2+}$ или $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [140]; 2–8 моль/л — ScCl^{2+} и ScCl_2^{+} , 8–12 моль/л — ScCl_4^{-} (без учета гидратации). Позже, также на основании спектров YMP^{45}Sc области существования хлорокомплексов скандия были уточнены: для 4 моль/л HCl и 1,9 моль/л ScCl_3 характерно образование ScCl_2^{+} , при 7 моль/л HCl образуется ScCl_2^{+} ; в случае растворов ScCl_3 , насыщенных HCl , образуется ScCl_4^{-} [151]. С другой стороны, в результате электрофоретических исследований было установлено, что уже при 1 моль/л Cl^{-} образование ScCl_2^{+} практически полное [152]. По данным СКР, до 6 моль/л HCl наблюдается интенсивная полоса (450 см^{-1}), относимая к связи $\text{Sc}-\text{O}$ для октаэдрического иона $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [140]. При 12 моль/л HCl наблюдается полоса с $\nu_{\text{Sc}-\text{Cl}} = 332\text{ см}^{-1}$, относимая к комплексу ScCl_4^{-} . Авторы работы [153] в отличие от авторов работы [140] не обнаружили диапазонов, характеризующихся постоянством значений Δ и δ . Согласно их результатам, зависимости Δ , δ и продольной скорости релаксации кислотности раствора имеют минимум.

При концентрации ScCl_3 , меньшей 0,3 моль/л, скандий существует в виде аквогидроксоформ [141], в частности, $[\text{Sc}(\text{OH})]^{2+}$ или $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [140, 142]. По данным работы [142], последний ион является основным структурным фрагментом в растворе при концентрации ScCl_3 0,3 моль/л. Увеличение δ и Δ с ростом концентрации скандия вызвано понижением симметрии иона Sc^{3+} , что в свою очередь обусловлено образованием комплексов с хлор-ионами [140–142]. В значительной степени комплексообразование происходит при концентрации ScCl_3 выше 1 моль/л; при этом образуются как ScCl_2^{+} , так и ScCl_4^{-} .

По-видимому, если анионные комплексы скандия с хлорид-ионом и образуются, то в небольшом количестве даже при высоких значениях концентрации хлорид-иона вследствие малых величин констант их устойчивости. На это уже указывают результаты работы [152], согласно которым при значительных концентрациях Cl^{-} (порядка 10 моль/л) происходит образование ScCl_4^{-} , но не в такой концентрации, чтобы обратить миграцию скандия при электрофорезе к аноду.

Значения констант устойчивости хлоридных комплексов скандия приведены в табл. 12. Известны коэффициенты активности водных растворов ScCl_3 [154], иным способом отражающие отклонение от идеальности этих растворов. В работе [155] их концентрационная зависимость аппроксимирована выражением

$$\lg \gamma = b_0 \sqrt{C} / (1 + H \sqrt{C}) + b_1 C,$$

где C — концентрация раствора; b_0 , b_1 , H , a — параметры, значения которых табулированы.

Найдены теплоемкости и плотности водных растворов хлорида скандия при 25°C . Характер зависимостей теплоемкости и вычисленного из полученных данных мольного объема от концентрации хлорида скандия определяется меньшим по сравнению с иттрием и лантаном координационным числом Sc^{3+} (к.ч. 6) с одной стороны и структуроразрушающим действием этого иона — с другой [156].

С Br^{-} -ионом скандий образует комплекс ScBr_2^{+} [140, 148]. Высшие комплексы относительно неустойчивы. Низкие значения β (см. табл. 12) указывают на образование внешнесферных комплексов. По характеристикам YMP (δ и Δ) растворы бромиды скандия относятся к группе перхлората и хлорида [140, 142].

В растворах иодида скандия при низких концентрациях существует $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, при высоких концентрациях могут образовываться гидроксокомплексы, так как ион I^{-} в малой степени координируется скандием [140]. Однако в работе [148] установлено, что скандий в иодидных растворах координирует один ион I^{-} . С использованием метода проводимости было показано, что иодид скандия в водных растворах реагирует с иодом с образованием полииодида $\text{ScI}_3(\text{I}_2)_3$.

Комплексообразование скандия с азотсодержащими лигандами

Неполное осаждение гидроксида скандия водными растворами аммиака, согласно данным Виккери, обусловлено образованием в растворе иона $[\text{Sc}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, а не комплексообразованием с карбонат-ионами, присутствующими в аммиачных растворах, как предположили ранее Фишер и Бок. Позже было показано, что насыщение гидратированного хлорида скандия аммиаком приводит к образованию смеси, состоящей из гидроксида скандия и NH_4Cl , в которой отсутствовали соединения скандия с координированным NH_3 [23]. Поэтому координация скандием аммиака в водных растворах маловероятна.

В нитратных и азотнокислых растворах скандия образуются катионные и нейтральные комплексы типа $\text{Sc}(\text{NO}_3)_i^{(3-i)}$, где $i = 1, 2$ или 3 [143, 157, 158]. Анионная сорбция скандия из азотнокислых растворов не наблюдается. Невысокие значения β -комплексов скандия с нитрат-ионами (см. табл. 12), так же, как и в случае с хлорид-ионами, возможно, обусловлены внешнесферным характером комплексов, причем, по данным YMP^{45}Sc , этот характер сохраняется и в концентрированных водных растворах нитрата скандия [159]. Напротив, согласно результатам работ [140, 142], также полученным при помощи YMP^{45}Sc , даже при небольших концентрациях скандия комплексы с нитрат-ионом во внутренней сфере присутствуют в заметном количестве. Эти данные получили, исходя из отличий величин Δ и δ растворов $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3$ от Δ и δ растворов $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ при концентрациях скандия, стремящихся к

нулю. При бесконечном разбавлении, по мнению авторов работы [140], должно происходить резкое падение значений Δ и δ , так как в этом случае ожидается существование $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. При увеличении концентрации скандия величины Δ и δ возрастают вследствие образования комплексов скандия с нитрат-ионом.

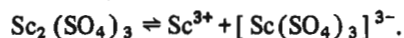
Координация нитрат-иона гидратированными ионами скандия в растворах основного и среднего нитратов скандия, как было показано методом спектрофотометрии, происходит при концентрации нитратов, большей 0,1 моль/л (Комиссарова Л. Н. и др.).

Гидратные числа нитрата и перхлората скандия, определенные методом ПМР и равные соответственно 3,9 и 5,1, косвенно свидетельствуют о большей склонности к координации с атомом скандия нитрат-ионов по сравнению с перхлорат-ионами.

Наиболее устойчивым из комплексов типа $\text{Sc}(\text{NCS})_n^{(3-n)+}$ является монороданидный, что было установлено методами потенциометрии, спектрофотометрии и экстракции [115, 148, 160]. В работе [160] даны результаты исследования монороданидного комплекса, которые проводили в условиях, когда возможны осложнения, вызванные гидролизом и полимеризацией скандия, что необходимо учитывать при оценке найденного значения константы устойчивости. Авторами работы [161] получены уравнения регрессии, описывающие зависимость константы нестойкости монороданидного комплекса от ионной силы раствора при постоянных кислотности или концентрации перхлората скандия. Координация NCS -групп скандием осуществляется через атом азота.

Сульфатные растворы

Для сульфатных растворов скандия характерно образование весьма прочных катионных и анионных комплексов (см. табл. 12). При растворении сульфата скандия в воде происходит процесс автокомплексобразования по схеме



Основными формами существования скандия в растворе даже при небольшом избытке лиганда являются комплексы анионного типа $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]^-$ и $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ [162, 163]. С повышением концентрации сульфат-ионов в водном растворе анионные формы скандия становятся доминирующими.

Катионные комплексы скандия присутствуют в сернокислых растворах при концентрации кислоты: по одним данным — не более 1 моль/л (Белявская Т. А. и др.), по другим — не более 4 моль/л [143]. Аниониты же сорбируют скандий из растворов концентрацией ее менее 0,25 моль/л; при более высокой концентрации серной кислоты из-за растущего конкурирующего влияния сульфат-ионов сорбции скандия не наблюдается.

Из таких растворов скандий эффективно извлекается жидкими анионообменниками, например, первичными аминами [21].

При изучении СКР растворов сульфата скандия установлена возможность образования комплексных соединений типа $[\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_n]^{(6-2n)+}$. В водных растворах соли значение $n \leq 3$, а в кислых оно увеличивается до 6. В зависимости от pH среды, концентрация скандия и SO_4^{2-} симметрия последних понижается, т.е. могут существовать комплексы, в которых SO_4^{2-} -группы координированы различным образом, как моно- и бидентатные лиганды или выполняют роль мостиковых элементов (Штраух и др.). Эти данные, а также термодинамические характеристики процесса комплексобразования скандия с сульфат-ионами [162] подтверждают факт ступенчатого вытеснения молекул воды из аквакомплекса $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ сульфатными группами при взаимодействии в растворе.

В присутствии SO_4^{2-} благодаря комплексообразованию со скандием наблюдается смещение области адсорбции и псевдоколлоидных свойств скандия по направлению к высшим pH. Например, в отсутствие сульфат-иона и при концентрации его 10^{-3} моль/л проявление скандием псевдоколлоидных свойств начинается с $\text{pH} > 4,0$, а при концентрации 1 моль/л SO_4^{2-} — с $\text{pH} > 6,0$, причем по данным электромиграции скандий в интервале $\text{pH} = 1,6 \div 6,0$ в этих условиях находится в виде отрицательно заряженных форм. Наряду с сульфатными, авторы работы [164] допускают образование смешанного анион-гидроксокомплекса $[\text{Sc}(\text{OH})_n \times (\text{SO}_4)_m]^{(3-n-2m)-}$. Данные ЯМР⁴⁵Sc также свидетельствуют о сильном комплексообразовании скандия с сульфат-ионами [140, 142].

Комплексообразование скандия с другими лигандами

Комплексообразование скандия в карбонатных растворах, как было установлено методами потенциометрического, кондуктометрического и высокочастотного титрования, протекает с установлением подвижных равновесий между различными комплексами, состав которых зависит от соотношения концентраций карбонатных, гидроксильных групп и скандия [132, 165]. При концентрации скандия $3,3 \cdot 10^{-3} - 0,315$ моль/л и содержаниях M_2CO_3 от 0,10 до 0,95 моль/л (M — щелочной металл или аммоний) в растворах образуются гидроксокомплексы $\text{Sc}_4(\text{OH})_n^{12-n}$ ($n = 2, 4, 6$ и 8). Увеличение концентрации CO_3^{2-} приводит к постепенному замещению OH -групп на карбонатные и при $\text{CO}_3^{2-} : \text{Sc}^{3+} > 1$ в растворе образуются смешанные комплексы $[\text{Sc}_4(\text{OH})_m(\text{CO}_3)_p]^{12-(m-p)}$ с различным соотношением OH и CO_3^{2-} ($m \leq 10$ и $p > 1$). При $\text{CO}_3^{2-} : \text{Sc}^{3+} > 8,35$ образуются карбонатные комплексы $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_n]^{(2n-3)-}$, где $n = 2, 3, 4$ и 6 [165]. Образование стабильного $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4]^{5-}$ было доказано также при изучении сорбции скандия на анионите из растворов карбоната калия и методами криоскопии и потенциометрии (Фромаж

и др.). Устойчивость карбонатных комплексов, их состав и кинетика образования существенным образом зависят также от природы внешнесферного катиона, pH раствора и температуры [165, 166].

В диапазоне $\mu = 0,01 \div 0,05$ скандий образует комплексы состава 1:1 со следующими ионами: $S_2O_3^{2-}$, SeO_3^{2-} , HSO_4^{2-} и HPO_4^{2-} [148]. При $\mu = 0,5$, $pH = 4,0 \div 4,5$ и концентрации скандия $\leq 0,16$ моль/л образуются ионы $[ScSeO_4]^+$ и $[Sc(SeO_4)_2]^-$ [162]. Присутствие фосфат-иона ($10^{-3} - 10^{-5}$ моль/л) в растворе, содержащем микроколичества скандия, приводит к смещению области проявления скандием адсорбционных и псевдоколлоидных свойств в сторону более низких значений pH: с $pH > 4,0$ без PO_4^{3-} до $pH > 3,0$ в присутствии этих ионов [167]. Результаты исследования электромиграции показывают, что скандий в интервале $pH = 1 \div 3$ в присутствии PO_4^{3-} находится в растворе в виде положительно заряженных форм. Методом изомольных серий (измерение электропроводности, плотности, pH растворов) установлено, что в системе $Sc(NO_3)_3 - Na_5P_3O_{10} - H_2O$ при $25^\circ C$ и концентрации компонентов $0,001 - 0,1$ моль/л образуются растворимые комплексы с соотношением $P_3O_{10}^{5-} : Sc^{3+} = 1:1$ и $2:1$ и малорастворимое соединение $3:5$ [168].

Способность неорганических лигандов к образованию комплексов со скандием характеризуется следующим рядом: $HPO_4^{2-} > OH^- > HAsO_4^{2-} > F^- > H_2PO_4^- > SO_4^{2-} > BrO_3^- > NCS^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > ClO_3^- > ClO_4^-$ [108].

Химия водных растворов комплексонатов скандия отражена в работах [167, 169–171]. Комплексообразование скандия с другими органическими лигандами рассмотрено в работах [122, 124, 172–177]. Таким образом, комплексообразование скандия с лигандами характеризуется большим массивом констант (см. табл. 10–12). При учете этого большое значение приобретают работы, направленные на систематизацию информации о комплексообразовании. К сожалению, на сегодня по комплексообразованию скандия известны лишь две работы такого рода, в которых для свертывания информации используется принцип линейности свободных энергий. Предложено корреляционное уравнение $lg \beta_{ScL} = a lg \beta_{LaL} + b$, где β_{ScL} и β_{LaL} – константы устойчивости скандия и лантаны с лигандами; a и b – коэффициенты (Серебрянников В.В. и др.). На основании значений β , для ионов роданида, хлорида, фторида, ацетилацетоната, гидроксила, оксалата, NH_4^+ – аниона ксиленолового оранжевого и аниона ЭДТА найдено $a = 1,439$ и $b = -1,136$. В работе [187] предложено уравнение $lg \beta_m^0 = a_m f_L + b_m$ для расчета значений β -комплексов. По литературным данным оценены значения a_m и b_m для 26 катионов, в том числе скандия, и f_L для 200 лигандов.

3. МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ

Эти методы целесообразно применять для первичного концентрирования скандия, поскольку они просты и позволяют достаточно полно выделить скандий из растворов. Однако в большинстве случаев они оказываются непригодными для получения особо чистых соединений скандия [6, 188]. Выбор осадителей, позволяющих выделить скандий из раствора, представляет значительные трудности. Полнота выделений малых количеств скандия из растворов, содержащих несоизмеримо большие, чем скандий, количества примесей, часто не достигается; присутствие большого количества примесей резко изменяет поведение скандия. Это явление называют "потерей химической индивидуальности" элемента. Причиной этого явления, в частности, является образование комплексных соединений. Так, уменьшение полноты осаждения оксалатов РЗЭ в присутствии некоторых примесей объясняют образованием

Таблица 13. Влияние концентрации скандия на степень его осаждения различными осадителями

Осадитель	Степень осаждения, %, при концентрации Sc_2O_3 , г/л					
	1	5	10	50	75	100
NaOH	80	90	—	98	98	—
KOH	80	—	100	—	—	—
NH ₄ OH	60	69	—	82	—	65
Na ₂ CO ₃	He oc. ¹	—	10	—	—	16
K ₂ CO ₃	50	—	72	—	85	—
H ₂ C ₂ O ₄	He oc.	12,5	27	—	37	52
Na ₂ C ₂ O ₄	"	—	—	25	—	61
HF	90,5	—	95	94	—	96
NaF	35	42	—	55	—	72
KF	86	—	—	90	92	92
NaN ₂ PO ₄	90	90	—	95	—	97
Na ₂ HPO ₄	99	—	100	100	—	100
Na ₂ PO ₄	53	—	76	—	82	84
K ₂ H ₂ P ₂ O ₇	95	—	97	—	99	—
Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇	96	—	—	98	—	99
KIO ₃	He oc.	—	—	—	—	He осаж.
Фитин	99	100	—	100	—	100
Тартрат аммония	81	92	—	96	99	—
Na ₂ B ₄ O ₇	98	—	—	99	—	99
Танин	85	—	86	—	90	—
Ализарин	89	91	99	—	—	100

¹ Не осаждается.

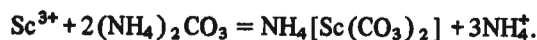
малодиссоциированных соединений типа $R_2(C_2O_4)_3 \cdot Fe_2(C_2O_4)_3$ (Алимарин И. П. и др.).

При осаждении скандия в составе фторида, оксалата, других соединений в присутствии элементов, образующих растворимые комплексные соединения с осадителем, а также при избытке осадителя наблюдается уменьшение полноты его выделения [1].

В табл. 13 приведены данные Виккери об осаждении скандия различными осадителями, при этом использован радиоактивный изотоп ^{46}Sc .

Осаждение содой или карбонатом аммония

Осаждение карбоната. Карбонат скандия растворяется в избытке раствора Na_2CO_3 или $(NH_4)_2CO_3$ с образованием комплексных соединений, что рекомендовано использовать для очистки от РЗЭ, железа, марганца и кальция:



Карбонатный комплекс разрушается при кипячении; в осадок выпадает малорастворимый карбонат скандия переменного состава.

Методами потенциометрического, кондуктометрического и высокочастотного титрования установлено, что комплексообразование скандия в карбонатных растворах протекает с установлением лабильных равновесий между различными комплексами, состав которых зависит от соотношения концентраций карбонатных, гидроксильных групп и скандия [132]. Состав основных карбонатов, выделенных в твердом состоянии, приведен в табл. 14.

Основные карбонаты полностью растворяются с образованием карбонатных комплексов типа $[Sc(CO_3)_n]^{(2n-3)-}$ ($n \geq 2$) при $CO_3^{2-}:Sc^{3+} > 8,35$. В зависимости от условий могут существовать комплексы $[Sc(CO_3)_2]^-$, $[Sc(CO_3)_3]^{3-}$, $[Sc(CO_3)_4]^{5-}$ и $[Sc(CO_3)_6]^{9-}$. Увеличение

Таблица 14. Условия получения комплексных гидроксокарбонатов скандия

Исходные соотношения $CO_3^{2-}:Sc^{3+}$	pH	Состав осадка
1,0	4,69	$Sc_4(OH)_{10}CO_3 \cdot nH_2O$
1,5	5,20	$Sc_4(OH)_4(CO_3)_3 \cdot nH_2O$
2,0	7,77	$Sc_4(OH)_4(CO_3)_4 \cdot nH_2O$

концентрации Sc^{3+} в растворе приводит к стабилизации более сложных полимерных форм гидроксокомплексов.

Устойчивость карбонатных комплексов, их состав и кинетика образования существенно зависят от природы внешнесферного катиона, pH раствора, температуры. Так, для растворов карбоната натрия характерны преимущественно тетракарбонаты, для растворов карбоната аммония — дикарбонаты. Сопоставление содержания растворимых форм скандия в растворах карбонатов в зависимости от температуры показывает, что максимальная устойчивость комплексов наблюдается в растворах K_2CO_3 [166] (табл. 15).

Таблица 15. Изменение концентрации скандия в растворах M_2CO_3 в зависимости от температуры

t, °C	Содержание в растворе Sc_2O_3 , % (по массе)		
	$(NH_4)_2CO_3$, 1,71 M	Na_2CO_3 , 2,08 M	K_2CO_3 , 1,95 M
0	1,24	—	—
25	0,94	0,11	0,17
30	0,47	—	—
50	0,00	0,04	1,02

В ряду карбонатных комплексов соединения скандия проявляют максимальную растворимость по сравнению с соединениями иттрия и других РЗЭ. Для наиболее полного извлечения скандия рекомендуется исходный раствор с концентрацией оксидов 15–25 г/л нейтрализовать содой или аммиаком до pH = 2, а дальше постепенно при перемешивании вливать его в равный объем 20 %-ного раствора соды при комнатной температуре. После отделения осадка примесей раствор подкисляют соляной кислотой, кипятят для удаления CO_2 и осаждают аммиаком гидроксид скандия (Спицын В. И. и др.). Недостаток карбонатной обработки — использование больших объемов растворов соды или карбоната аммония в связи с небольшой растворимостью соединений скандия в них и плохая фильтруемость осадков.

Осаждение оксалата. При осаждении скандия в составе оксалата $Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ возможно его отделение от железа и алюминия. Однако при избытке щавелевой кислоты, солей аммония и щелочных металлов осаждение неполное из-за образования комплексного аниона $[Sc(C_2O_4)_3]^{3-}$ [165]. При выделении скандия, особенно из бедных растворов, более полному осаждению способствует кальций, играющий роль носителя. Практически полное осаждение кальция из растворов, содержащих скандия 50 мг/л, возможно в присутствии кальция 2,5 г/л при расходе осадителя на все количество кальция, присутствующее в

растворе [189]. При превышении этого расхода щавелевой кислоты степень осаждения скандия снижается.

При осаждении оксалата скандия с оксалатом кальция скандий выделялся на 86 % из раствора, полученного при растворении в соляной кислоте продукта состава, % (по массе): SiO_2 2,1; FeO 75,0; TiO_2 5,13; MnO 2,8; CaO 0,4; MgO 14,4; Sc_2O_3 1,9. Для этого добавляли в раствор 100 г CaO на 1 г Sc_2O_3 . Полученный продукт содержал 30 % Sc_2O_3 [6]. В этом случае затрачивается много дорогостоящей щавелевой кислоты. Применять щавелевую кислоту рекомендуется на конечных этапах технологии. Оптимальные условия: $\text{pH} = 2 \div 3$, температура 90°C , продолжительность не менее 4 ч, количество соосадителя и расход щавелевой кислоты определяют экспериментально в зависимости от состава раствора.

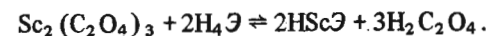
Лантан и иттрий также являются соосадителями скандия, хотя несколько менее эффективными (Савицкая Я.С. и др.). Так, из растворов с концентрацией скандия 1 г/л увеличение количества $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ от теоретического до 20-кратного приводит к уменьшению степени осаждения скандия от 88,9 до 59,1 (Шацкий В.М. и др.).

С использованием в качестве осадителя 110 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ от теоретического количества установлена следующая зависимость степени осаждения от концентрации скандия:

Sc г/л.	0,23	1,00	5,00	50,00	100,0
Степень осаждения, % . .	21,9	87,5	96,8	99,6	99,7

Вследствие склонности скандия к гидролизу при недостатке ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ против стехиометрического количества могут получаться основные оксалаты.

Для отделения от РЗЭ предложено использовать различие в устойчивости комплексных соединений. Оксалаты скандия и РЗЭ растворяют в водном растворе этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{H}_4\text{Э}$) при $\text{pH} = 6$:



Кипячением раствора разрушают менее прочные комплексные соединения РЗЭ. После охлаждения прибавляют 10 %-ный раствор щавелевой кислоты, выделяя в осадок РЗЭ. Скандий в составе более устойчивого комплексного соединения остается в растворе.

В результате трехкратного повторения процесса возможно сконцентрировать весь скандий, достаточно чистый относительно РЗЭ. Вводя в раствор твердую щавелевую кислоту, скандий выделяют в осадок. Необходимость в дорогостоящих реагентах ограничивает применение способа (Комиссарова Л.Н. и др.).

Осаждение фторида. Для выделения скандия из бедных растворов в качестве осадителя рекомендованы фториды и кремнефториды натрия и калия, плавиковая кислота, кремнефтористоводородная кислота.

Для достаточно полного осаждения скандия следует вводить большой избыток осадителя.

В составе фторида скандий можно отделить от элементов, образующих растворимые фторидные комплексные соединения, например, железа, циркония, марганца, титана. Ниже приведены данные об осаждении скандия кремнефторидом натрия из хлоридного раствора, содержащего, г/л: Al 2,5; Fe 5; Ca 12,5; Mn 21; Sc 21; ($\text{pH} = 2$, $t = 90^\circ\text{C}$, продолжительность осаждения 2 ч) [6]:

Расход кремнефторида натрия:					
г на 1 г Sc	42	78	200	300	400
% к теоретическому расходу на Са	7	13	33	50	67
Осаждение скандия, % . .	4,9	10,5	83,4	99,6	99,8

Способность фторида скандия растворяться в растворе NH_4F с образованием фторскандиата $(\text{NH}_4)_3[\text{ScF}_6]$ в отличие от плохорастворимых фторидов РЗЭ и тория предложено использовать для разделения (Фишер и Бок). Отделить скандий от этих элементов можно либо, упаривая растворы, содержащие избыток NH_4F (при этом в осадок выпадают фториды тория и РЗЭ, захватывающие до 10 % Sc), либо фракционной кристаллизацией двойного фторида скандия-аммония. По другому варианту, дающему лучшие результаты, фториды обрабатывают плавиковой кислотой, переводя скандий в раствор в составе $\text{H}_3[\text{ScF}_6]$; РЗЭ и торий остаются в осадке.

При осаждении скандия избыток осадителя расходуется не только на образование фторида кальция, но и на образование криолита, также являющегося соосадителем фторида скандия. Ниже приведено влияние концентрации алюминия в растворе на соосаждение скандия и криолита (концентрация скандия 32 мг/л, $\text{pH} = 1,3$, температура 95°C , продолжительность 2 ч, осадитель — кремнефторид натрия) [6]:

Концентрация алюминия в растворе, г/л . . .	0,5	0,7	1,0	1,5	2,5
Степень соосаждения скандия, %	30,8	44,4	57,3	77,1	87,6

Осаждать скандий из растворов с высокой концентрацией алюминия нецелесообразно, поскольку содержание скандия в образующемся криолите будет небольшим. В процессе выделения скандия существенную роль играет кислотность раствора. Выделить скандий из кислых растворов достаточно полно затруднительно.

При осаждении скандия кремнефтористоводородной кислотой или кремнефторидом натрия из более концентрированного раствора осадки получаются более богатыми скандием. Так, авторы работы [190] полу-

чали продукт, содержащий около 40 % Sc_2O_3 , при осаждении из раствора, остающегося от разложения богатых скандием вольфрамитовых кеков.

Для осаждения скандия из растворов, содержащих цирконий, целесообразно применять кремнефторид или фторид калия, так как образующийся при этом фтороцирконат калия имеет растворимость в воде около 25 % при 100°C и поэтому отделяется от скандия [6]. Так, по данным работы [191], из раствора, содержавшего, г/л: Ca 33; Al 6,4; Fe 3; Ti 1; Sc 0,08; HCl 44; осадить скандий кремнефторидом более чем на 40 % не удалось.

При выделении редкоземельных элементов и скандия в качестве носителя можно использовать соли кальция. Соосаждение протекает с образованием смешанных кристаллов $\text{CaF}_2 + \text{ScF}_3$, в которых массовое соотношение кальция и скандия составляет 1:0,104 [6]. Оптимальные условия осаждения скандия со фторидом кальция: массовое соотношение Ca:Sc = 10:1, температура 80– 100°C , продолжительность осаждения 2–3 ч.

Недостатком методов осаждения скандия в составе фторидов является трудность перевода осадка в растворимое состояние. С этой целью предложена обработка его концентрированной серной кислотой при 180– 250°C (сульфатизация) или 20–30 %-ным раствором едкого натра при 60– 80°C в течение 2–3 ч. При сульфатизации возможны потери скандия с остатком гипса из-за образования малорастворимых двойных сульфатов кальция и скандия. При обработке фторидного продукта растворами щелочи необходима продолжительная отмывка его от образующегося фторида натрия, присутствие которого в $\text{Sc}(\text{OH})_3$ при последующем растворении в кислоте приводит к осаждению ScF_3 [6].

Осаждение фосфорсодержащими реагентами

Рекомендовано осаждать скандий в составе малорастворимых фосфата, пирофосфата, фитата. Так, фитатный метод осаждения скандия с соосаждителями цирконием или торием разработан для аналитических целей Г. Я. Горным [192]. При осаждении фитином (смесь магниевых и кальциевых солей инозитгексафосфорной кислоты) удастся достаточно полно осадить скандий даже из весьма разбавленных растворов. Недостаток метода – большой избыток дорогого осадителя (4000 % от стехиометрического количества), трудность перевода фитатного осадка в растворимое состояние.

Осаждение скандия пирофосфатом натрия также требует большого избытка осадителя (около 2000 % от стехиометрии); получаемые осадки трудно фильтруемы [191].

Как отмечается в работе [6], осаждение скандия в составе фосфатных соединений не имеет преимуществ перед осаждением в составе фторида.

Более того, при осаждении фосфата скандия цирконий осаждается вместе с ним, в то время как при осаждении в составе фторида возможно отделение от его значительной части циркония.

Осаждение с получением двойных тартратов

Скандий можно очистить от многих примесей (Fe, Ti, Zr, Hf, PЗЭ цериевой подгруппы, Al, Th), осажда малорастворимый двойной тартрат скандия и аммония $\text{NH}_4\text{CO}_2(\text{CHON})_2\text{CO}_2\text{Sc}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Фишер и др.). Полнота осаждения достигает наибольшего значения в 0,1-н. растворе аммиака. Растворимость соединения составляет 0,0005 г/л в расчете на Sc_2O_3 . Осаждением двойного тартрата возможно снизить содержание примесей в скандии до десятых долей процента, однако очистки от PЗЭ иттриевой подгруппы не происходит.

Осаждение с получением гидроксида

Осаждение скандия в составе гидроксида дает возможность отделить скандий от щелочных и щелочноземельных металлов. При нейтрализации кислых растворов скандий начинает осаждаться из 0,1 М растворов при $\text{pH} = 4,8 \div 4,9$ вначале в составе основной соли, затем – гидроксида [193]. Значительные потери скандия с фильтратом наблюдаются при осаждении его аммиаком из растворов, содержащих карбонат или фторид аммония. Поэтому возможно отделение скандия от кальция и магния путем его выщелачивания из осадка гидроксидов этих элементов 20 %-ным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ [21].

При осаждении гидроксида скандия аммиаком из растворов, содержащих большие количества железа, осаждение количественное за счет соосаждения с гидроксидом железа. В этом случае гидроксид скандия начинает осаждаться из раствора при более низком pH , чем из чистого

Таблица 16. Зависимость степени осаждения скандия от концентрации железа и скандия в растворе

Концентрация в исходном растворе, г/л		pH осаждения	Степень осаждения скандия, %
Fe_2O_3	Sc_2O_3		
5,7	1,0	4,1	40
10,0	1,0	3,7	62
20,0	1,0	3,5	75
10,0	0,1	3,5	10
10,0	0,45	3,7	55
10,0	1,0	3,7	62

раствора [6]. Степень соосаждения скандия гидроксидом железа возрастает при увеличении концентрации обоих элементов (табл. 16).

При переработке растворов, полученных в производстве искусственного рутила, при $pH = 4,0 \div 4,5$ в гидратный осадок переходят Sc, V (IV), Ti, Ga, Fe (III). Общее количество указанных элементов в оставшемся растворе хлорида железа (II) не превышает 0,01 — 0,005 г/л [194]. Предполагается, что в области высоких значений pH растворов, где наблюдается максимальная и необратимая сорбция, механизм захвата скандия обуславливается химическим взаимодействием гидроксидных ионов поверхности мицеллы $Fe(OH)_3$ с гидролизованнми ионами $Sc(OH)_2^+$. При низких значениях pH преобладает обменный характер захвата, при этом в обмене участвуют ионы Sc^{3+} , $Sc(OH)_2^+$ и ионы водорода гидроксидных групп $Fe(OH)_3$ (Гребенщикова В. П. и др.).

Гидроксид скандия имеет заметную растворимость в растворах едких щелочей. Однако он переходит в раствор только в том случае, если гидроксид сопутствующего элемента (например, $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$) тоже растворяется в щелочи. При содержании в гидроксидах значительного количества железа переход скандия в раствор резко уменьшается [6]. Такая щелочная обработка гидроксидов, содержащих наряду со скандием большое количество не растворяющихся в щелочных растворах примесей, позволяет отделить основную часть алюминия практически без потерь скандия со щелочным раствором [195].

4. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Экстракционные методы занимают важное место в гидрометаллургии скандия. Высокая селективность, большая производительность и возможность организации замкнутых технологических циклов делает применение этих методов весьма перспективным. Рассмотренные в настоящем разделе данные направлены на выбор оптимальной экстракционной системы для выделения и очистки скандия при переработке различных видов сырья.

Ниже даны принятые сокращения названий экстрагентов:

АФК	— алкилфосфорная кислота;
ББСО	— бутилбензилсульфоксид;
БК	— бензойная кислота;
ГБСО	— гексилбензилсульфоксид;
ДААФ	— диалкилалкилфосфонат;
ДАГФ	— тетраэтилдиамида гептилфосфорной кислоты;
ДАМФ	— диизоамилметилфосфонат;
ДББФ	— дибутилбутилфосфонат;
ДБСО	— дибутилсульфоксид;
ДМСО	— диметилсульфоксид;

ДБТФК	— дибутилтиофосфорная кислота;
ДЭГФК	— ди (2-этилгексил) фосфорная кислота;
ДННСК	— динонилнафталинсульфокислота;
ДООФ	— диизооктилоктилфосфонат;
ДФСО	— дифенилсульфоксид;
ДФУК	— дифенилуксусная кислота;
ДЭСО	— додецилэтилсульфоксид;
ИС	— изоамиловый спирт;
МИБК	— метилизобутилкетон;
МТОАК	— метилтриоктиламмония карбонат;
НАА	— ацетилацетон;
НБА	— бензоилацетон;
НГФАА	— гексафторацетилацетон;
НДБМ	— дибензоилметан;
НОФФК	— октилфенилфосфоновая кислота;
НОх	— 8-оксихинолин;
НСО	— нефтяные сульфоксиды;
НТТА	— теноилтрифторацетон;
НТФАА	— трифторацетилацетон;
НФМБП	— 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5;
НФМКП	— 1-фенил-3-метил-4-каприл-пиразолон-5;
ОБСО	— октилбензилсульфоксид;
ПМДОМК	— полиметиленди (октилмышьяковая кислота);
ПМДФМК	— полиметиленди (фенилмышьяковая кислота);
СК	— салициловая кислота;
ТАБАХ	— триалкилбензиламмония хлорид;
ТБФ	— трибутилфосфат;
ТБФО	— трибутилфосфиноксид;
ТМФ	— триметилфосфат;
ТАФО	— триалкилфосфиноксид;
ТОФО	— триоктилфосфиноксид;
ТПФ	— трипропилфосфат;
ФУК	— фенилуксусная кислота;
ЭБОФО	— этилен-бис-диоктилфосфиноксид

Экстракция нейтральными кислородсодержащими соединениями

Метод экстракции роданида скандия диэтиловым эфиром известен еще с начала сороковых годов (Фишер). Из роданидно-хлоридных сред скандий экстрагируется по гидратно-сольватному механизму в виде $H[Sc(NCS)_4]$. При увеличении концентрации HCl в водной фазе коэффициент распределения скандия (D_{Sc}) уменьшается, что, как считают,

вызвано вытеснением ионов NCS^- из экстрагируемого комплекса ионами хлора: $[\text{Sc}(\text{NCS})_4]^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{Sc}(\text{NCS})_3\text{Cl}]^- + \text{NCS}^-$. Этот процесс может привести к полному вытеснению роданид-ионов (Мацуура). Экстракция же скандия эфирами из солянокислых растворов характеризуется малыми значениями $D_{\text{Sc}} (< 10^{-2})$ (Наванович М.Л. и др.).

Экстракция скандия эфиром из нитратных растворов в присутствии высаливателей (нитрат лития) довольно эффективна. Из 1 моль/л раствора HNO_3 , насыщенного нитратом лития, эфир при 35°C экстрагирует скандий с $D_{\text{Sc}} \approx 5$ (Бок). Из перхлоратных сред МИБК экстрагирует скандий при малых значениях D_{Sc} : при $\text{pH} = 1,5 \div 3,5$ $\lg D_{\text{Sc}} = (-4) \div (-3,5)$ ($X_{\text{Sc}} = 6 \cdot 10^{-7}$ моль/л, $\mu = 0,01$ моль/л NaClO_4) [124].

Спирты и кетоны вследствие более высокой по сравнению с эфирами основности экстрагируют скандий по сольватному механизму. Например МИБК извлекает скандий из роданидных растворов в виде комплексов, неорганическая часть которых представляет собой соль $\text{Sc}(\text{NCS})_3$ (Батиста и др.). При экстракции из азотнокислых растворов алифатическими спиртами (ряда от амилового до октилового) в органической фазе предполагают существование гидратосольватов типа $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2S \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где S — молекула спирта. Из роданидных растворов ИС скандий экстрагирует в виде комплекса $\text{Sc}(\text{OH})_2\text{NCS} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$. Такой состав комплекса был установлен для диапазонов концентраций скандия $8,3 \cdot 10^{-4} \div 1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[\text{H}^+] = 0,1$ моль/л $X_{\text{Sc}} : X_{\text{NCS}} = (1:3) \div (1:30)$ [196]. С использованием математической модели экстракции роданидного комплекса скандия для интервалов независимых переменных $X_{\text{Sc}} = 0,93 \cdot 10^{-3} \div 0,14 \cdot 10^{-1}$ моль/л; $X_{\text{HCl}} = 0,01 - 0,99$ моль/л; $X_{\text{NCS}} = 0,01 - 0,99$ моль/л; $Y_{\text{ИС}} = 0,55 - 4,95$ моль/л, были найдены оптимальные условия извлечения скандия в органическую фазу: при $X_{\text{HCl}} < 0,15$ моль/л и $X_{\text{NCS}} > 0,85$ моль/л извлечение достигает 41,8 %. Параметры X_{Sc} и $Y_{\text{ИС}}$ влияют на экстракцию скандия в меньшей степени [197].

Эффективным экстрагентом скандия является 4-метил-3-пентен-2-он, или оксид мезитила, имеющего формулу $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CHCOCH}_3$: из среды 0,1 моль/л HCl и 1,5 моль/л NH_4NCS экстракция протекает количественно в виде $\text{Sc}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{MeO}$ [198]. Резэкстракцию осуществляют HCl концентрацией 0,2 моль/л. Извлечение скандия указанным экстрагентом позволяет его отделить от Y , La , Th , U , Pb и некоторых других металлов.

Сведения об экстракции скандия сложными эфирами и кетонами из хлоридных растворов отсутствуют. Косвенную информацию о возможной экстракции скандия реагентами этих классов можно получить из результатов исследования комплексов хлорида скандия с этими соединениями [199]. Были синтезированы в безводных условиях следующие комплексы ScCl_3 с кетонами и эфирами карбоновых кислот: $\text{ScCl}_3 : \text{L} = 1:1$ — с пропилформиатом; $1:2$ — с этиловыми эфирами уксусной, стеариновой и бензойной кислот, изобутилбензоатом, диметиловым и диэтиловым эфирами янтарной кислоты, метилэтилкетон, циклогек-

саном, *n*-хлор-, *n*-фтор- и *n*-нитрозамещенными ацетофенона; $1:3$ — с ацетоном, циклопентаном, *n*-метокси-, и *n*-метилзамещенным- и *n*-незамещенным ацетофеноном. Во всех случаях по данным ИС-спектро-скопии координация осуществляется через кислород $\text{C}=\text{O}$ -группы. Сдвиг полосы валентных колебаний группы $\text{C}=\text{O}$ в комплексах со сложными эфирами больше, чем с кетонами, и составляет $90 - 140 \text{ см}^{-1}$ и $43 - 80 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Этот факт, а также большая величина теплового эффекта взаимодействия хлорида скандия со сложными эфирами ($46 - 100,5 \text{ кДж/моль}$), чем с кетонами ($38,9 - 55,7 \text{ кДж/моль}$) при образовании комплекса $1:2$ свидетельствуют о более прочной связи скандия с кислородом $\text{C}=\text{O}$ -группы в комплексах со сложными эфирами и, следовательно, о возможности более эффективной экстракции этими соединениями, чем кетонами.

Увеличение кислотного радикала в молекуле сложных эфиров приводит к понижению прочности комплексов. Размеры спиртового радикала незначительно влияют на величину $\Delta\nu(\text{C}=\text{O})$ и тепловой эффект комплексообразования. Длина и разветвленность углеводородных радикалов в молекулах кетонов слабо отражается на величине $\Delta\nu(\text{C}=\text{O})$.

Наличие полос поглощения в ИКС, относящихся к свободной группе $\text{C}=\text{O}$, дает основание считать, что в большинстве случаев ScCl_3 образует прочную донорно-акцепторную связь лишь с одной молекулой лиганда. Вторая и третья молекулы находятся во внешней сфере комплекса [199].

Сравнение экстракционной способности эфиров, спиртов и кетонов, а также ТБФ по отношению к скандию проведено в работе [200]. Экстракцию проводили из роданидных растворов (табл. 17). Наиболее эффективный экстрагент для скандия в исследованных условиях — ТБФ; далее идут кетоны, спирты, сложные и простые эфиры.

Наиболее подробно изучена экстракция скандия ТБФ из солянокислых и особенно — азотнокислых сред. Это связано с тем, что еще в 1953 г.

Таблица 17. Экстракция скандия из роданидных растворов [200]

Экстрагент	$\text{pH} = 2$		$X_{\text{NH}_4\text{NCS}} = 3,6 \text{ моль/л}$	
	$X_{\text{NH}_4\text{NCS}}$, моль/л	E_{max} , %	pH	E_{max} , %
100 % ТБФ	$0,3 \div 9$	100	1 – 5	≈ 100
25 % ТБФ в хлоро- форме	$1,5 \div 9$	100	1 – 4	≈ 100
МИБК	$6 \div 9$	100	2 – 4	85
Изоамиловый спирт	9	98	2 – 4	80
Изобутилацетат	9	95	2 – 4	27
Диэтиловый эфир	9	87	1,5 – 4	30

Таблица 18. Экстракция микроколичеств скандия 100 %-ным ТБФ из растворов минеральных кислот (Самоделов А. П., Пешард Д.)

Состав водной фазы, моль/л	D_{Sc}	Состав водной фазы, моль/л	D_{Sc}
2HNO ₃	0,44	3HCl	0,04
4HNO ₃	0,95	6,4HCl	32
6HNO ₃	2,0	8HCl	50
8HNO ₃	5,75	2HClO ₄	0,8
10HNO ₃	17,4	4HClO ₄	10
2,4 Al(NO ₃) ₃ +	> 10 ³	6HClO ₄	≈ 29
+ 0,2 HNO ₃		8HClO ₄	≈ 90
10NH ₄ NO ₃ +	> 3 · 10 ³		
+ 0,2 HNO ₃			

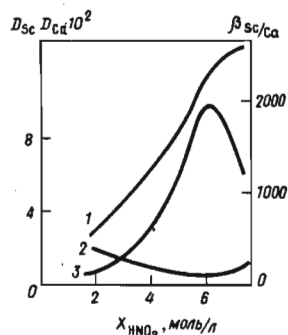


Рис. 21. Зависимость коэффициентов распределения D скандия, кальция и коэффициентов разделения $\beta_{Sc/Ca}$ скандия и кальция от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе при экстракции 100 %-ным ТБФ; $X_{Sc} = 7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $X_{Ca} = 1,95$ моль/л: 1 — D_{Sc} ; 2 — $D_{Ca} \cdot 10^3$; 3 — $\beta_{Sc/Ca}$

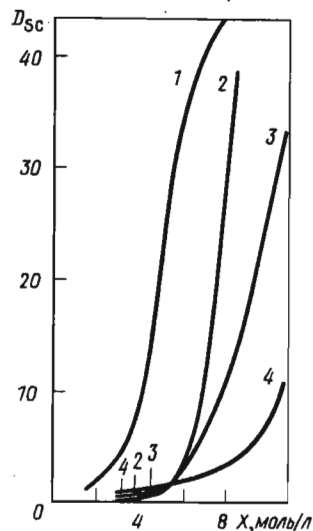


Рис. 22. Зависимость коэффициента распределения скандия от концентрации кислот в равновесной водной фазе при экстракции 100 %-ным ТБФ: 1 — HClO₄; 2 — H₂SO₄; 3 — HCl; 4 — HNO₃; 1, 3 и 4 — $X_{Sc} = 0,0145$ моль/л; 2 — $X_{Sc} = 7,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Пешард с сотрудниками показал, что скандий можно отделить от ряда металлов экстракцией как из солянокислых, так и азотнокислых растворов. Некоторые результаты исследования экстракции микроколичеств скандия из растворов минеральных кислот ТБФ представлены в табл. 18 и рис. 21, 22.

Нами получены данные о распределении скандия между 100 %-ным ТБФ и водными растворами азотной и соляной кислот при различных концентрациях скандия и кислот [201]. Полученные результаты дают возможность путем соответствующей интерполяции получить значения Y_{Sc} (D_{Sc}) для растворов любого состава: Sc(NO₃)₃ 0,01 ÷ 0,4 моль/л и азотной кислоты 2 ÷ 8 моль/л, ScCl₃ 0,01 ÷ 0,8 моль/л и соляной кислоты 4 ÷ 7 моль/л.

Сведения о составе комплексов скандия, экстрагируемых ТБФ, приведены в табл. 19 [202–209].

Из солянокислых растворов скандий экстрагируется, по данным Л. В. Фаворской, в виде моносолявата ScCl₃ · ТБФ [202]. Сольватное число, равное 1, найдено методами разбавления и изомольярных серий. По данным ИК-спектроскопии в сольвате хлорида скандия ТБФ координирован атомом скандия через группу Р = О. Вода не входит в состав экстрагируемого соединения (Фаворская Л. В., Романова А. Д.). При замене в водной фазе соляной кислоты на высаливатель CaCl₂ форма экстрагирующегося соединения, по данным ИКС, не изменяется.

Таблица 19. Состав комплексов скандия, экстрагируемых ТБФ

Минеральная кислота	Состав комплекса	Библиографический источник
HNO ₃	Sc(NO ₃) ₃ · 3ТБФ*	[204]
HNO ₃	Sc(NO ₃) ₃ · 2ТБФ	[205]
HCl	ScCl ₃ · ТБФ	[202]
HCl	ScCl ₃ · HCl · 2ТБФ	[143]
HCl	HSO ₄ Cl · 2ТБФ	[203]
HCl	[H ₃ O ⁺ · nH ₂ O · mТБФ] [ScCl ₃] ⁺ n = 0 ÷ 3; m = 3 при n = 0	[206]
HCl	ScCl ₃ · nТБФ (n = 2 и 3)*	[204]
H ₂ SO ₄	[H(H ₂ O) _m · ТБФ]* [Sc(SO ₄) ₂] ⁺	[204, 207, 208]
H ₂ SO ₄	ТБФ · H ₂ SO ₄ · n[Sc(SO ₄) ₂] (при X _{H₂SO₄} > 6 моль/л)	[204, 207, 208]
HClO ₄	Sc(ClO ₄) ₃ · nТБФ (n = 3 и 4)	[143]
HClO ₄	Sc(ClO ₄) ₃ · HClO ₄ · 4ТБФ	[143]
HClO ₄	[Sc(ТБФ) _i (H ₂ O) _{6-i}](ClO ₄) ₃ (i = 2, 3 и 4)	[204, 209]

* Наиболее достоверный, на наш взгляд из приведенных вариантов состав.

Согласно данным А.П.Самоделова [143], скандий из растворов HCl экстрагируется в виде $\text{ScCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{ТБФ}$. Способ определения сольватного числа в работах не указан. Позднее А.П.Самоделовым был сделан вывод, что скандий экстрагируется по гидратно-сольватному механизму в виде соединения $\text{HScCl}_4 \cdot 2\text{ТБФ}$ [203]. Допущенные в этой работе неточности — определение числа атомов в экстрагируемом соединении из зависимостей D_{Sc} от концентрации соответствующего иона без учета изменения коэффициентов активности скандия в водной фазе ($\gamma_{\pm \text{Sc}}$) и использование концепции постоянной ионной силы за пределами присущих ей ограничений заставляют относиться к полученным автором результатам с некоторой осторожностью.

В работе (Левина В.И. и др.) установлено, что сольватное число при экстракции скандия ТБФ из растворов HCl равно трем. Однако предположение, что скандий экстрагируется в виде комплексной кислоты H_3ScCl_6 , ничем не обосновано.

Авторы работы [206] относят выпадение белого осадка, наблюдаемое при стоянии отделенных от солянокислых растворов экстрактов, за счет образования нерастворимого сольвата $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ}$. Скандий же экстрагируется в виде $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{ТБФ}] [\text{ScCl}_4]^-$. При разделении фаз происходит перестройка экстрагирующегося неустойчивого комплекса. Так как для скандия анионные комплексы в солянокислых водных растворах нехарактерны, представляется маловероятным экстракция скандия в виде комплекса, содержащего этот металл в анионном виде, который к тому же неустойчив и претерпевает дальнейшую перестройку. Наблюдаемое же выделение осадка можно отнести за счет образования алкилфосфатов скандия. В работе [206] не упоминается о какой-либо очистке использованного для исследований ТБФ. С другой стороны известно, что ТБФ с той или иной скоростью в зависимости от различных факторов гидролизуетсся с образованием ди- и монобутилфосфорных кислот (Якшин В.В. и др.).

Моррис и др. методом разбавления установили, что сольватное число ScCl_3 переменное, и с увеличением концентрации ионов Cl^- в водной фазе уменьшается (от 3 при концентрации HCl 6–8 моль/л до 2 молекул ТБФ при концентрации HCl 11 моль/л). Полученное в работе [212] значение сольватного числа $q = 2$ при $X_{\text{HCl}} = 5,6$ моль/л обусловлено игнорированием пределов применимости метода разбавления [213, 214]: использование концентрацией ТБФ в разбавителе (S_0), больших 40 % (объемн.); использование макрокonzентраций скандия ($C_{\text{Sc}} = 20$ г/л Sc_2O_3); изменение X_{Sc} с изменением S_0 .

Результаты работы Морриса Д. были подтверждены А.М.Резником с сотрудниками, применившими методы разбавления, насыщения и ИК-спектроскопии и установившими, что из водных растворов, содержащих ион Cl^- , скандий экстрагируется по сольватному механизму в виде $\text{ScCl}_3 \cdot n\text{ТБФ}$, где $n = 2$ или 3 [204]. Данные ЯМР ^{45}Sc также свидетель-

ствуют, что основная форма существования скандия в неводных растворах — $[\text{ScCl}_3L_3]$, где L — молекула ТБФ или триэтилфосфата (для исследования использованы ацетонитрильные растворы). В неводных растворах, как и в водных, для скандия характерно координационное число 6 [210].

Приведенные экспериментальные результаты находят следующее теоретическое обоснование согласно принципу жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) [211]: из хлоридных и бромидных растворов жесткие металлы (с электронной оболочкой инертных газов), к которым относится и скандий, экстрагируются только в виде координационно-сольватированных соединений, так как менее жесткие хлорид- и бромид-ионы являются в этом случае более слабыми лигандами, чем кислород фосфорильной группы ТБФ.

При изучении экстракции скандия из водных растворов хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, а также из солянокислых растворов неразбавленным ТБФ было найдено, что роль соляной кислоты, как и хлористых солей, заключается в понижении активности воды в водной фазе, приводящей к дегидратации иона $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и образованию недиссоциированных молекул ScCl_3 , которые и извлекаются в органическую фазу, причем наибольшее извлечение наблюдается в случае HCl (Фаворская Л.В.). Исследуя экстракцию скандия из хлоридных и нитратных растворов, Самоделов А.П. установил, что эффект высаливания в малой степени зависит от аниона высаливателя и в основном определяется радиусом и величиной заряда катиона соли.

С использованием данных Пеппарда о распределении индикаторных количеств скандия между растворами HCl и 100 %-ным ТБФ нами была определена термодинамическая константа экстракции хлорида скандия ТБФ [215].

Определение термодинамических констант экстракции, как правило, затруднено из-за отсутствия значений коэффициентов активности компонентов экстракционной системы. Именно этим объясняется тот факт, что среди множества констант экстракции фосфорорганическими экстрагентами, приведенных в справочнике Маркуса и Кертеса [216], лишь в восьми случаях константы являются термодинамическими.

По уравнению, вытекающему из закона действующих масс, с учетом стехиометрии реакции экстракции ScCl_3 ТБФ [204], были рассчитаны величины K_{Sc} при различной концентрации HCl в равновесной водной фазе (X_{HCl}):

$$\tilde{K}_{\text{Sc}} = Y_{\text{Sc}}/X_{\text{Sc}}(3X_{\text{Sc}} + X_{\text{HCl}})^3(S'_0 - 3Y_{\text{Sc}} - Y_{\text{HCl}})^3,$$

где Y_{Sc} и X_{Sc} — концентрации скандия в равновесных органической и водной фазах; S'_0 — общая концентрация ТБФ в органической фазе (с учетом изменения объемов фаз), Y_{HCl} — концентрация HCl в равновесной органической фазе.

Было принято, что HCl экстрагируется по стехиометрии, предложенной в работе [217]; значения Y_{HCl} и S'_0 взяли из работы [218].

Значения $\gamma_{\pm}$ индикаторных количеств скандия в присутствии макроколичеств высаливателя (HCl) были вычислены по уравнению [215], аналогичному уравнению Розена для $\gamma_{\pm}$ индикаторных количеств уранилнитрата в присутствии высаливателей [219]:

$$\lg \gamma_{\pm \text{Sc}} = - \frac{0,509 z_1 z_2 \sqrt{\mu}}{1 + 0,329 a_{\text{Sc}} \sqrt{\mu}} - \frac{h_{\text{Sc}}}{\nu_{\text{Sc}}} \lg a_w - \lg [1 - 0,018 (h_{\text{HCl}} - \nu_{\text{HCl}}) m_{\text{HCl}}],$$

где z_1 и z_2 — заряды ионов Sc^{3+} и Cl^- ; a_{Sc} — эффективный диаметр иона Sc^{3+} ; h_{Sc} и h_{HCl} — гидратные числа ионов Sc^{3+} и H^+ ; ν_{Sc} и ν_{HCl} — числа ионов, на которые диссоциируют ScCl_3 и HCl ; a_w — активность воды; m_{HCl} — моляльность HCl .

Значение h_{HCl} в растворах HCl по данным Робинсона и Стокса, составляет 8,0. Значения a_{Sc} и h_{Sc} , вычисленные нами из известных данных по $\gamma_{\pm \text{Sc}}$ в бинарной системе $\text{ScCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ [154] по уравнению Робинсона и Стокса, составили 0,522 нм и 19,7. Значения a_w и m_{HCl} в системе $\text{ScCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ взяты из работы [218]. Рассчитанные значения $\gamma_{\pm \text{Sc}}$ приведены ниже:

X_{HCl} , моль/л.	1,15	2,00	2,93	4,41	5,49	6,77
$\gamma_{\pm \text{Sc}}$	0,407	0,467	0,692	1,71	4,44	23,4

Значения $\bar{K}_{\text{Sc}}$ рассчитали по соотношению $\bar{K}_{\text{Sc}} = \tilde{K}_{\text{Sc}} / \gamma_{\pm \text{Sc}}^4$. Значения коэффициентов активности ТБФ (γ_s) рассчитали, используя данные об активности ТБФ в равновесии с водными растворами HCl [218].

Соотношения для пересчета активности ТБФ из рациональной шкалы (a_n) в молярную (a_m) и для пересчета активности ТБФ из стандартного состояния "безводный ТБФ" (a_m) в стандартное состояние "ТБФ, насыщенный водой" (a_s) выведены, исходя из инвариантности химического потенциала данного вещества относительно выбора шкалы концентраций и стандартного состояния: $a_m = S_0 a_n$, где $S_0 = 3,76$ моль/л — концентрация ТБФ (в 100 %-ном ТБФ); $a_s = a_m / 0,567$. Значения γ_s рассчитали по уравнению $\gamma_s = a_s / (S'_0 - Y_{\text{HCl}})$.

Значение термодинамической константы экстракции хлорида скандия ТБФ $K_{\text{Sc}} = \bar{K}_{\text{Sc}} \gamma_c / \gamma_s^3$, где γ_c — коэффициент активности сольвата скандия, получили экстраполяцией зависимости $\lg(\bar{K}_{\text{Sc}} / \gamma_s^3)$ от X_{HCl} до $X_{\text{HCl}} = 0$, (коэффициент линейной корреляции зависимости равен $-0,9997$). При этом за стандартное состояние экстрагирующегося электролита приняли идеализированный раствор с некоторыми свойствами бесконечно разбавленного [221], а за стандартное состояние экстрагента — чистое вещество. Искомое значение константы составило $(2,5 \pm$

$\pm 0,2) \cdot 10^{-3}$, что соответствует изменению энергии Гиббса процесса экстракции хлорида скандия ТБФ при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$, равному $14,6 \pm 0,4$ кДж/моль (рис. 23).

Из перхлоратных растворов, согласно данным работы [143], скандий экстрагируется с образованием сольватов типа $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{ТБФ}$, где $n = 3$ и 4 и $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{HClO}_4 \cdot 4\text{ТБФ}$. В то же время данные работы

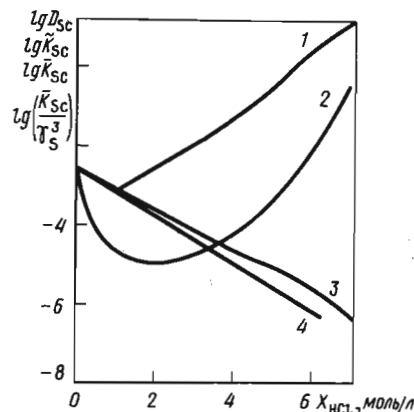


Рис. 23. Зависимость $\lg D_{\text{Sc}}$ (1) (индикаторные количества скандия); $\lg \bar{K}_{\text{Sc}}$ (2), $\lg k_{\text{Sc}}$ (3) и $\lg(K_{\text{Sc}}/\gamma_s^3)$ (4) от концентрации соляной кислоты в равновесной водной фазе при экстракции 100 %-ным ТБФ

(Секине и др.) свидетельствуют о том, что при экстракции из смеси $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ D_{Sc} практически не зависит от концентрации ионов H^+ . Следовательно, ионы H^+ не должны входить в состав экстрагируемого комплекса. Это было доказано в последующих работах [204, 209], согласно которым скандий экстрагируется в виде $[\text{Sc}(\text{ТБФ})_i(\text{H}_2\text{O})_{6-i}] \times \text{X}(\text{ClO}_4)_3$, где в зависимости от X_{HClO_4} , i принимает значения 2; 3; 4, причем ионы ClO_4^- находятся во внешней сфере комплекса, а молекулы воды входят во внутреннюю сферу. Вышеприведенные результаты были получены методами ИК-спектроскопии, протонного магнитного резонанса и разбавления.

Нами проведен анализ причин, обуславливающих различную экстрагируемость скандия из растворов различных кислот. По данным о распределении скандия (используя сведения о стехиометрии экстракции скандия [204]) и кислот [217, 223], а также об изменении объемов фаз [223] (пренебрегая влиянием скандия из-за малых значений его концентрации в органической фазе) были рассчитаны концентрационные константы экстракции скандия $\bar{K}_{\text{Sc}}$ (табл. 20). Выбор $\bar{K}_{\text{Sc}}$ как характеристики экстрагируемости скандия позволили учесть влияние на последнюю таких факторов, как концентрация одноименного иона и свободного экстрагента, которые при экстракции из растворов различных кислот различны. $\bar{K}_{\text{Sc}}$ рассчитывали для растворов кислот с одинаковой

Таблица 20. Связь $\bar{K}_{Sc}$, $\Sigma \Delta G_{гидр}^0$ и констант устойчивости комплексов скандия с анионами (β_2) при $X_{Sc} = 0,0145$ моль/л = const

Состав водной фазы, моль/л	$\lg \bar{K}_{Sc}$	Экстрагируемое соединение [204]	$-\Sigma \Delta G_{гидр}^0 \times 10^3$, кДж/моль	β_2
2,46 H_2SO_4	-1,60	$HSc(SO_4)_2$	1,37	31,3 [143]
2,50 $HClO_4$	-1,66	$Sc(ClO_4)_3$	4,53	—
3,07 HNO_3	-2,60	$Sc(NO_3)_3$	4,77	0,52 [222]
2,75 HCl	-4,87	$ScCl_3$	4,89	0,14 [222]

активностью воды ($a_w = 0,87$). Сопоставление $\bar{K}_{Sc}$ для растворов с $a_w = \text{const}$ позволяет учесть в первом приближении влияние кислоты на коэффициент активности скандия и выявить зависимость $\bar{K}_{Sc}$ от природы экстрагирующегося соединения (природы аниона). По энергиям гидратации ($\Delta G_{гидр}^0$) отдельных ионов [224] рассчитывали сумму энергий гидратации ионов, на которые диссоциирует скандийсодержащее соединение, переходящее в органическую фазу (см. табл. 20).

Изменение энтальпии гидратации иона $[Sc(SO_4)_2]^-$ рассчитывали по формуле К.П. Мищенко $\Delta H_{гидр}^0 = -1,2717 \cdot n / [(r_i + r_{H_2O} \pm \beta)^2]$, где n — координационное число ионной гидратации; r_i — радиус иона, нм; r_{H_2O} — эффективный радиус молекулы воды, нм; β — поправка, связанная с асимметрией положения центра диполя в молекуле воды, нм. При расчетах принимали $n = 8$; $r_{H_2O} = 0,193$ нм; $\beta = -0,025$ нм. Величину $r_i = 0,236$ нм оценивали по эмпирической формуле А.С. Соловкина [219].

Полученное значение $\Delta H_{гидр}^0$ приравнивали к $\Delta G_{гидр}^0$, учитывая приближенный характер использованных формул и небольшую величину энтропийного вклада в энергию Гиббса по сравнению с энтальпийным [224]. Очевидно, что рассчитанные величины $\Sigma \Delta G_{гидр}^0$ приблизительно характеризуют энергию ассоциации ионов.

По современным представлениям о механизме экстракции нейтральными экстрагентами она осуществляется путем ассоциации ионов и перехода в органическую фазу незаряженного комплекса, в состав которого входят молекулы экстрагента, и поэтому должна существовать корреляция между $\bar{K}_{Sc}$ и $\Sigma \Delta G_{гидр}^0$. Как следует из табл. 20, такая связь действительно существует. Ранее корреляция между D и $\Sigma \Delta G_{гидр}^0$ аниона была установлена в случае экстракции минеральных кислот [221].

Если исходить из значения $\Sigma \Delta G_{гидр}^0$ $H[Sc(SO_4)_2]$, то величина $\bar{K}_{Sc}$ должна быть значительно выше, чем полученная экспериментально. По-видимому, энергия Гиббса сольватации при экстракции скандия из растворов серной кислоты значительно меньше, чем при экстракции из растворов других кислот. Сделанный вывод находит подтверждение в следующем. Скандий из сернокислых растворов в отличие от растворов

других кислот экстрагируется по гидратно-сольватному механизму [204], т.е. фосфорильный кислород координирует ион H_3O^+ . А энергия связи $P = O \dots Sc^{3+}$ значительно выше энергии связи $P = O \dots H_3O^+$, о чем свидетельствуют, в частности, данные ИК спектров [204, 209].

Порядок экстрагируемости скандия из растворов минеральных кислот, как и порядок изменения рассчитанных значений $\Sigma \Delta G_{гидр}^0$, совпадает с порядком изменения констант устойчивости комплексов скандия с анионами, определенными ионообменным методом [143, 222]. Это подтверждает значимость установленной выше корреляции между концентрационными константами экстракции скандия и суммарной энергии гидратации ионов, на которые диссоциирует экстрагирующееся скандийсодержащее соединение.

Работы [225–227] посвящены экстракции скандия ТБФ из растворов с дефицитом кислоты. Из перхлоратных растворов, содержащих гидролизованые формы скандия, по данным методов распределения, химического анализа фаз и ИК-спектроскопии, экстрагируются гидратированные гидроксо- и оксогидроксоперхлораты скандия, причем как и в случае экстракции из кислых растворов [204, 209], молекулы ТБФ находятся во внутренней координационной сфере центрального атома, а ионы ClO_4^- — во внешней с образованием ионной пары [226]. Согласно данным работы [225], гидроксоперхлораты скандия экстрагируются в виде $[Sc(OH)(H_2O)_n \cdot mTBF](ClO_4)_2$ и $[Sc_2(OH)_3(H_2O)_n \cdot mTBF] \times (ClO_4)_3$. Из нитратных растворов скандий экстрагируется в виде комплексов $Sc(OH)(NO_3)_2 \cdot nTBF$ и $Sc_2(OH)_2(NO_3)_4 \cdot 2nTBF$, где $n = 2$ или 3 [227]. При экстракции скандия из растворов с отношением $X_{OH^-}/X_{Sc} = 1,5 \div 2,0$ образуется сольват двуядерного оксогидроксонитрата скандия $Sc_2O(OH)(NO_3)_3 \cdot 2nTBF$. ИК-спектры показали, что NO_3^- -группа связана со скандием ковалентно и находится во внутренней координационной сфере.

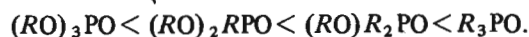
Для гидроксонитратов скандия характерна меньшая прочность связи атома скандия с фосфорильной группой: для них изменение частоты колебаний $\Delta \nu(P=O) = 40 \text{ см}^{-1}$, в то время как для $Sc(NO_3)_3 \cdot 3TBF$ эта величина составляет 60 см^{-1} . Гидроксороданиды экстрагируются в виде $Sc_2(OH)_2(NCS)_4 \cdot 2nTBF$ и $Sc_2O(OH)(NCS)_3 \cdot 2nTBF$, где $n = 2$ или 3. Экстракция гидроксохлоридов не наблюдалась [228].

Исследована экстракция скандия в условиях образования третьей (органической) фазы [229]. Установлено, что изменение X_{Sc} от 0,015 до 0,56 моль/л при экстракции из солянокислых растворов не влияет на границы существования и объем выделившейся третьей фазы. Образование третьей фазы в этом случае вызвано экстракцией HCl и происходит при $X_{HCl} > 6,2$ моль/л (0,73 моль/л ТБФ в n -декане). Расплаивание наблюдалось в интервалах U_{TBF} от 0,23 до 2,93 моль/л. При экстракции скандия из растворов H_2SO_4 расплаивание происходит при концентрации H_2SO_4 на 0,5 моль/л ниже, чем без скандия. В этом

случае влияние скандия на расслаивание экстракционной системы объясняется установленной закономерностью об определяющем влиянии гидратно-сольватного механизма (скандий из серноокислых растворов экстрагируется по гидратно-сольватному механизму [204, 207, 208] на образование третьей фазы.

По величине экстракционной способности по отношению к скандию экстрагенты ТМФ, ТПФ и ТБФ можно расположить в ряд $\text{ТМФ} < \text{ТПФ} < \text{ТБФ}$, который совпадает с рядом увеличения прочности образовавшейся в сольватах связи [230]. Установлено, что энергия стабилизации в кристаллическом поле и энергия диссоциации связи $\text{Sc} - \text{O}$, рассчитанная через интегралы перекрывания, могут служить качественными критериями прочности связи между экстрагентом и экстрагируемым соединением скандия, а следовательно, и критерием экстрагируемости.

Экстракция скандия ДААФ с общей формулой $(\text{R}'\text{O})_2\text{R}(\text{PO})$ изучена довольно подробно (Навтанович М.Л. и др.) [231]. ДААФ являются более эффективными экстрагентами, чем ТБФ. Это находится в соответствии с известной закономерностью увеличения экстракционной способности в ряду [232]:



Была исследована экстракция скандия из растворов соляной и азотной кислот рядом соединений типа



(Навтанович М.Л. и др.). Экстракционная способность использованных эфиров оказалась примерно одинаковой. Для различных разбавителей D_{Sc} снижается по ряду: октан—керосин—дихлорэтан— CCl_4 —бензол—дибутиловый эфир—изоамилацетат—октиловый спирт. Авторы этих исследований предположили, что из серноокислых растворов скандий экстрагируется в виде комплексных кислот с эмпирической формулой $\text{ScCl}_3 \cdot n\text{HCl} \cdot m$ (ДААФ), где $n = 2$ или 3 , а $m = 4$. Сольватное число, равное 4, было установлено методом изомольных серий. Данные ИК-спектроскопического исследования экстрактов показывают, что при совместном присутствии в органической фазе соляной кислоты и ScCl_3 на спектрах имеются полосы поглощения, отвечающие координационным связям $\text{P} = \text{O} \rightarrow \text{Sc}$. Эти полосы проявляются наряду с полосами поглощения, отвечающими связям $\text{P} = \text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ гидратосольвата соляной кислоты с ДААФ. Следовательно, молекулы ДААФ связаны в экстрагируемом комплексе непосредственно с атомом скандия.

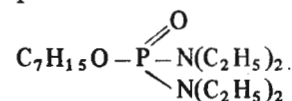
Таким образом, вхождение молекул HCl в экстрагируемый комплекс однозначно не доказано. Видимо, следует считать правильным первоначальное предположение Навтановича М.Л. и др. о независимой экстракции из хлоридных сред сольватов HCl типа $\text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y(\text{R}'\text{O})_2\text{RPO}$

и сольватов ScCl_3 типа $\text{ScCl}_3 \cdot n(\text{R}'\text{O})_2\text{RPO}$. Если принять во внимание тангенс угла наклона кривой зависимости $\lg D_{\text{Sc}}$ от $\lg \mu_{\text{ДААФ}}$, приводимый этими же авторами [231], который равен 3, то весьма вероятно, что экстрагируемый комплекс имеет состав $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{ДААФ}$.

Скандий экстрагируется ДББФ в виде $\text{ScCl}_3 \cdot 2\text{ДББФ}$ (Маннинг); при экстракции ДАМФ сольватное число изменяется от двух до трех [212]. При несколько более высокой экстракционной способности механизм экстракции скандия из серноокислых сред ДАМФ такой же, как и ТБФ [208].

У бидентатных фосфорорганических соединений экстракционная способность более высокая, чем у монофункциональных фосфорорганических соединений. Например, максимальное значение D_{Sc} при экстракции из азотнокислых растворов 0,02 моль/л раствором ЭБОФО в бензоле составило 70 [233], в то время, как максимальное значение D_{Sc} при экстракции 100 %-ным ТВФ в этом же интервале кислотности—около 10 [204]. ЭБОФО является также более эффективным экстрагентом, чем ТОФО. При экстракции скандия из азотнокислых растворов ЭБОФО 0,1 моль/л $D_{\text{Sc}} = 16,7$; а ТОФО 0,1 моль/л—6,7. Методами разбавления и изомольных серий установлено, что в экстрагируемое соединение входит 2 молекулы ЭБОФО. На основании ИК-спектроскопических данных авторы работы [233] предложили следующий состав экстрагируемого комплекса: $(1 - z/2)[\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot z\text{HNO}_3] \cdot 2\text{ЭБОФО}$. Авторами этой работы не учтена возможность самостоятельной экстракции азотной кислоты, поэтому для определения состава комплекса требуются дополнительные исследования.

Амиды алкилфосфорных кислот также обладают более высокой экстракционной способностью по отношению к скандию, чем триалкилфосфаты [234]*. В частности, ДАГФ по экстракционной способности значительно превосходит ТБФ. Это является следствием наличия в молекуле ДАГФ аминной группы, что приводит к возрастанию электронной плотности на кислороде $\text{P} = \text{O}$ -группы:

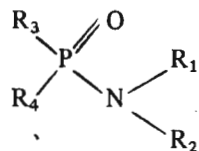


Изучена экстракция скандия ДАГФ из растворов HNCS , HCl и HNO_3 . Во всех случаях, по данным ИКС, связь скандия с молекулой ДАГФ осуществляется через кислород фосфорильной группы. При экстракции роданида скандия сольватное число равно трем, для хлорида—двум. В случае азотнокислых растворов экстрагируются одновременно моно-

* Литвинчева А.С. Экстракция скандия, тория и циркония амидами фосфорорганических кислот. Автореф.... канд. дисс. М., 1971, 17 с.

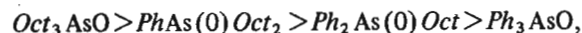
и дисольваты. При экстракции роданида скандия равновесие устанавливается быстро — за 2 мин. Для достижения равновесия при экстракции скандия из солянокислых и азотнокислых растворов требуется значительно большее время — 30–40 мин [234]. Наиболее эффективна экстракция скандия из роданидных растворов: уже при $\text{pH} = 1 \div 3$ в случае использования 0,02 моль/л растворов ДАГФ в бензоле степень извлечения скандия достигает 100 %. Для эффективной экстракции хлорида скандия необходима концентрация экстрагента в 10–20 раз выше, и в этом случае рост значений D_{Sc} начинается с $X_{\text{HCl}} = 6$ моль/л. Из азотнокислых растворов экстракция скандия наблюдается уже при низких концентрациях кислоты (0,1–0,2 моль/л) и при 1 моль/л HNO_3 извлечение скандия достигает 60 %.

Для экстракционного извлечения скандия Шигетоми предложены также N, N-замещенные амиды диалкилфосфорной кислоты:



где R_1 и R_2 — H -, C_{1-6} алкил-, C_{1-2} алкокси-, циклогексил-группы; R_3 и R_4 — $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ -, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ - и $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$ -группы. Например, из водного раствора с содержанием скандия 10^{-2} моль/л раствор ди(2-гидрокси-этил)-амида диизопропилфосфорной кислоты в бифениле при 70° экстрагирует скандий на 100 %.

Известно использование для извлечения скандия третичных арсиноксидов [235, 236]. Значения D_{Sc} уменьшаются в ряду



что соответствует изменению основности этих экстрагентов [235]. Координация скандием арсиноксидов, по данным ИК-спектроскопии, осуществляется через кислород группы $\equiv \text{As}=\text{O}$ [236].

Из сернокислых сред при $\text{pH} = 2 \div 4$ скандий экстрагируется в составе $[\text{R}_3\text{AsO} \cdot \text{H}(\text{H}_2\text{O})_m]^+ [\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]^-$. Из солянокислых и азотнокислых растворов скандий экстрагируется в составе гидроксокомплексов $\text{ScCl}_2(\text{OH}) \cdot 2\text{R}_3\text{AsO}$ и $\text{Sc}(\text{NO}_3)_2(\text{OH}) \cdot 2\text{R}_3\text{AsO}$, где $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$. Максимум экстракции для арсиноксидов лежит в области $\text{pH} = 2 \div 4$. Для фосфиноксидов максимум экстракции находится в более кислой области — кислоты — 0,3–0,5 моль/л. С повышением кислотности экстракция скандия снижается, что вызвано конкуренцией со стороны кислоты за реакционный центр молекулы экстрагента. При экстракции из азотнокислых растворов с концентрацией кислоты $10^{-3} \div 0,05$ моль/л раствором триоктиларсиноксида в толуоле $D_{\text{Sc}} = 100$. Экстракция скандия снижается в ряду $\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl}$.

Первые сведения о возможности использования сульфоксидов для экстракционного извлечения скандия появились в 1970 г., когда Фритцем и Кеннеди [237] были опубликованы результаты изучения экстракционной способности сульфоксидов методом обратнофазовой хроматографии. Экстракционную способность авторы характеризовали величинами относительной подвижности компонентов смеси (R_f), равными отношению расстояний, которые пройдены исследуемым веществом и подвижной фазой.

Малые значения R_f свидетельствуют об экстрагируемости скандия. Имея это в виду, можно сказать, что при экстракции диоктилсульфоксидом наиболее высокие D_{Sc} могут ожидать для водных растворов, содержащих роданид аммония и хлорную кислоту. Экстракция из растворов HCl менее эффективна. Величины D_{Sc} до $6 \div 7$ моль/л HCl возрастают, затем резко уменьшаются. Из азотнокислых растворов скандий экстрагируется с наиболее низкими значениями D_{Sc} . Те же в основном результаты были получены при использовании аналогичной методики для изучения экстракционной способности HCO [238].

Особый интерес представляют работы, в которых получены прямые сведения об экстракционной способности сульфоксидов по отношению к скандию. Согласно данным работы [239], скандий экстрагируется из солянокислых растворов 10 %-ным раствором HCO в толуоле крайне незначительно. С увеличением X_{HCl} D_{Sc} возрастает от 10^{-3} при 0,1 моль/л HCl до $3,2 \cdot 10^{-2}$ при 8 моль/л HCl . При экстракции раствором HCO 2,5 моль/л в м-ксилоле D_{Sc} достигает единицы при HCl 5 моль/л, затем с увеличением X_{HCl} начинает заметно снижаться. При экстракции скандия HCO образуются как ди-, так и трисольваты. По экстракционной способности к скандию экстрагенты, изученные в работе [212], образуют ряд: $\text{ДАМФ} > \text{HCO} > \text{ТБФ}$.

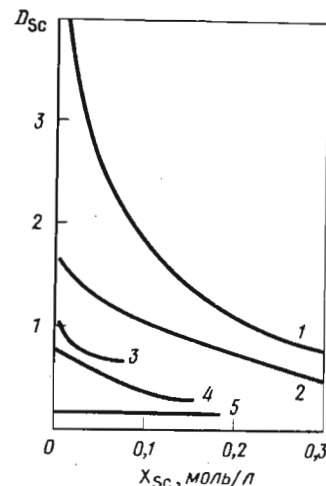


Рис. 24. Зависимость коэффициента распределения скандия D_{Sc} от его концентрации в равновесной водной фазе при экстракции раствором HCO 1,75 моль/л в о-ксилоле, X_{HCl} моль/л: 1 — 5,0; 2 — 4,0; $X_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, моль/л: 3 — 5,5, 4 — 5,0; 5 — 4,0

Проведена серия исследований экстракции скандия как индивидуальными сульфоксидами, так и НСО [240–244]. Было установлено, что значения D_{Sc} при экстракции из сернокислых растворов выше, чем из растворов серной кислоты [240]. Из сернокислых сред скандий экстрагируется НСО менее селективно, чем ТБФ. Экстракционная способность НСО примерно на порядок выше, чем ТБФ. Соответствующие константы экстракции скандия составляют $9,6 \cdot 10^{-3}$ и $0,94 \cdot 10^{-3}$ (получены для 5 моль/л НСl; 0,36 моль/л ScCl₃; концентрация экстрагента 1,75 моль/л в о-ксилоле) [240]. При экстракции раствором ББСО 9 моль/л в о-ксилоле D_{Sc} порядка 10^{-2} [241]; введение хлорида магния повышает D_{Sc} и при 4,5 моль/л MgCl₂ $D_{Sc} = 188$. Методом разбавления найдено, что в экстрагирующееся соединение входят две молекулы ББСО (рис. 24).

Синтезированы соединения хлорида скандия с ДБСО и ББСО [242, 243]. Положение характеристических полос поглощения в ИК спектрах сульфоксидов и их соединений с хлоридом скандия, а также изменение частот колебаний $\Delta\nu$ ($S=O$) представлены ниже:

	ДБСО	ScCl ₃ · nДБСО	ББСО	ScCl ₃ · mББСО
$\nu(C-S), \text{см}^{-1}$	734	745	770	775
$\nu(S-O), \text{см}^{-1}$	1027	970	1023	978
$\Delta\nu(S=O), \text{см}^{-1}$		57		45

В соединениях ScCl₃ с сульфоксидами полоса поглощения $\nu(S=O)$ смещена на 45–60 см⁻¹ в область низких частот по сравнению с индивидуальными сульфоксидами. Это указывает на достаточно сильное взаимодействие молекул сульфоксидов с атомом скандия в комплексе. Понижение частоты поглощения $\nu(S=O)$ в комплексе, а также сдвиг в высокочастотную область полосы валентных антисимметричных колебаний $\nu^{as}(C-S)$ указывают на ослабление связи S=O, обусловленное образованием координационной связи Sc–O. Таким образом, координация скандия с сульфоксидами осуществляется через кислород группы S=O.

Было установлено, что ИК спектры поглощения второй (тяжелой) органической фазы, образовывавшейся в ряде случаев при экстракции скандия из растворов НСl раствором ББСО в о-ксилоле (например, при экстракции из водного раствора, содержащего ScCl₃ 0,0644 моль/л и НСl 5 моль/л – равновесные концентрации, 1 моль/л раствором ББСО в о-ксилоле), и синтезированного из неводных сред соединения ScCl₃ · X mББСО идентичны. Это указывает на координацию скандия с ББСО через кислород и при экстракции, так как в тяжелой органической фазе концентрируется образующийся при экстракции комплекс [221, 245]. Такой же вывод следует и из рассмотрения исследуемой системы согласно принципу жестких и мягких кислот и оснований Пирсона [246,

247]. Согласно Пирсону, координационная связь жесткой кислоты Sc³⁺ должна осуществляться с жестким основанием – кислородом группы S=O. С мягким основанием – серой группы S=O образуют связь мягкие кислоты: Pt²⁺, Hg²⁺, Pd²⁺ и другие, что было установлено ранее [248]*.

Был проведен анализ синтезированного соединения на скандий путем озоления и прокаливания скандия до оксида. Число лигандов n в анализируемом комплексе нашли по уравнению [243]:

$$n = (0,5M_{Sc_2O_3} \cdot g_1 - M_{ScCl_3} \cdot g_2) / (M_{ДБСО} \cdot g_2),$$

где g_1 и g_2 – навески исходного соединения и оксида скандия, оставшиеся после прокаливании; $M_{Sc_2O_3}$, M_{ScCl_3} и $M_{ДБСО}$ – молекулярные массы соответствующих соединений.

Средняя величина n из четырех значений составила $3,88 \pm 0,12$ при надежности 0,95. Таким образом, скандий в соединении ScCl₃ с ДБСО координирует 4 молекулы ДБСО. Необходимо отметить, что в соединении ScCl₃ с ДМСО скандием координированы также 4 молекулы сульфоксида. Выше было отмечено, что скандий может проявлять координационные числа, большие, чем удвоенный заряд катиона, т.е. большие, чем 6 [109]. Однако учитывая, что для неводных растворов скандия как и для водных, характерно координационное число 6 [210], следует предположить, что одна молекула сульфоксида в комплексе скандия находится во внешней сфере.

Для установления количественной зависимости между строением и экстракционной способностью сульфоксидов по отношению к скандию была изучена экстракция скандия следующими сульфоксидами: ББСО, ГБСО, ОБСО, ДБСО, ДФСО и ДЭСО [244]. Для построения корреляционных зависимостей использовали концентрационные константы экстракции, экстраполированные до нулевых значений концентрации скандия в равновесной водной фазе, индукционные константы Тафта и стерические постоянные заместителей. Установлено, что изученные сульфоксиды образуют две реакционные серии, которые носят изотопный (ББСО, ГБСО, ОБСО) и изотропный (ДБСО, ДЭСО, ДФСО) характер [244].

Изучение экстракции скандия из смесей кислот представляет большой практический интерес, поскольку промышленные сбросные растворы, содержащие повышенные количества скандия и представляющие интерес для его извлечения, имеют сложный состав, содержат большое число компонентов – как солей, так и кислот.

* Торгов В. Г. Координационная экстракция металлов. Авторефер. докт. дисс. Новосибирск, 1978, 50 с.

Отмечено, что при введении хлорной кислоты в нитратный или хлоридный раствор скандия для поддержания постоянной ионной силы при экстракции ТБФ D_{Sc} возрастает. При добавлении хлорной кислоты в раствор хлорида или нитрата скандия в органическую фазу извлекается перхлорат скандия (в составе сольвата, содержащего также и хлорную кислоту). С увеличением же содержания соляной или азотной кислоты в смеси кислот скандий извлекается в экстракт в составе хлорида или нитрата соответственно. На основании зависимостей $\lg D_{Sc}$ от логарифма концентрации хлорид-ионов или нитрат-ионов в водной фазе (при постоянной ионной силе, поддерживаемой с помощью $HClO_4$) были сделаны выводы о механизме экстракции хлорида и нитрата скандия ТБФ [143]. Позднее было предположено, что из таких растворов экстрагируются только комплексные смешанные кислоты состава $H_{a+b-3} \times X \times Sc(ClO_4)_a A_b \cdot n$ ТБФ, где A^- — Cl^- или NO_3^- [222]. Эти смешанные комплексы в определенной области концентраций кислот в смеси экстрагируются лучше, чем комплексы только с одним видом анионов. Из этого следует, что хлорная кислота не является индифферентным электролитом, а также участвует в процессе комплексообразования [222]. Введение $HClO_4$ в водную фазу приводит к аномальной зависимости D_{Sc} от соотношения $X_{ClO_4} : X_{A^-}$ в этой фазе. Поэтому данные Самоделова А.П. о механизме экстракции из смесей минеральных кислот, как уже отмечалось выше, вызывают сомнение.

Зависимость D_{Sc} от соотношения кислот $HClO_4$ и HNO_3 (HCl) в водной фазе, согласно данным работы [204], имеет максимум, который объясняется образованием смешанных комплексов вида $Sc(A)_i X \times (ClO_4)_{3-i} \cdot x$ ТБФ, где A^- — Cl^- или NO_3^- . На это также указывают сведения о составе органических фаз.

Зависимость D_i/K_i , характеризующая экстрагируемость скандия, показала, что она ближе всего соответствует экспериментальным данным, если $i = 1$.

Таким образом, как и авторы работы [222], авторы работы [204] считают, что из растворов смесей $HClO_4 + HNO_3$ и $HClO_4 + HCl$ экстрагируются смешанные комплексы. Вместе с тем для предположения, что экстрагируются комплексные смешанные кислоты, нет достаточных оснований, поскольку из растворов индивидуальных кислот скандий экстрагируется в составе сольватов солей [204, 205, 209].

А.М.Розеном [221] было показано, что если из смеси кислот типа HA и HA' ТБФ экстрагирует смесь комплексов элемента, т.е. $MeA_n \times X \times x$ ТБФ и $MeA'_n \cdot y$ ТБФ, то при изменении состава водного раствора (смесь HA и HA') кривая зависимости для D_m должна проходить через минимум. Прохождение через минимум кривых зависимостей D_{Sc} от соотношения X_{HNO_3} и X_{HCl} , как экспериментальных, так и расчетных, позволило авторам работы [204] утверждать, что из растворов смесей $HCl + HNO_3$ экстрагируется ТБФ смесь комплексов, а смешанные комплексы не образуются.

Методом обратноточной хроматографии на бумаге показано, что экстракция скандия нефтяными сульфоксидами из смеси $HCl + HNO_3$ также связана со снижением значений D_{Sc} [238]. Однако, согласно данным работы Самоделова А.П., замена нитрат-ионов в водной фазе на хлорид-ионы до концентрации 3 моль/л при экстракции скандия ТБФ из растворов HNO_3 практически не влияет на D_{Sc} .

Особый класс образуют бинарные системы, включающие серную кислоту. Экстракция скандия из растворов $H_2SO_4 + HClO_4$ рассмотрена в работе [249], из растворов $H_2SO_4 + HNO_3$ и $H_2SO_4 + HCl$ в работе [250]. Отличие этих систем от других состоит в том, что из растворов серной кислоты скандий экстрагируется по гидратно-сольватному механизму, т.е. в анионной форме [207, 208], а из растворов других кислот — по сольватному механизму, т.е. в катионной форме [204–205, 207–209]. Это препятствует образованию при экстракции смешанных комплексов. Экспериментальные зависимости [249, 250] подтвердили это положение, высказанное на основании теоретических предпосылок. Расчетные зависимости, а также результаты анализа органических фаз указывают, что скандий из смесей кислот, содержащих серную кислоту, экстрагируется в составе смеси комплексов, характерных для экстракции из растворов индивидуальных кислот.

Интересно, что при экстракции скандия метилэтилкетон и МИБК из растворов, содержащих ионы H^+ , NH_4^+ , Cl^- , HSO_4^- зависимость D_{Sc} от соотношения X_{Cl^-} и $X_{HSO_4^-}$ имеет максимум [251]. Полученные результаты интерпретированы образованием смешанных комплексов типа $K_i H^+ ScCl_i (HSO_4)_{4-i}$. Хотя сведений о механизме экстракции скандия из солянокислых растворов кетонами нет, сольватный механизм экстракции скандия нейтральными экстрагентами других классов (например ТБФ [204]), а также отсутствие анионных комплексов скандия в солянокислых растворах при невысоких концентрациях Cl^- (Белявская Т.А. и др.) ставит под сомнение возможность замещения ионов HSO_4^- в анионном комплексе скандия ионами Cl^- , а вместе с тем и всю трактовку экспериментальных результатов [251].

Совместная экстракция элементов в ряде случаев сопровождается соэкстракцией и подавлением экстракции. Эти явления чаще всего объясняются комплексообразованием и ассоциацией, происходящими в органической фазе [252, 253]. Поэтому изучение взаимного влияния элементов при их совместной экстракции представляет интерес как для химии комплексных соединений в неводных средах, так и для процессов их разделения и очистки.

При экстракции скандия ТБФ из растворов HBr присутствие макроколичеств индия увеличивает D_{Sc} на три порядка ($C_{Sc} = n \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{In} = 1,1$ моль/л; $X_{HBr} = 5$ моль/л) [254]. Соэкстракция скандия с индием наблюдалась во всем изученном диапазоне концентраций HBr —

от 0,5 до 7 моль/л*. Экстракция других изученных микроэлементов в присутствии индия подавляется. Скандий соэкстрагируется и с другими макроэлементами: Bi, Cd, Sn (IV), Tl (III), причем степень соэкстракции увеличивается в указанном ряду от Tl (III) ($D_{Sc} = n \cdot 10$) к Bi ($D_{Sc} = n \cdot 10^2$). Все вышеприведенные элементы образуют в растворах HBr ацидодоксокомплексы [255]. По-видимому, образование соэкстрагирующим макроэлементом металлгалогенидных комплексов является необходимым условием соэкстракции скандия.

При экстракции диизопропиловым эфиром в присутствии макрокомпонента индия и HBr скандий не соэкстрагируется, в то время как наблюдается соэкстракция других элементов. Такое своеобразное поведение скандия авторы работы [256] объясняют сольватным механизмом экстракции скандия, в то время как другие изученные микроэлементы экстрагируются по гидратно-сольватному механизму в виде металлгалогенидных кислот.

В результате исследований по электрофорезу [256] предложен следующий механизм экстракции. Скандий экстрагируется в виде сольвата $ScBr_3$, слабо диссоциирующего на $ScBr_2^+$ и Br^- . В присутствии макроколичеств индия образуются смешанные триплеты $InBr_4^- ScBr_2^+ InBr_4^-$, которые и являются причиной перехода скандия к аноду при электрофорезе, а также при соэкстракции.

Присутствие макроколичеств галлия (0,33 моль/л) и железа (III) (0,5 моль/л) при экстракции β , β' дихлордиэтиловым эфиром, ТБФ и изоамиловым спиртом из растворов HCl в широком диапазоне ее концентраций на экстракцию скандия не влияет [257]. Напротив, в работах [250, 258–260] обнаружена соэкстракция скандия ТБФ из солянокислых растворов как с галлием, так и с железом (III). Соэкстракция скандия с железом (III) наблюдалась и при низких концентрациях железа в водной фазе ($C_{Sc} : C_{Fe} = 1 : 1$), а также при экстракции из хлоридных растворов [259], причем при уменьшении кислотности соэкстракция скандия снижается. Причина соэкстракции скандия с железом (III) — образование смешанных комплексов. Такой вывод сделан на основании одинакового химического состояния в растворе скандия и железа. В работе [259] утверждается, что повышение экстракции скандия ТБФ в присутствии железа не может быть вызвано соэкстракцией скандия, так как образование ассоциатов в органической фазе для ТБФ маловероятно. По-видимому, справедливее употреблять термин "соэкстракция" для всех случаев повышения экстракции одного элемента в присутствии другого за исключением высаливания. Гипотеза об образовании сополимеров скандия и железа в водной фазе в сильнокислой области соэк-

стракции не объясняет. При совместной экстракции скандия с алюминием возрастают значения как D_{Sc} , так и D_{Al} [259].

Нами [250, 260] было установлено, что в присутствии галлия коэффициенты распределения скандия на порядок больше, чем при его отсутствии, причем степень соэкстракции скандия примерно одинакова во всем изученном диапазоне концентраций HCl — от 0,1 до 4 моль/л. Зависимость коэффициента разделения галлия и скандия ($\beta_{Ga/Sc} = D_{Ga}/D_{Sc}$) от концентрации HCl в равновесной водной фазе имеет максимум: при $X_{HCl} = 2,0 \div 2,5$ моль/л $\beta_{Ga/Sc} = 1900$ (рис. 25).

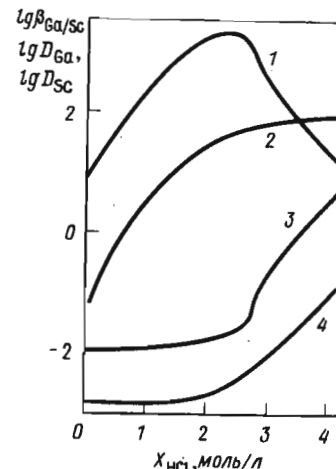


Рис. 25. Влияние концентрации соляной кислоты в равновесной водной фазе на совместную экстракцию скандия и галлия 100 % -ным ТБФ; $X_{Sc} = X_{Ca} = 0,0090$ моль/л: 1 — $\beta_{Ga/Sc}$; 2 — D_{Ga} ; 3 — D_{Sc} ; 4 — D_{Sc} ($X_{Ga} = 0$)

Поскольку из солянокислых растворов скандий экстрагируется ТБФ по сольватному механизму, в виде $ScCl_3 \cdot 3TBF$, а галлий — по гидратно-сольватному механизму, в виде ионного ассоциата $[H_3O^+ \cdot (H_2O)_n \times 3TBF][GaCl_4]^-$ [204], то одной из вероятных причин соэкстракции скандия с галлием может быть образование смешанного ассоциата состава $ScCl_3 \cdot n \cdot (GaCl_4) \cdot m TBF$. Для осуществления соэкстракции по такому механизму необходимо, чтобы соэкстрагирующий элемент переходил в органическую фазу в виде комплексной кислоты и экстрагировался лучше, чем скандий. Такие условия выполнялись во всех описанных в литературе случаях соэкстракции скандия [254, 258, 259].

Для определения соотношения скандия и галлия в образующемся ассоциате был использован метод изомольных серий, примененный нами ранее к исследованию экстракции с образованием смешанных ассоциатов [261]. Для этого была изучена совместная экстракция скандия и галлия из растворов HCl ТБФ при различных значениях X_{Sc} и X_{Ga} , но при постоянной сумме равновесных концентраций скандия и галлия. Зависимость концентрации скандия в равновесной органической фазе от $f = X_{Sc}/(X_{Sc} + X_{Ga})$ имеет максимум при значении аргумента 0,36, что соответствует экспериментальному значению $n_3 = X_{Ga}/X_{Sc} = 1,79$.

* Соколов А. Б. Исследование влияния макроэлемента на поведение микроэлементов при экстракции из бромидных растворов: Автореф. канд. дисс. М.: 1976, 27 с.

Допустив, что $m = 3$ [261] и не изменяется с изменением f , а также приняв во внимание, что концентрация свободного экстрагента S изменяется по уравнению

$$n = n_3 + X_{Ga} \left(\frac{1}{K_{Sc}} \frac{d\tilde{K}_{Sc}}{dX_{Sc}} + \frac{3}{S} \frac{dS}{dX_{Sc}} \right),$$

вычислили истинное значение коэффициента n в формуле смешанного ассоциата, которое оказалось равным 2,07. (В работе [261] было показано, что положение экстремумов зависимостей Y_{Sc} и $\tilde{K}_{Sc}$ от f совпадает, и поэтому $d\tilde{K}_{Sc}/dX_{Sc} = 0$). Тогда состав смешанного ассоциата будет соответствовать формуле $ScCl(GaCl_4)_2 \cdot 3TБФ$ [250, 260]. Следует отметить, что в триплетах $InBr_4ScBr_2^+ InBr_4^-$, образование которых было предложено для объяснения причин соэкстракции скандия с индием ТБФ [256], соотношение соэкстрагирующего элемента индия и скандия также равно двум. Влияние скандия на экстракцию галлия во всех изученных диапазонах изменения f и X_{HCl} обнаружено не было [260].

Ряд работ посвящен экстракционному отделению скандия от других металлов. Как уже отмечалось, повышенный интерес к исследованию экстракции скандия ТБФ был связан с перспективностью использования этого экстрагента для отделения скандия от макро- и микропримесей. В частности, патент США¹ посвящен отделению индикаторных количеств скандия ТБФ от Th, Y и PЗЭ. Для обеспечения нерастворимости в воде в молекуле триалкилфосфата должно быть по крайней мере 12 атомов углерода. Оптимальное условие для выделения скандия из растворов, содержащих торий и PЗЭ — концентрация HCl 6 ÷ 8 моль/л. Например, при экстракции из HCl 8 моль/л значения D скандия, иттрия и тория составляют 50; 0,05 и 0,08 соответственно. Резэкстракцию скандия следует проводить растворами HCl концентрации ≤ 2 моль/л. Промывку органической фазы от тория, иттрия и PЗЭ ведут HCl 6,5 — 8,0 моль/л. С добавкой ортофосфорной кислоты увеличивается степень резэкстракции тория. При экстракции ТБФ из азотнокислых растворов, содержащих HNO_3 0,4 моль/л и $Al(NO_3)_3$ 2,4 моль/л, значения D_{Sc} достигают 1890, а $D_Y = 800$.

При переходе к макроконцентрациям эффективность экстракционной очистки скандия снижается. Так, при экстракции 70 %-ным ТБФ в керосине из растворов, содержащих HCl 8 моль/л, по 1 г/л Sc_2O_3 и ThO_2 $\beta_{Sc/Th}$ достигает только 28,6, в то время как при индикаторных количествах $\beta_{Sc/Th} = 625$. Разделение скандия и тория экстракцией из сернокислых растворов менее эффективно: $\beta_{Sc/Th} \leq 6,2$ [262].

Весьма селективно протекает экстракция скандия ТБФ из сернокислых растворов [207, 208, 263] (рис. 26). При экстракции 100 %-ным ТБФ

из раствора H_2SO_4 6 моль/л коэффициенты разделения скандия и соответствующего металла составляют:

Y — 48,8; Nd — 65,0; Eu — 55,7; Dy — 48,8; Er — 49,4;
Yb — 26,0; Zr — 24,3; Ti — 217; Fe — 244; Al — 177.

Для отделения скандия от лантаноидов и циркония можно также рекомендовать экстракцию ТБФ из растворов хлорной кислоты концентрацией 3 — 4 моль/л (рис. 27). При этом значения $\beta_{Sc/M}$ для иттрия, лантана, неодима, самария, гадолиния, эрбия и иттербия составляют $n \cdot 10^2$; $\beta_{Sc/Zr} = n \cdot 10^3$. При совместном присутствии скандия и лантана с возрастанием отношения La/Sc в водном растворе от 0,5 до 1300 $\beta_{Sc/La}$ увеличивается от 20 до 1940 [264]. В работах [265, 256] смоделирован экстракционный двухступенчатый процесс отделения скандия от железа и титана. На 1-й ступени экстракцией удаляют более 99 % железа, ≈ 99 % скандия остается в водной фазе. Экстракцию ведут 50 %-ным ТБФ в о-ксилоле при соотношении фаз В:О — 1:0,5 и составе водной фазы: HCl 4 моль/л; Sc_2O_3 0,95 г/л; Fe_2O_3 5,70 г/л и TiO_2 3,78 г/л. На 2-й ступени содержание HCl в водной фазе доводят до 8 моль/л и 40 %-ным ТБФ в о-ксилоле при В:О = 1:0,6 экстрагируют скандий. В итоге получают продукт, содержащий 44,1 % Sc_2O_3 с выходом 85,7 %.

Изучено отделение скандия от железа экстракцией из солянокислых растворов 50- и 70 %-ными растворами ТБФ в керосине при Sc:Fe от

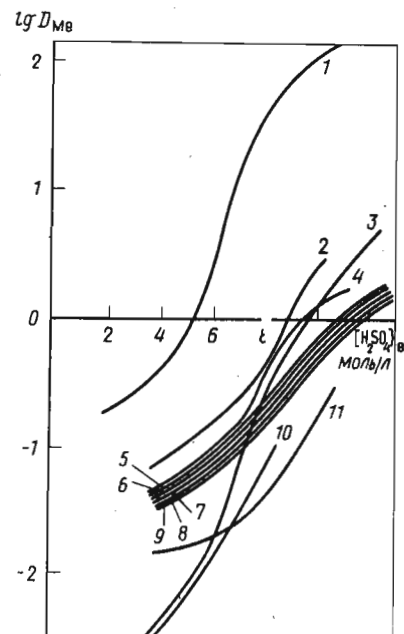


Рис. 26. Зависимость коэффициентов распределения скандия и сопутствующих элементов от концентрации серной кислоты в равновесной водной фазе при экстракции 100 %-ным ТБФ (в скобках — концентрации элементов в равновесной водной фазе, моль/л): 1 — Sc ($7,25 \cdot 10^{-3}$); 2 — Zr (0,0244); 3 — Ti (0,0238); 4 — Yb ($5,08 \cdot 10^{-3}$); 5 — Er ($5,23 \cdot 10^{-3}$); 6 — Dy ($5,36 \cdot 10^{-3}$); 7 — Y ($8,86 \cdot 10^{-3}$); 8 — Eu ($5,68 \cdot 10^{-3}$); 9 — Nd ($5,95 \cdot 10^{-3}$); 10 — Fe (0,0125); 11 — Al (0,0392)

¹ Peppard D. E., Nachtman F. S. — Пат. США № 2824783, 1958, кл. 23 — 14.5.

1 : 10 до 1 : 200 [267]. Оптимальное соотношение объемов фаз процесса $V_o : V_v = 1 : 3$. Дальнейшее увеличение объема водной фазы нежелательно, так как это ведет к понижению степени извлечения скандия и образованию эмульсии. Значение $\beta_{Sc/Fe}$ с ростом кислотности возрастает, и при 8 моль/л $\beta_{Sc/Fe} \approx 2$. Степень очистки скандия от железа при проведении экстракции из HCl 8 моль/л 50 %-ным ТБФ с последующей реэкстракцией HCl 4 моль/л составила 80 % (5,5 % на стадии экстракции и 74,5 % на стадии реэкстракции). Авторы работы [267] экстракцию ТБФ предлагают использовать для первичного концентрирования скандия, а дальнейшую его очистку проводить экстракционной хроматографией с использованием силикагеля "КСК", обработанного ТБФ.

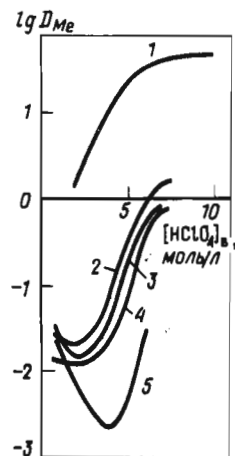


Рис. 27. Зависимость коэффициентов распределения скандия и сопутствующих элементов D от концентрации хлорной кислоты в равновесной водной фазе при экстракции 100 %-ным ТБФ:
1 — $X_{Sc} = 0,0111$ моль/л; 2, 3 и 4 — $X_{Ln} = 0,030$ моль/л; 2 — La; 3 — Y; 4 — Yb; 5 — $X_{Zr} = 0,080$ моль/л

Экстракция ТБФ из растворов смесей кислот HCl и HNO_3 применяется для отделения скандия от железа и титана [268]. Известно также о разделении скандия и кальция экстракцией ТБФ. Наилучшее разделение этих металлов в случае их индикаторных количеств происходит при $X_{HCl} = 7-9$ моль/л ($\beta_{Sc/Ca} = 200$). С ростом концентрации металлов в водной фазе в связи со снижением D_{Sc} и ростом D_{Ca} $\beta_{Sc/Ca}$ уменьшается. Оптимальная кислотность водной фазы для отделения скандия от кальция при наличии кальция 2,5 моль/л и индикаторных количеств скандия — HCl 4–6 моль/л; при этом $D_{Sc} > 20$. Промывку органической фазы для удаления следов кальция следует вести HCl 9 моль/л (Левин В. И. и др.).

Изучена [269] совместная экстракция макроколичеств скандия и кальция 100 %-ным ТБФ из растворов HNO_3 в диапазоне $X_{HNO_3} = 2 \div 7$ моль/л. Ранее изучено разделение скандия и кальция экстракцией ТБФ из азотнокислых растворов при $X_{HNO_3} \leq 2,45$ моль/л [270]. В присутствии кальция увеличивается переход скандия в органическую фазу. При возрастании X_{Ca} от 0,15 до 3 моль/л D_{Sc} возрастает примерно на порядок, достигая ~ 13 при значении $X_{Ca} = 3$ моль/л ($X_{HNO_3} = 4,5$ моль/л; $X_{Sc} = 7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) [269].

Величины D_{Sc} показывают, что кальций является эффективным вы-

саливателем. Присутствие в экстракционной системе скандия вследствие уменьшения концентрации свободного экстрагента подавляет экстракцию кальция. Таким образом, при совместном присутствии скандия и кальция экстракция скандия возрастает, в то время как экстракция кальция подавляется по сравнению с экстракцией индивидуальных соединений (см. рис. 21).

Максимум зависимости $\beta_{Sc/Ca}$ от X_{HNO_3} ($\beta_{Sc/Ca} = 1950$) при $X_{HNO_3} = 6,2$ моль/л и $X_{Ca} = 1,95$ моль/л объясняется особенностями экстракции кальция: D_{Ca} до HNO_3 5,5–6 моль/л убывает, затем начинает возрастать. В то же время D_{Sc} монотонно растет. Интересно, что подобный характер зависимости D_{Ca} от X_{HNO_3} известен и для микроконцентраций кальция (Ишимори).

Значения $\beta_{Sc/Ca}$ с увеличением X_{Ca} увеличиваются, что является следствием роста значений D_{Sc} и уменьшения (из-за уменьшения S) значений D_{Ca} . Следует отметить, что концентрация кальция в равновесной органической фазе при этом также уменьшается, и изотерма экстракции кальция из-за взаимного влияния экстрагирующихся соединений имеет довольно необычный вид.

Полученные результаты позволяют установить область концентраций кальция и HNO_3 , оптимальную для разделения скандия и кальция: HNO_3 6 моль/л и кальция выше 1 моль/л [269].

Известно использование для отделения скандия от тория и циркония амидов алкилфосфорных кислот. Наличие аминной группы делает эти экстрагенты более селективными по отношению к скандию по сравнению с триалкилфосфатами. Экстракция 0,02 моль/л раствором ДАГФ в бензоле из HCl 9 моль/л позволяет из смеси циркония, тория и скандия выделить цирконий, а экстракцией ДАГФ 0,05 моль/л из HNO_3 4–7 моль/л выделяют торий; скандий полностью остается в водной фазе [234].

Экстракция скандия органическими кислотами

Экстракция фосфорорганическими кислотами. Экстракция скандия растворами АФК в разбавителях возможна из любых сред, за исключением плавиково-кислых. При этом извлечение скандия из растворов с низкой его концентрацией в органическую фазу близко к 100 % и мало зависит от концентрации минеральной кислоты в водной фазе и концентрации экстрагента в разбавителе [212]. Как и другие элементы, скандий экстрагируется АФК по катионообменному механизму. Однако наряду с этим за счет взаимодействия атома скандия с группой $P=O$ АФК возможна дополнительная сольватация молекулами АФК. Зависимость D_{Sc} от концентрации $HClO_4$ [271], HCl [272], H_2SO_4 и HNO_3 [272, 273] при экстракции ДЭГФК имеет минимумы соответственно при 5,5; 5; 4,5 и 9 моль/л, что связано с изменением механизма экстракции скандия ДЭГФК, причем при низкой кислотности водной фазы

доминирует катионообменный механизм, а при высокой кислотности — сольватный. Согласно данным работ [273, 274], до концентрации HCl 2 моль/л скандий экстрагируется по катионообменному механизму. Из зависимостей D_{Sc} от X_{HCl} и X_{Cl^-} и из ИК-спектроскопических данных найдено, что при HCl 5 моль/л скандий экстрагируется по катионообменному и сольватному механизму в равной мере, при HCl 10 моль/л и выше механизм экстракции скандия — исключительно сольватный. Вода, определяемая по методу Фишера и из ИК-спектров, в экстрактах отсутствует [273].

Диалкилфосфорные кислоты извлекают скандий в составе соединений ScA_3 [272, 273, 275] и $\text{Sc}(\text{HA}_2)_3$ [271, 276–278]. На основании анализа зависимостей D_{Sc} от X_{H^+} и Y_{HA} показано [279], что из растворов $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ и $\text{HNO}_3 + \text{LiNO}_3$ растворами ди-н-бутилфосфорной кислоты в бензоле, Д2ЭГФК и ди-н-октилфосфорной кислоты в н-октане скандий экстрагируется в составе $\text{ScA}_3(\text{HA})_3$. При $X_{\text{HClO}_4} > 5$ моль/л ионообменный механизм заменяется на сольватный и состав комплекса $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot (\text{HA})_3$. Согласно Смирнову В.Ф. и др. скандий с Д2ЭГФК может образовывать соединения двух типов: $\text{Sc}(\text{HA}_2)_3$, если более 50 % Д2ЭГФК находится в виде свободного экстрагента, и ScA_3 — в условиях, близких и насыщению.

Смесь пиро- и орто-эфиров экстрагирует кислые и средние соли эмпирического состава $\text{Sc}[\text{H}(\text{R}_2\text{PO}_4)_2]_3$, $\text{Sc}(\text{HRPO}_4)_3$ и $\text{Sc}(\text{R}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3$, где R — алкильный радикал (Наванович М.Л. и др.).

При экстракции Д2ЭГФК присутствие небольших количеств ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ или PO_4^{3-} заметно снижает D_{Sc} , причем эффект в случае оксалат-ионов больше [272]. В присутствии в системе фосфат-иона снижается и скорость экстракции. Равновесие в этом случае устанавливается за несколько часов, в то время как без PO_4^{3-} время достижения равновесия — несколько минут. Константа скорости экстракции скандия по катионообменному механизму составила 0,0293 см/мин, по сольватному — 0,0415 см/мин. Достижение равновесия в системе при прочих равных условиях зависит прежде всего от концентрации скандия в исходном растворе и от концентрации экстрагента [280].

При значительных концентрациях скандия, а также в присутствии в экстракционной системе других металлов в определенных условиях появляется третья (органическая) фаза вследствие насыщения системы алкилфосфатами MA_n , прежде всего ZlA_4 [272]. Добавка к Д2ЭГФК ТОФО или ЭБОФО позволяет получить в органической фазе более высокую концентрацию скандия или другого металла без образования третьей фазы.

Изменение энергии Гиббса экстракции скандия Д2ЭГФК для катионообменного и сольватного механизмов (экстракция из HCl 0,5 моль/л и 8,0 моль/л) при 20°C составляет —33,1 и —31,2 кДж/моль, что является величинами одного порядка [281]. Однако при экстракции по кати-

онообменному механизму изменение энтальпии процесса положительно, и величина ΔG определяется в основном энтропийным членом, зависящим в свою очередь от процессов гидратации — дегидратации обмениваемых ионов. В случае экстракции по сольватному механизму в экстрагирующемся комплексе возникает донорно-акцепторная связь скандия с кислородом фосфорильной группы Д2ЭГФК, изменение энтальпии процесса отрицательно, и ΔG экстракции определяется энтальпийным членом [281]. При экстракции скандия Д2ЭГФК из HClO_4 1,045 моль/л изменение энергии Гиббса составляет —46,1 кДж/моль и определяется также энтальпийным членом [278].

Изучение степени ассоциации Д2ЭГФК в керосине показало, что при концентрации 0,5 ÷ 3 моль/л кислота находится в димерном состоянии. С уменьшением концентрации степень ассоциации падает, но до $8 \cdot 10^{-2}$ моль/л димерная форма преобладает. При концентрации $\leq 6 \times 10^{-3}$ моль/л Д2ЭГФК существует в виде мономера [281].

Выявлено влияние строения АФК на ее экстракционную способность по отношению к скандию. С увеличением длины углеводородной цепочки алкильного заместителя D_{Sc} увеличивается, с ее разветвлением D_{Sc} уменьшается [279]. Повышения D_{Sc} при экстракции из смеси $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$, как в случае ТБФ, обнаружено не было [279].

Резэкстракция скандия из АФК крайне затруднительна и возможна лишь при использовании растворов щелочей, плавиковой кислоты или ее солей [153], причем резэкстракция скандия щелочью происходит неполно (Смирнов В.Ф. и др.). Наиболее эффективно происходит резэкстракция скандия твердым NaF (Фаворская Л.В. и др.). При этом удается получить фильтрующиеся кристаллические осадки, потери скандия по сравнению с резэкстракцией щелочью или плавиковой кислотой уменьшаются [282]. Оптимальное количество NaF — 6 ÷ 7-кратный избыток от теоретически необходимого на образование Na_3ScF_6 , температура 50°C [283]. При таких условиях из органической фазы в резэкстракт извлекается 98–99 % скандия. В работе [284] с использованием планирования эксперимента определены оптимальные условия резэкстракции скандия из Д2ЭГФК в присутствии титана.

Ряд работ посвящен экстракции скандия н-гексил-, н-децил-, и н-октилэфирами фенилфосфоновой кислоты (HA) [285, 286]. Из 2 моль/л растворов HCl , HClO_4 , HNO_3 и H_2SO_4 скандий экстрагируется в виде $\text{ScX}_3 \cdot (\text{HA})$. Из сильноокислых растворов экстрагируются $\text{ScX}_3 \cdot (\text{HA})_n$ ($\text{X} = \text{ClO}_4$ или Cl) или $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{HA})_n$. Приведенный авторами работы [285] вид последнего комплекса маловероятен, так как для скандия в среде концентрированной H_2SO_4 характерны анионные комплексы. Зависимости D_{Sc} от активности кислоты имеют минимумы при HCl 8–9 моль/л, HClO_4 5 ÷ 6 моль/л, H_2SO_4 8 моль/л (аналитическая концентрация).

В случае HNO_3 минимума не удалось обнаружить даже при 11 моль/л.

Из зависимости $\lg D_{Sc}$ от логарифма концентрации мономера HA в органической фазе было найдено, что из 2 моль/л раствора H_2SO_4 скандий экстрагируется в виде ScA_3 (HA_2). Длина алкильного заместителя сильно влияет на растворимость и димеризацию экстрагента в органической фазе. С увеличением его длины растворимость в бензоле возрастает, димеризация и кислотные свойства группы OH ухудшаются [286].

При экстракции скандия 0,2 моль/л раствором ДБТФК в CCl_4 из 0,01 моль/л раствора HNO_3 значения D_{Sc} превышают 10^2 .

Для экстракции скандия эффективными оказались не только чистые АФК [287], но и их промышленные смеси, получаемые на основе продуктов переработки нефти (экстрагент ЭИР-2, например, получают при взаимодействии технической смеси спиртов с P_2O_5) (Навтано-вич М.Л. и др.). Исходный продукт для синтеза экстрагента содержал обычно 50–60 % спиртов, в том числе около 85 % спиртов изостроения. Основная часть спиртов (85 %) включала в себя спирты $C_5 \div C_{22}$. Образующаяся в ряде случаев в процессе экстракции эмульсию разрушали добавкой бутилового или изоамилового спирта в количестве 1–0,5 % (объемн.). Оптимальными признаны следующие параметры экстракции: $B:O = (5 \div 10):1$; концентрация экстрагента 5–10 % АФК в керосине. При использовании в качестве исходного продукта для синтеза бутилового спирта степень извлечения скандия составила 97,6 %, октилового спирта ~100 %, промышленной смеси $C_5 - C_{22} \approx 100$ % (Черняк А.С. и др.).

Экстракция карбоновыми кислотами. По химизму экстракция скандия растворами карбоновых кислот, как и АФК, относится к катионному обмену. В то же время известны примеры экстракции скандия в виде солей карбоновых кислот в органические растворители, которые обладают лучшей растворяющей способностью (по отношению к этим солям), чем соответствующий водный раствор. Так, было найдено, что спирты и сложные эфиры экстрагируют бензоат и салицилат скандия [288].

Сведения о механизме экстракции скандия карбоновыми кислотами очень ограничены. Масляная кислота (раствор в изобутаноле) экстрагирует скандий с $\lg K_{Sc} = -8,53 \pm 0,33$. Методом разбавления найдено, что состав экстрагируемого комплекса отвечает формуле ScA_3 , если HA — кислота [289]. Степень полимеризации экстрагирующегося комплекса в случае экстракции скандия каприновой кислотой равна 6 в диапазоне концентраций кислоты в бензоле 0,1–1,0 моль/л [290]. Вода не входит в состав образующегося в органической фазе комплекса и последний имеет вид $(ScA_3)_6$.

Изучено экстракционное концентрирование скандия расплавами высших карбоновых кислот. Количественное извлечение скандия в расплав реагента наблюдается в диапазоне $X_{Sc} = 10^{-2} \div 10^{-6}$ моль/л при $70 \div 90^\circ C$ и pH водной фазы $> 2,5$. За одну ступень возможно 100-кратное концентрирование скандия. Установлено, что экстрагируемый комплекс ScA_3 не содержит координированных молекул карбоновых кислот [291].

Весьма близко с процессом экстракции стоит флотация.

Изучено [292] флотационное концентрирование скандия из промышленных сточных вод с использованием калиевых солей октановой, декановой и лауриновой кислот показало, что при $pH = 4,0$ извлечение скандия достигает 95,6–98,0 %.

Была изучена экстракция комплексов скандия с СК, БК, ФУК и ДФУК в хлороформе. Используя данные метода разбавления, авторы работы [293] предположили, что экстракция протекает по уравнению $Sc(OH)^{2+} + 2HA \rightleftharpoons [ScA_2(OH)]_0 + 2H^+$, что вполне обоснованно, если учесть состояние скандия в исследуемом диапазоне pH . Най-то, что скандий координирует СК через атом кислорода карбоксильной и фенольной групп [293].

Используя индикаторные количества скандия, Моррис [294] методом экстракции установил, что ДННСК в n -гептане, находясь в равновесии с $0,5 \div 1,0$ моль/л растворами $HClO_4$, существует в виде агрегата, содержащего 7 молекул кислоты. С учетом этого сделан вывод, что скандий экстрагируется ДННСК в составе $Sc(H_4A_7)$ [183, 184]. Однако, согласно данным работы [278], число молекул ДННСК в агрегате 15 и экстрагирующийся комплекс имеет вид $Sc(H_{12}A_{15})$. С увеличением диэлектрической проницаемости разбавителя D_{Sc} снижается, что вызвано влиянием полярности разбавителя на константу образования ионной пары между Sc^{3+} и анионом ДННСК. За изменение энергии Гиббса экстракции скандия ДННСК, которое составляет $-16,7$ кДж/моль, ответственным образом энтропийный фактор [278].

Экстракция скандия 3,5-динитробензойной кислотой [183] и ДННСК [184] использована для определения констант устойчивости комплексов скандия в водной фазе с неорганическими лигандами.

Отделение скандия от сопутствующих элементов экстракцией органическими кислотами. Примеси, сопутствующие скандию, можно разделить на две группы. Одни экстрагируются АФК так же хорошо, как и скандий (Zr, Ti, Th), экстракция других сильно зависит от условий ее проведения.

Экстракцией 1 %-ной ДЭГФК в бензоле можно отделить скандий от кальция [277]. При этом $E_{Sc} = 99,5 \div 90,8$ %, а $E_{Ca} = 0,07$ %. В работе [295] описано разделение индикаторных количеств радиоактивных изотопов на фильтровальной бумаге, насыщенной ДЭГФК, из сред различных кислот. Из среды $HClO_4$ 6,0 моль/л, содержащей Sc и Co (II), можно выделить за две ступени скандий с извлечением 53 % и чистотой > 99 %. Из раствора H_2SO_4 6 моль/л, содержащего Sc и Eu, за одну ступень выделяется скандий с извлечением 77 % и чистотой 99 % [295]. Для отделения скандия от РЗЭ экстракцией ДЭГФК (Смирнов В.Ф. и др.) предлагают использовать замедление скорости экстракции скандия из нитратных сред при введении фосфат-иона.

На экстракцию $2,25 \cdot 10^{-4}$ г/л Sc раствором ДЭГФК $2,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л в керосине из среды $HClO_4$ с $\mu = 2$ не влияют Fe (II), La, Y, UO_2^{2+} в количествах 1–3 г/л. При этом $D_{Sc} = 49,8$ [271]. При увеличении концентрации тория от 0,1 до 0,5 г/л D_{Sc} снижается от 31,4 до 16,2; цирконий

подавляет экстракцию скандия в еще большей степени: при возрастании C_{Zr} от $2 \cdot 10^{-3}$ до 0,5 г/л D_{Sc} снижается от 40 до 2,1. При $C_{Sn} = 1,0$ г/л $D_{Sc} = 8,7$. Значения $\beta_{Sc/M}$ при экстракции из раствора $HClO_4$ 1,0 моль/л следующие: $> 5 \cdot 10^5$ Fe(II); $5 \cdot 10^4$ Fe(III); $> 5 \cdot 10^5$ La; $5 \cdot 10^4$ Y; $5 \cdot 10^3$ U(VI); 1245 Th; 710 Sn(IV); 3,1 Zr.

Извлечение скандия ДЭГФК опробовано на следующих растворах. Раствор № 1 содержал сульфаты, г/л: Fe 5; Y 3; Mg 28; Mn 5; Al 6; Th 2; U 1; Sc 0,001 и H_2SO_4 49. При возрастании U_{HA} от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ D_{Sc} изменялся от 5,56 до 300. Раствор № 2 содержал, кроме вышеперечисленных соединений, $ZrOSO_4$ 0,6 г/л, что привело к подавлению экстракции скандия примерно на порядок: D_{Sc} изменялся от 0,52 до 47,2. Из раствора № 3 извлечение скандия проводили после кислотного вскрытия монацита в присутствии дополнительных 0,02 г/л скандия; раствор № 3 содержал, г/л: $Ln_2(SO_4)_3$ 63; $Th(SO_4)_2$ 8; H_3PO_4 24; H_2SO_4 130. При изменении U_{HA} от 0,02 до 0,1 моль/л D_{Sc} изменялся от 12,7 до 82,1. Раствор № 4 получили после вскрытия апатита. Он содержал, г/л: $Ca(NO_3)_2$ 635; $NaSiF_6$ 15; $Ln_2(SO_4)_3$ 5; H_3PO_4 220; HNO_3 30. При изменении U_{HA} от 0,05 до 0,1 D_{Sc} изменялся от 0,01 до 1,76 [271].

Экстракцией 0,2 моль/л раствором ДБТФК в CCl_4 из раствора HNO_3 0,01 моль/л скандий можно отделить от щелочных, щелочно-земельных металлов, PЗЭ, Cr, W, Mo, Co, Ni и As [296].

При экстракции н-масляной кислотой из водного раствора с $pH = 1,6$, насыщенного NH_4NO_3 , и концентрациями металлов $10^{-2} - 10^{-3}$ моль/л наблюдаются следующие значения D : 0,003 PЗЭ; 0,17 Sc; 1,3 Th; 7,3 U. Экстракцией из этого раствора можно отделить скандий от урана и в меньшей степени — от тория. От PЗЭ целесообразно проводить отделение при $pH = 2,35$, когда $D_{Sc} = 32$, $D_{PЗЭ} = 0,027$. При экстракции скандия и тория из растворов с $pH = 1,5 \div 3,5$ наблюдается сильное помутнение органической фазы вплоть до образования на границе раздела фаз осадка маслянокислых солей. При повышении pH или введении хлороформа (в случае скандия) осадок исчезает (Галкина Л.Л.).

Изучена возможность флотационного разделения скандия и лантана при использовании в качестве собирателей 0,3 — 1,5 %-ных водных растворов каприната, ундеканата, лаурата и тридеканата калия. Исходные растворы содержали по 0,1 г/л Sc и La и имели $pH = 2,5 \div 5,0$. Растворы собирателей подщелачивали до $pH = 11,6$ и вводили в исходный раствор. Взаимодействие собирателей с ионами скандия и лантана сопровождалось образованием устойчивых коллоидных растворов соответствующих труднорастворимых мыл. Флотационную обработку проводили воздухом в течение 30 мин. Пленки соответствующих солей удаляли с поверхности механически. Флотируется преимущественно скандий, растворимость мыл которого меньше растворимости мыл лантана. С помощью ундеканата калия в пленку может быть переведено до 95,8 % Sc и 1,3 % La. Разделение скандия и лантана эффективно при $pH = 3,5 \div 4,5$ и $20^\circ C$.

Повышение температуры оказывает неблагоприятное воздействие на процесс разделения. Продолжительность перемешивания растворов после добавления собирателя и скорость его введения в раствор не оказывают заметного влияния на эффективность процесса. Объем раствора, переходящего в пленку в процессе флотации не превышает 0,1 — 0,5 % первоначального [297].

Экстракция скандия органическими основаниями

Из солянокислых и азотнокислых растворов скандий экстрагируется аминами весьма слабо, причем экстрагируемость его возрастает в ряду: первичные амины < вторичные амины < третичные амины < четвертичные алкиламмониевые основания [298]. Для первичного (Праймен ИМТ) и вторичного Амберлит LA-1) аминов при экстракции из солянокислых сред $D_{Sc} \approx 10^{-3}$. Из растворов, содержащих смесь соляной кислоты и хлористого лития, экстракция протекает несколько лучше. Несмотря на незначительную экстрагируемость скандия из солянокислых растворов, она все же выше, чем PЗЭ (Мюллер). При экстракции скандия 50 %-ным раствором ТАБАХ из раствора с $C_{Sc} = 20$ г/л Sc_2O_3 и $C_{Li} = 5$ моль/л значения D_{Sc} убывают от 0,02 при $C_{HCl} = 0,1$ моль/л до 0,009 при $C_{HCl} = 1,0$ моль/л [212]. Первичный амин Праймен ИМТ из среды $LiNO_3$ 0,2 моль/л HNO_3 , содержащей 0,01 моль/л скандия, экстрагирует скандий с $D_{Sc} < 7 \cdot 10^{-4}$. Коэффициенты распределения скандия при экстракции амберлитом LA-1 из этой же среды — около $10^{-2} - 10^{-3}$. Значения D_{Sc} при экстракции третичным амином Адоген-364 составляют 10^{-2} , а в случае четвертичного амина Адоген-464 10^{-1} . С возрастанием концентрации ионов NO_3^- D_{Sc} несколько повышается. Концентрация аминов составляла 0,1 моль/л в диэтилбензоле. В случае Адогена-464 для предотвращения выделения третьей фазы при высокой концентрации ионов NO_3^- добавляли 3 % (объемн.) тридеканол [298]. В сульфатных, фторидных и карбонатных средах скандий образует анионные комплексы, вследствие чего амины заметно извлекают скандий, причем экстрагируемость скандия возрастает в ряду: третичные < вторичные < первичные амины [299, 300]. Третичные и вторичные амины практически не экстрагируют скандий из плавиково-кислых растворов, в то время как степень экстракции первичным амином (н-додециламин) высока.

Оптимальные значения pH при экстракции скандия нитратом н-дециламина из карбонатных растворов $6,5 \div 8,2$. При $[CO_3^{2-}] = 9 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $pH_{равн.} = 7$ степень экстракции скандия составляет 94 % [299]. В работе [301] изучена экстракция 64 элементов, в том числе и скандия, из роданидных растворов хлоридом н-октадецилбензилдиметиламмония. Отмечается, что скандий относится к группе заметно экстрагирующихся элементов: степень его экстракции лежит в диапазоне от 10 до 100 %.

При изучении экстракции скандия из водных сульфатных растворов раствором сульфата бис-(3, 5, 5-триметилгексил)аммония в хлороформе из органической фазы выделен комплекс состава $[(C_9H_{19})_2NH_2]_4 \times X Sc(OH)(SO_4)_3$ [302]. Состав идентифицирован химическим анализом и осмометрическим определением молекулярной массы.

Авторами работы [303] изучена гидратация комплексов некоторых металлов, в том числе и скандия, с МТОАК. Скандий переходит в органическую фазу в виде $(МТОА)_5[Sc(CO_3)_4]$. При $Y_{Sc} = 4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $a_w = 1$ (a_w — активность воды) степень гидратации h комплекса составила 28,8. Насыщение МТОАК скандием приводит к вытеснению воды из органической фазы. Полученные результаты показывают, что при описании равновесия в изученной системе необходимо учитывать гидратацию не только экстрагента, но и экстрагируемого комплекса.

Исследование комплексобразования хлорида скандия с некоторыми аминами показало, что наибольший тепловой эффект характерен для взаимодействия $ScCl_3$ с алифатическими аминами (sp^3 -гибридизация атома азота): образование одной донорно-акцепторной связи сопровождается выделением более 84 кДж/моль [199]. Несколько меньшая энергия характерна для образования координационной связи с гетероциклическими аминами, содержащими sp^2 -гибридизованный азот (75–84 кДж/моль на одну донорно-акцепторную связь). Это согласуется с известным положением о большей донорной активности атомов азота. Установлены составы комплексов скандия с аминами: изоамиламин, изобутиламин и пиридин образуют комплексы $ScAm_n$, где $n = 3$; в случае бензиламина, анилина, 4-метилпиридина и хинолина $n = 2$. С кислотосодержащими лигандами хлорид скандия образует менее прочные комплексы, чем с аминами. На основании данных ИК-спектроскопии авторы работы [199] пришли к выводу, что $ScCl_3$ является относительно слабой кислотой Льюиса.

В результате изучения экстракции роданида скандия гетероциклическими основаниями установлено, что с бидентатными аминами скандий образует хелаты, с монодентатными — ионные ассоциаты, где скандий находится в анионной части. С фенантролином, в частности, скандий образует при экстракции комплекс $[Sc(OH)(Phen)_2 NCS]NCS$. В качестве растворителей использовали хлороформ и дихлорэтан. Бензол, тетрахлорметан и предельные углеводороды практически не экстрагируют амин-роданидные комплексы скандия. При экстракции раствором 0,136 моль/л фенантролина в хлороформе из водного раствора с $pH = 4,2 \div 5,5$, содержащего 3,65 моль/л NCS^- и $7 \cdot 10^{-5}$ моль/л скандия, E_{Sc} составляет 94 %. Экстракция скандия раствором хинолина 0,75 моль/л из среды с диапазонами $pH = 0,5 \div 1,1$ и $4,3 \div 4,8$ протекает с $E_{Sc} = 97$ %. Пиридин из растворов с $pH = 5,6 \div 5,5$ экстрагирует скандий с $E_{Sc} = 8$ %. При увеличении концентрации экстрагента до 1,2 моль/л E_{Sc} достигает

50 %. Резэкстракция проходит количественно растворами HCl 0,1 моль/л или HNO_3 концентрации 0,1 моль/л*.

Для отделения скандия от сопутствующих элементов был использован [304] вторичный амин Амберлит LA-2. Экстракцию проводили 10 %-ным раствором амина в ксилоле. Из среды, содержащей H_2SO_4 0,1 моль/л и $(NH_4)_2SO_4$ 0,01 моль/л, Sc, Th, U (VI) и Zr и экстрагируются амином количественно; не экстрагируются Al, Cd, Co, Cu, Ga, Mg, Mn (II), Ni, PЗЭ, Y; отделение от In, Fe (III) и V (IV) происходит неполно. Резэкстракцию скандия проводили раствором H_2SO_4 1 моль/л. При этом также резэкстрагировался торий, а уран и цирконий оставались в органической фазе. Эти металлы резэкстрагировали HCl 5 моль/л и 10 %-ным раствором Na_2CO_3 . Торий ведет себя подобно скандию и является наиболее трудноотделимым металлом. В изученных условиях наибольшее разделение происходит при 0,5 моль/л H_2SO_4 . В этом случае $E_{Sc} = 4,4$ %, а $E_{Th} = 79,2$ %.

Автор работы [304] отделение скандия от PЗЭ, урана и циркония проводил обратно-фазовой экстракционной хроматографией. При этом использовали колонку с силикагелем, импрегнированным амберлитом LA-2 в SO_4^{2-} -форме. Исходная среда содержала H_2SO_4 0,025 моль/л и $(NH_4)_2SO_4$ 1,0 моль/л. После сорбции трехвалентные PЗЭ элюировали полуторным по объему (от исходного) раствором 0,025 моль/л H_2SO_4 + 1,0 моль/л $(NH_4)_2SO_4$. Скандий элюировали 2,5-кратным объемом такого же состава. Цирконий и уран (VI) элюировали полуторным объемом 1 моль/л раствора $HClO_4$. Среднее извлечение скандия составило 98,7–100 %.

Экстракция аминами имеет ряд недостатков. В частности, первичные амины и их растворы в разбавителях образуют устойчивые эмульсии с водными растворами, для устранения которых необходимо принимать специальные меры. Это затрудняет проведение непрерывной противоточной экстракции.

Экстракция внутрикомплексных соединений скандия

Предложено большое число экстракционных способов извлечения скандия в составе внутрикомплексных соединений [213, 305]: Все эти методы разработаны для аналитических целей. Значительная стоимость известных в настоящее время хелатообразующих реагентов делает их применение для технологических целей пока маловероятным, хотя высокая эффективность этого класса экстрагентов не вызывает сомнения в их перспективности.

Экстракция скандия β -дикетонами происходит в составе соединения

* Кирика А. Л. — Экстракция роданида скандия гетероциклическими основаниями. Автореф. канд. дисс. М.: 1970, 32 с.

ScA_3 , что установлено на примере НАА, НТТА и НГФАА [306]. В водной же фазе присутствуют комплексы ScA^{2+} , где A — АА и ТТА. Получены соединения скандия с НАА, НГФАА и НГФАА [109, 307]. Скандий образует хелаты двух типов — $\text{Sc}(\text{AA})_3$ и $M[\text{ScL}_4]$, где L — ТФАА и ГФАА. Соединения $M[\text{Sc}(\text{ГФАА})_4]$ термически устойчивы и возгоняются на воздухе и в вакууме без разложения при $140 \div 200^\circ\text{C}$. Строение β -дикетонатов скандия обсуждается также в работе [109], в которой приведены результаты изучения соэкстракции кальция с β -дикетонатами скандия. Причина соэкстракции кальция — образование ассоциата $\text{Ca}[\text{ScA}_4]_2$, где A — ТТА и ГФАА. При использовании в качестве экстрагента НАА кальций не соэкстрагируется, так как анионных комплексов [307], скандий с НАА не образует.

Из растворов с $\text{pH} = 2 \div 6,5$ скандий извлекается НБА и бензоилтрифторацетоном на 95 % [308]. Скандий экстрагируется количественно растворами НТТА в бензоле в интервале $\text{pH} = 2 \div 7$, а растворами в тетрахлоорметане — при $\text{pH} = 2,3 \div 6,5$. НТТА позволяет экстрагировать скандий из более кислой среды, чем другие рассмотренные β -дикетоны, при отсутствии гидролиза скандия (Золотов Ю. А. и др.). Экстракция скандия растворами НАА в бензоле происходит в более кислой среде, чем растворами в *n*-пентаноле: в первом случае при $\text{pH} = 2,5$ раствором НАА 0,4 моль/л извлекается 90–95 % скандия, во втором — 40 % (Фадеева В. И. и др.).

Оки и др. объяснили влияние природы растворителя на экстракцию β -дикетонатов скандия на основе теории регулярных растворов с привлечением величин параметров растворимости и молярных объемов. Введение перхлората, хлорида или нитрата натрия улучшает экстракцию скандия НАА, и в их присутствии pH его извлечения смещается в более кислую область. В частности, раствор НАА 0,1 моль/л в бензоле из раствора NaCl 0,1 моль/л полностью экстрагирует скандий при $\text{pH} = 5$, а из NaCl 2 моль/л — уже при $\text{pH} = 3$.

Скорость экстракции хелатов скандия с увеличением pH в большинстве случаев повышается. Например, увеличение pH от 5,1 до 6,0 приводит к значительному ускорению экстракции скандия растворами НДБМ в хлороформе [309]. Однако при относительно высоких pH , когда начинают сказываться гидролиз и полимеризация скандия, увеличение pH может привести к замедлению экстракции, что наблюдалось при экстракции скандия НТТА [213]. При возрастании концентрации НДБМ в хлороформе скорость экстракции скандия существенно возрастает [309]. Скорость экстракции скандия растворами НДБМ в хлороформе, бензоле и тетрахлоорметане увеличивается в ряду: $\text{CHCl}_3 > \text{C}_6\text{H}_6 > \text{CCl}_4$. Коэффициенты распределения НДБМ в этом же ряду уменьшаются, т.е. экстракция идет быстрее в случае применения разбавителей, хуже растворяющих реагент.

Важным классом экстрагентов является ацилпиразолоны, относящие-

ся к циклическим β -дикетонам. Они обладают существенными преимуществами по сравнению с β -дикетонами, в том числе и НТТА: доступностью, сравнительной легкостью синтеза, высокими экстракционными характеристиками [310].

При экстракции скандия НФМБП в органическую фазу переходит координационно-насыщенный негидратированный комплекс $\text{Sc}(\text{ФМБП})_3$ [311]. При этом в водной фазе образуется комплекс $\text{Sc}(\text{ФМБП})_n^{(3-n)+}$, где $n \leq 3$.

Константа экстракции скандия НФМБП больше, чем НТТА. Это свидетельствует о том, что при прочих равных условиях экстракция возможна из более кислой среды. Диапазон pH полной экстракции, т.е. когда $\lg D \geq 2$, при экстракции скандия раствором НФМБП 0,01 моль/л в изоамиловом спирте составляет 1,3–7,0. По значениям pH 50 %-ной экстракции (0,34) и $\lg D_{\text{max}}$ (3,4) изоамиловый спирт как разбавитель стоит на первом месте среди других исследованных разбавителей (хлороформ, этилацетат, циклогексанон, бензол). Хлорид лития подавляет экстракцию скандия, при этом наклон восходящей ветви экстракционной кривой уменьшается. Скандий экстрагируется количественно 1 %-ным раствором 1-фенил-3-метил-4-каприл-пиразолоном-5 при $\text{pH} = 1,8 \div 5,4$ (Мирза М).

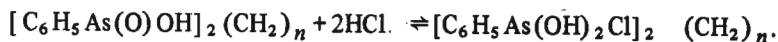
На примере экстракции скандия НФМБП из растворов NaCl , NaBr и NaNO_3 установлено, что влияние электролита-высаливателя определяется двумя факторами: параметрами Сеченова, характеризующими высаливание недиссоциированной молекулы, и комплексобразованием иона скандия с анионами солей-высаливателей. Это влияние выражается

уравнением: $\lg D_{\text{Sc}} = \sum_{i=1}^n K_i C_i + \lg D_A$, где D_A — составляющая коэффициента распределения скандия, обусловленная его комплексобразованием с анионами высаливателя; K — параметр Сеченова, C — концентрация i -того высаливателя; n — число электролитов-высаливателей. В результате выявленной связи между параметрами Сеченова и гидратацией солей-высаливателей [312] были даны следующие рекомендации по концентрированию скандия: наиболее целесообразно проводить концентрирование в системе с анионами, образующими внешнесферные комплексы (например, с перхлорат-ионами), и сильно гидратирующимся катионом (например, литием) [313]. В работах [314, 315] предложено более общее уравнение для расчета значений D_{Sc} при различных концентрациях солей и значениях pH водной фазы. Параметры уравнения установлены для β -дикетонатов НТТА, НФМБП, НДБМ, НАА, НБА и высаливателей: перхлоратов, хлоридов, бромидов и нитратов щелочных металлов.

В результате изучения экстракции скандия НОх установлено, что с

этим реагентом скандий образует соединения $\text{Sc}(\text{Ox})_3^*$ и $\text{Sc}(\text{Ox})_3\text{HOx}$ [316].

Для экстракционного извлечения скандия предложены также дифункциональные ароматические и алифатические мышьяковые кислоты: ПМДФМК — $[\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_n]_2$, где $n = 1, 4, 6, 8$ [317]; и ПМДОМК — $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_n]_2$, где $n = 6, 8, 12$ [318]. Так как ПМДФМК малорастворима в органических разбавителях, ее растворяли в водных растворах HCl :



Образовавшееся соединение реагировало со скандием, и хелат скандия экстрагировали хлороформом. В органическую фазу переходит комплекс $\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_2 \{ [\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{O})(\text{OH})\text{Cl}]_2 (\text{CH}_2)_n \}_2$. Реагент с $n = 2$ экстрагирует скандий в интервале $\text{pH} = 1 \div 2,5$ с $D_{\text{max}} = 1,3$ при $\text{pH} = 2,3$. В случае $n = 4$ pH экстракции $0,8 - 3$ с $D_{\text{max}} = 35$ при $\text{pH} = 2,7$, а при $n = 8$ соответствующий диапазон $\text{pH} = 0 \div 2,1$ с $D_{\text{max}} = 93$ при $\text{pH} = 1,8$ [317].

ПМДОМК в отличие от ПМДФМК хорошо растворяется в органических разбавителях, в частности, в использованном в работе октанол, и экстракцию проводят обычным путем. При экстракции реагентом с $n = 12$ образуется хелат с соотношением $R : \text{Sc} = 1 : 1$. В случае экстракции соединениями с $n = 6$ и 8 образуется смесь хелатов $1 : 1$ и $1 : 2$. ИК-спектроскопия соединений скандия с ПМДОМК свидетельствует, что, помимо ионной связи, с кислородом гидроксильной группы, образуется донорно-акцепторная связь скандия с кислородом $\text{As}=\text{O}$ -группы. Максимальное значение D при экстракции скандия реагентом с $n = 6$ составляет $14,6$ при $\text{pH}_{\text{равн}} = 5,1$. В случае $n = 8$ $D_{\text{max}} = 11$ при $\text{pH}_{\text{равн}} = 4,4$ и при $n = 12$ $D_{\text{max}} = 12,4$ при $\text{pH}_{\text{равн}} = 4,7$ [318].

Была исследована экстракция скандия растворами тетрациклина в бензиловом спирте [319]. Предварительные исследования показали, что бензиловый спирт не экстрагирует скандий из среды с $\mu = 0,9$ моль/л (NaCl). По pH_{50} изученные металлы располагаются в ряд $\text{La} > \text{Sc} > \text{U} > \text{Th}$. При $\text{pH} = 2,5$, $C_{\text{Sc}} = 10^{-5}$ моль/л и концентрации реагента в бензиловом спирте 10^{-2} моль/л E_{Sc} достигает 100 %.

Экстракция внутрикомплексных соединений скандия широко применяется для его отделения от сопутствующих элементов. Найдены оптимальные значения pH при отделении скандия от иттрия и лантаноидов экстракцией растворами β -дикетон в бензоле (Шигемацу и др.). При использовании НАА экстракцию следует проводить при $\text{pH} = 5 \div 8$, НДБМ — при $\text{pH} = 5$, НТТА — $\text{pH} = 1,5$. При этом E_{Sc} составляет 97–99 %.

Для разделения скандия и индия НТТА рекомендуется хлоридная система и высокая концентрация сильно гидратированного катиона-высаливателя, например, лития [313]. Макроколичества железа можно отделить от микроколичеств скандия при $\text{pH} = 6$, используя 8-оксихинолин. При этом $\beta_{\text{Fe/Sc}}$ составляет 10^3 [220].

НФМБП рекомендован для выделения радиоактивного изотопа скандия без носителя (Золотов Ю. А. и др.). Экстракцию НФМКП предложено использовать для радиохимического разделения пар $^{45}\text{Ca} - ^{46}\text{Sc}$ и $^{44}\text{Sc} - ^{46}\text{Ti}$ (Мирза М. и др.). Установлено, что 1-метил-3,5-ди-*n*-бутил-4-*n*-пропилпиразол избирательно извлекает торий [320]. При составе водной фазы 1 моль/л HNO_3 , 10 моль/л LiNO_3 и концентрации металлов от $2 \cdot 10^{-4}$ до 2 г/л раствор экстрагента 0,35 моль/л в бензоле извлекает торий с $\beta_{\text{Th/Sc}} > 10^7$.

Экстракция скандия смесями экстрагентов

При экстракции смесями экстрагентов в ряде случаев наблюдается синергетический эффект (увеличение D), связанный, как правило, с образованием смешанных комплексов. Это явление может быть использовано для улучшения экстракционного отделения скандия от примесей. Однако нет ни одной работы, в которой рассматривается влияние синергизма на показатели процесса экстракционного выделения скандия.

Синергетический эффект при экстракции часто связан с образованием смешанных хелато-сольватов. Например, при экстракции из азотнокислых растворов добавление ДББФ или ДООФ к раствору НТТА в керосине резко увеличивает экстрагируемость скандия за счет образования хелато-сольватов $\text{Sc}(\text{TTA})_3 \cdot \text{ДББФ}$ и $\text{Sc}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{ДООФ}$ (Маннинг и др.). Аналогичное явление наблюдается при экстракции скандия из солянокислых растворов смесями 8-оксихинолина и ТБФО или ДББФ в гексане. В этом случае образуются смешанные хелато-сольваты: $\text{ScCl}(\text{Ox})_2 \times \text{ТБФО}$ или $\text{ScCl}(\text{Ox})_2 \cdot 2\text{ДББФ}$. Добавление ТБФ синергетического эффекта не дает. В то же время при экстракции смесью ТБФ и НТТА (или МИБК и НТТА) наблюдается увеличение экстракции скандия (при введении 0,1 моль/л ТБФ или МИБК к 0,1 моль/л НТТА в $\text{CCl}_4 D_{\text{Sc}}$ повышается в ≈ 100 раз).

Хелато-сольватам приписывают формулы $\text{Sc}(\text{TTA})_3 \cdot \text{ТБФ}$ и $\text{Sc}(\text{TTA})_3 \times \text{МИБК}$ (Секине Т. и др.), а также $\text{Sc}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{ТБФ}$ [205]. При исследовании влияния добавок ТБФ и ТОФО на экстракцию $\text{Sc}(\text{AA})_3$ из растворов HClO_4 было отмечено, что и в этом случае ТБФ не дает синергетического эффекта, в то время как добавление ТОФО увеличивает D_{Sc} в 10 и даже более раз. Установлено, что в органической фазе существовать сольваты $\text{Sc}(\text{AA})(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{ТОФО}$ и $\text{Sc}(\text{AA})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{ТОФО}$ (Шахова Н. В. и др.).

Изучены некоторые случаи соэкстракции калция при извлечении

* Красикова В. М. Исследование экстракции оксихинолината скандия и 8-оксихинолина спектрофотометрическим методом. Автореф. канд. дисс. М.: 1964.

β -дикетонатов скандия (НАА и НТТА) в присутствии донорно-активных добавок: ТБФ и ТОФО. Однако причины соэкстракции не исследованы и не объяснены. Исключение составляет система Ca—Sc—НАА—ТОФО, в которой соэкстракция кальция не наблюдается [321].

Экстракция скандия смесями β -дикетон-тетраэтилдиамид-гептилфосфат характеризуется значительным синергизмом [322, 323]. В амидах алкилфосфорных кислот группа P=O обладает большей донорной способностью и основностью по сравнению с нейтральными фосфорорганическими соединениями, что приводит к усилению синергетического эффекта при экстракции смесями с хелатообразующими реагентами. Используя β -дикетоны: НБА, НТТА и НФМБП, методом сдвига равновесий авторы работы [322] установили, что из растворов HNO_3 , HClO_4 и HCl экстрагируется соединение $\text{ScA}_n\text{X}_{3-n} \cdot m\text{ДАГФ} (p-m)\text{H}_2\text{O}$, где $\text{X} = \text{NO}_3^-$, ClO_4^- или Cl^- . Значения коэффициентов приведены в табл. 21.

Экстракция скандия из растворов HNO_3 связана с меньшим значением n в формуле комплекса по сравнению с экстракцией из растворов других кислот. Это находит свое объяснение в том, что константа комплексообразования скандия с ионом NO_3^- выше, чем с ионами Cl^- и ClO_4^- . При экстракции из растворов кислот концентрацией, больше 4–5 моль/л значения D_{Sc} возрастают в рядах $\text{HBA} < \text{HTTA} < \text{HFMBP}$ и $\text{HNO}_3 < \text{HCl} < \text{HClO}_4$ [322]. В этом случае отношение компонентов в экстрагирующемся комплексе одинаково для всех кислот: $\text{Sc}:\text{HA}:\text{ДАГФ} = 1:1:2$.

Устойчивость смешанных хелато-сольватов скандия с НФМБП и донорно-активными лигандами растет в следующем порядке: хинолин $<$ ТБФ $<$ ТОФО [311]. В этом же ряду увеличивается основность указанных соединений. В органическую фазу из среды с $\mu = 1,0$, создаваемой (Na, H) ClO_4 , переходит комплекс $\text{Sc}(\text{ФМБП})_3 \cdot \text{S}_2$, что не соответствует данным работы [322].

В результате изучения [324] влияния стерического эффекта, концевой группы на образование комплекса с ТОФО 2-, 3- и 4-метилзамещенных бензоилпиразолонов скандия выяснено, что введение метильной группы приводит к снижению устойчивости комплекса. В случае ортопроизводного пиразолона одна молекула ТОФО связывается с одной

Таблица 21. Значения коэффициентов в формуле экстрагирующегося соединения скандия смесями β -дикетон + ДАГФ

Состав водной фазы	β -дикетон	n	m
HClO_4	НБА	3	2
HClO_4 ; HCl	НТТА; НФМБП	3	1
HNO_3	НБА; НТТА	1	2
HNO_3	НФМБП	1	1

молекулой хелата скандия. Другие бензоилпиразолоны образуют соединения $\text{ScA}_3 \cdot 2\text{ТОФО}$.

Из растворов HClO_4 смешанный комплекс экстрагируется НФМБП в интервале кислотности 2–5 моль/л, из растворов HCl — при $X_{\text{HCl}} > 4$ моль/л [323]. При экстракции из растворов азотной кислоты добавки к экстрагенту ДАГФ приводят к смещению pH_{50} в более кислую область по сравнению с pH_{50} экстракции только НФМБП. В сильно-кислых растворах синергизм отсутствует. При экстракции из растворов HNO_3 растворители, служащие для разбавления экстрагента, располагаются по значениям D_{Sc} в ряд: циклогексан $>$ н-гексан $>$ бензол $>$ дихлорэтан $>$ тетрахлорметан $\approx$ хлороформ. Из сильно-кислых растворов HCl скандий лучше экстрагируется бензолом.

При изучении экстракции комплексов скандия с СК, БК, ФУК и ДФУК в присутствии донорно-активной добавки ДАГФ в хлороформ [293] показано, что введение ДАГФ в экстракционную систему, содержащую ароматические карбоновые кислоты и скандий, увеличивает значения D_{Sc} и сдвигает кривые зависимости D_{Sc} от pH в более кислую область. Скандий экстрагируется в интервале $\text{pH} = 3,5 \div 5,8$ с максимальными значениями $D_{\text{СК}} = 0,2$; $D_{\text{ФУК}} = 1,6$; $D_{\text{ДФУК}} = 2,7$; $D_{\text{БК}} = 5,0$. Методом сдвига равновесия установлены стехиометрические соотношения компонентов в экстрагирующемся соединении: $\text{Sc}:\text{HA}:\text{ДАГФ} = 1:2:2$ для БК, ФУК и ДФУК и $1:3:2$ — для СК.

При экстракции скандия смесью НОФФК ($5 \cdot 10^{-4} \div 10^{-3}$ моль/л в бензоле) и ТОФО или ТАФО ($10^{-4} \div 10^{-2}$ моль/л в бензоле) из 2 моль/л HCl , HNO_3 и H_2SO_4 синергетического эффекта обнаружено не было [285]. В присутствии ТБФ концентрации 10^{-3} моль/л и выше обнаружен антагонистический эффект со снижением D_{Sc} до двух порядков. Это объясняется взаимодействием НОФФК с ТБФ, что приводит к уменьшению концентрации свободной НОФФК. Так же объясняют снижение D_{Sc} при экстракции смесями Д2ЭГФК + ТБФ авторы работы [212].

Небольшие синергетические эффекты обнаружены при экстракции скандия смесями ТБФ + HCO и ТБФ + ТАБАХ. Величины этих эффектов составляют $D_{\text{см}}/(D_{\text{ТБФ}} + D_{\text{HCO}}) = 2,5 \div 3,0$ и $D_{\text{см}}/(D_{\text{ТБФ}} + D_{\text{ТАБАХ}}) = 4,0 \div 5,0$.

При экстракции раствором НФМБП 0,02 моль/л в бензоле в присутствии ДАГФ $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л из 1–3 моль/л растворов HCl извлекаются Fe (III), Hf, Zr на 85–90 %, в то время как Ce (III), Sc, Ge, In, Co (II) не экстрагируются.

Разделение циркония и скандия возможно также экстракцией НФМБП $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л в присутствии ДАГФ 10^{-2} моль/л из раствора HNO_3 7 моль/л с $C_{\text{Zr}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; при $\text{Zr}:\text{Sc} = 1:(1 \div 10)$ $E_{\text{Zr}} = 88$ %, а $E_{\text{Sc}} = 0,4 \div 0,2$ % [323].

Таким образом, для экстракции скандия применяют довольно большой набор экстрагентов различных классов. Это позволяет в зависимо-

сти от состава и происхождения раствора, а также от ионного состояния скандия в этих растворах выбрать наиболее эффективный для каждого конкретного случая экстрагент. Экстракционные методы позволяют добиться не только эффективного извлечения и концентрирования скандия (варьированием соотношения водной и органической фаз), но и его высокой очистки от сопутствующих элементов. Экстракционные методы в силу их высокой производительности позволяют перерабатывать большие объемы растворов, что является их существенным достоинством, особенно при низкой концентрации скандия в растворах. Однако при особо низких концентрациях скандия (ниже ≈ 20 мг/л) экстракционные методы недостаточно экономичны, так как переработка больших объемов раствора может привести к значительным потерям экстрагента. В этом случае ($[Sc] < 20$ мг/л) более эффективны для первичного концентрирования скандия ионообменные методы.

5. ИОНООБМЕННЫЕ МЕТОДЫ

Ионообменные методы могут быть использованы для извлечения скандия из скандийсодержащих растворов различных типов. В зависимости от состояния скандия в этих растворах могут быть применены различные классы ионообменников.

Ионный обмен на катионитах

Сульфокатиониты, относящиеся к сильнокислотным смолам [325], были одними из первых ионитов, испытанных для выделения скандия и его отделения от других элементов. Этот класс ионитов в целом мало-селективен по отношению к большинству катионов, в том числе и скандию. Поэтому достичь удовлетворительных результатов можно лишь при использовании комплексообразователей или водно-органических растворов, что экономически оправдано только на заключительных стадиях очистки соединений скандия. Несмотря на наличие в настоящее время более селективных по отношению к скандию ионитов использование сульфокатионитов для осуществления операций отделения скандия от некоторых элементов целесообразно и сейчас.

Изучение сорбции скандия из слабокислых растворов на катионите КУ-2* показало, что с увеличением степени гидролиза сорбция этого элемента растет, причем она обратима и происходит по механизму ионного обмена [326, 327]. В работе [328] в динамических условиях изучено разделение гидроксокомплексов тория и скандия на сульфокатионитах КУ-2Х6П и КУ-2Х12П. Исходный раствор с $pH = 2,5 \div 3,5$ содержал по

1–15 г/л тория и скандия. В указанных условиях торий находится в фазе ионита в виде гидролизованного иона и сорбируется в количествах, значительно превышающих сорбционную емкость ионита по скандию, который поглощается ионитом в виде негидролизованных ионов. При пропускании раствора через колонку торий вытесняет из фазы смолы в фильтрат скандий. Одновременно происходит дальнейший гидролиз и усложнение состава ионов тория. Остатки скандия из фазы смолы удаляются путем промывки раствором хлорида щелочного металла или аммония.

Торий практически не вымывается этими реагентами. Для разделения этих металлов следует использовать солевую форму катионита. При этом концентрация тория в фильтрате снижается в 10–15 раз; значительно меньше потери тория при промывке ионита раствором хлорида аммония. С использованием математического планирования эксперимента установлены оптимальные условия разделения тория и скандия: $pH = 3,3$; концентрация тория 6,4 г/л; скорость пропускания раствора 0,2 мл/(мин·см²); отношение высоты слоя смолы к диаметру колонки 10.

Сорбция скандия из концентрированных растворов азотной и серной кислот изучена в статических условиях на сульфокатионите Остион KS-8 [329]. В среде с низкой концентрацией кислот (0,5–2 моль/л) наблюдается уменьшение значений D с повышением кислотности. В растворах серной кислоты этот эффект проявляется более заметно, что связано с образованием скандием в этой среде анионных комплексов. С дальнейшим повышением кислотности водной фазы увеличивается поглощение ионитом кислот, что в свою очередь способствует образованию в фазе ионита ионных пар, например $[H^+ Sc(SO_4)_2]^-$, и приводит к увеличению D при концентрации кислот более 6 моль/л. Это может быть связано и с проявлением эффекта высаливания. Однако в случае HNO_3 и H_2SO_4 возрастание сорбции скандия в диапазоне концентраций кислот 5–10 моль/л не столь велико по сравнению хлорноокислыми растворами. Это связано с различными значениями активности воды в растворах этих кислот. В растворах азотной и серной кислот она падает не в такой сильной степени, как в растворах хлорной кислоты [329].

Весьма часто для отделения скандия от других элементов используют комплексообразователи, в частности, органические кислоты. При сорбции скандия из раствора ацетата аммония 0,5 моль/л в присутствии уксусной кислоты ($pH = 4,6$) скандий, в отличие от РЗЭ, не сорбируется на катионите Дауэкс-50Х12 в NH_4 -форме, что позволяет отделить его от этой группы элементов (Курока и др.). Сорбция скандия на катионите Дауэкс-AG50WХ8 отсутствует также и из 0,05 моль/л раствора щавелевой кислоты (Орландини). РЗЭ в этих условиях сорбируются и затем вымываются растворами соляной или азотной кислоты концентрации 5 моль/л. Возможно отделение скандия от титана, циркония, гафния, олова сорбцией из 5 %-ных растворов лимонной кислоты на Дауэкс

* Лурье А. А. Сорбенты и хроматографические носители; Справочник. М.: Химия, 1972. 320 с.

50W×8 [330]. Указанные элементы при $pH=2,2$ образуют отрицательно заряженные комплексы с лимонной кислотой и не поглощаются катионитом. Скандий при этом значении pH не образует комплекса, благодаря чему он с высоким значением D переходит в фазу ионита.

На стадии сорбции возможно также отделение скандия от элементов, находящихся в водном растворе в виде комплексных анионов [330]. В работе [331] сорбция скандия катионитом КУ-2×8 из растворов щавелевой, лимонной, а также винной кислот изучена более подробно. С повышением концентрации органических кислот степень извлечения скандия катионитом уменьшается, что связано с протеканием в растворе конкурирующих с реакцией ионного обмена реакций комплексообразования элемента с кислотами. Последние, как следует из сорбции скандия в их растворах, по способности к образованию комплексных соединений со скандием располагаются в ряд: щавелевая > винная > лимонная.

Введение в концентрированные растворы азотной или серной кислоты органических растворителей (этанол, уксусная кислота) в значительной степени повышает сорбцию скандия на катионите Остион KS-8 [329]. Этот же эффект наблюдается и при введении органических растворителей в растворы органических кислот [331]. По влиянию на сорбцию скандия растворители образуют ряд: диметилформамид (ДМФ) > ацетон > муравьиная кислота > уксусная кислота > метиловый спирт > пропиловый спирт.

Растворители с меньшей, чем у воды, донорной силой не участвуют в процессах пересольватации, и в таких смешанных растворах наблюдается монотонное возрастание сорбции с увеличением концентрации органического растворителя. Пересольватация растворителями с донорной силой, большей, чем у воды, например ДМФ, наблюдается в растворах кислот, дающих менее устойчивые положительно заряженные комплексы — тартраты и цитраты. Это приводит к уменьшению сорбции скандия при содержании ДМФ > 60 % (объемн.). Приведенные исследования позволили найти оптимальные условия разделения скандия и титана сорбцией на КУ-2×8. Скандий из раствора $H_2C_2O_4$ 0,02 моль/л, содержащего 60 % (объемн.) ДМФ, сорбируется на 100 %, титан же в этих условиях практически не поглощается смолой. Десорбция скандия возможна HCl 4 моль/л [331]. Значения D_{Sc} при сорбции на Дауэкс-50×8 из растворов, содержащих HNO_3 12 моль/л, $TOFO$ и один из следующих органических растворителей, составляют: уксусная кислота 2150, метанол 731, тетрагидрофуран (ТГФ) 445, метилгликоль 241, ацетон 204 (Коркиш и др.).

По физико-химической природе весьма близок к ионному обмену электролиз с ионообменной мембраной. Например, известен способ выделения скандия в виде основных карбонатов из аммонийных растворов путем их нейтрализации. Для повышения степени выделения скандия нейтрализацию ведут путем электродиализа в двухкамерном электро-

диализаторе с сильноокислотной катионообменной мембраной и с подачи исходного раствора в анодную камеру. Электродиализ ведут до концентрации карбоната аммония в анодной камере 0,3–0,6 моль/л при плотности тока 750–1000 А/м² [332].

Наиболее часто отделение скандия от других элементов проводят на стадии элюирования, т.е. методом элюэнтной ионообменной хроматографии [23]. Установлена возможность отделения скандия и лантаноидов от бария, стронция и ряда других элементов элюэнтной хроматографией на сульфокатионите AG50W×8 [333]. Сорбцию скандия и лантаноидов ведут из растворов HNO_3 0,1–0,5 моль/л. Элюирование раствором HNO_3 2 моль/л приводит к отделению этой группы элементов от Ba, Sr, Ca, Mg, Pb (II), Bi (III), Zn, Mn (II), U (VI). Такие элементы, как Cu, Co (II), Ni (II), Cd, Hg (II), Tl (I), Ag, Be, Ti и щелочные металлы, должны следовать за барьером, согласно известным значениям D . Скандий и лантаноиды элюируются растворами 4 моль/л соляной или азотной кислот. Не происходит отделения от Zr, Hf, Th, In, Ga, Al и Fe (III). При элюировании HCl 4 моль/л торий остается в колонке [333]. При отделении скандия от ряда элементов на Дауэкс 50W×8 в H^+ -форме элюэнты в порядке убывания эффективности по отношению к скандию располагаются в ряд:

$H_2SO_4 > CH_3COONH_4 > NH_4Cl > NaCl > HNO_3 > HCl > NH_4NO_3$ [330].

Хлорид и нитрат натрия при низкой концентрации, а также лимонная, щавелевая и аскорбиновая кислоты при всех концентрациях, согласно данным работы [330], малоэффективны по отношению к скандию. Наилучший элюэнт — раствор H_2SO_4 1,5 моль/л. Некоторые примеры разделения скандия и других элементов приведены в табл. 22 [121, 330–364].

Получение чистых препаратов ионным обменом со смолой в Cu^{2+} -форме (метод Спеддинга), предложенный для разделения РЗЭ, не нашел применения для скандия: он вымывается вместе с медью, что вызывает необходимость в дополнительной очистке его от меди.

Лимонная кислота — один из первых десорбентов, использованных для очистки скандия от РЗЭ. Устойчивость многих комплексных соединений, в том числе и цитратов, повышается в ряду $La < Y < Yb < Sc$. При десорбции комплексообразователь в первую очередь вымывает скандий. Процесс очистки состоит в пропускании исходного солянокислого раствора с разделяемой смесью ($pH=1,8$) через колонку с катионитом Дауэкс-50 в аммонийной или водородной форме и последующей десорбции скандия 5 %-ным раствором лимонной кислоты при $pH=2,7\pm 3,0$. В результате такой очистки получается из оксида скандия с 7 % примеси РЗЭ продукт, в котором менее 0,5 % РЗЭ даже в последних фракциях, где более всего концентрируются РЗЭ.

Однако эффективнее применение в качестве десорбента аминополи-

Таблица 22. Методы выделения скандия на катионитах

Ионит	Элюэнт, моль/л	Отделяемые элементы	Библиографический источник
Дауэкс-50W x 8	(NH ₄) ₂ SO ₄ 0,3 H ₂ SO ₄ 0,025	Al, Cd, Ca, Co, Cr, Cu Ge, In, Mg, Mn, Ni, Zr Y, PЗЭ	[354] "
Дауэкс-50W x 8	H ₂ SO ₄ 1	PЗЭ	[330]
Био Рад AG50W x 8	H ₂ SO ₄ 1	Y, La, Ce, Er, Sm, Yb	[353]
Дауэкс-50W x 8	NaCl 1	Co, Ni	[330]
	NaCl 2	Mn, Pb	
	HCl 0,5	Щелочные металлы, V(IV), U, Bi (III)	
	HCl 1	Fe (III), Zr, Cd, Hg (II), Cu, In, Al	
Дауэкс-50	HCl 3	Y, La, Ce, Nd из силикатных руд	[355]
Био Рад AG50W x 8	HCl 3	PЗЭ из карбонатов	[356]
Дауэкс-50W x 8	HCl 4-8*	Th	[330]
	NaNO ₃ 0,5	Ag	
	HNO ₃ 1	Щелочно-земельные металлы	
Био Рад AG50W x 8	HNO ₃ 2	Ba, Sr, Ca, Mg, Pb, Bi, Zn, Mn, U, Cu, Co, Ni, Cd, Hg, Ti(I), Ag, Be, Ti, щелочные металлы	[333]
Фосфорно-кислые	Оксиэтиленди- бисфосфоновая кислота 0,1-0,5	PЗЭ	[357]
Дайон SKI	NH ₄ NCS 1, HCl 0,5	Ca, Al, Fe, Th, Ti, Zr	[358]
Дауэкс-50W x 8	H ₂ PO ₄ 0,5	Al, Ga, In, Fe, Y, La, Ce, Mn, Th	[359]
Дауэкс-50W x 4	Хлоруксусная кислота + NH ₃ ·H ₂ O, pH=2,0÷2,2 или H ₂ SO ₄ 0,2	Y, La	[360]
Амберлит IR-100H	5 %-ная лимонная кислота		[121, с. 85-89]
Дауэкс-50	5 %-ная лимонная кислота	PЗЭ	[121, с. 83-84]
Дауэкс-50	0,5 %-ная гидра- зиндиуксусная кислота	Y, La, Yb, Th	[361]
Цеокарб-225	1 %-ная гидра- зиндиуксусная кислота	Th	[121, с. 92-100]
Хитахи-2611	α-ГИМК 0,4 pH=3,5÷7,0*	Y, PЗЭ	[335, 336]
Био Рад AG50W x 8	HCl 3, этанол 50 %	Силикатообразующие элементы	[362]

Продолжение табл. 22

Ионит	Элюэнт, моль/л	Отделяемые элементы	Библиографический источник
Дауэкс-50W x 8	Дитизон 0,01 в ТГФ + HNO ₃ - 1 (19:1)	Ag, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Na, Pb, Th, U, Zn, PЗЭ	[363]
Дауэкс AG50W x 8	95 % ТГФ, 5 % HCl 6 моль/л + ТОФО	Ce, Yb	[337]
Дауэкс-50W x 8	0,1 моль/л ТБФ 0,1 HNO ₃ 12	Ce, Yb, Th, U	[364]
КОП-8	HCl 1-3	Ca, Al, Y, La, Fe (III), Mn	[348]
Дуолит ES63	HCl 6	Щелочные металлы Ag, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Co, Ni, Mn, In, Y, La	[343]

* Градиентная хроматография.

уксусных кислот: нитрилтриуксусной, этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА) и других (Айя и др.). По сравнению с лимонной применение аминополиуксусных кислот дает возможность повысить концентрацию скандия в исходных и получаемых растворах, т.е. увеличить производительность процесса. Сорбцию из солянокислых растворов при pH=1,8 проводят на катионите Дауэкс-50 в водородной форме. Во избежание выпадения в осадок малорастворимой аминополиуксусной кислоты перед десорбцией смолу переводят в аммонийную форму, пропуская через нее 5 %-ный раствор хлорида аммония. После промывания колонки водой проводят десорбцию указанным комплексообразователем при pH=4.

От ряда радионуклидов скандий отделяют сорбцией на катионите Дауэкс-50W x 8 в H⁺-форме из растворов лактата и формиата аммония [334]. Отделение проводят в два этапа. На первом — сорбцией из раствора лактата аммония 1 моль/л при pH=7 отделяют Sc, Sr, Y, Ce и Eu от Ba и Cs, причем вначале вымывается первая группа элементов. Фильтрат выпаривают, а затем растворяют в смеси формиата аммония 1 моль/л с муравьиной кислотой 1 моль/л (pH=3,8) и сорбцией отделяют скандий от Sr, Y, Ce и Eu [334].

Одним из наиболее эффективных элюэнтов по отношению к скандию является аммонийная соль α-гидроксизомасляной кислоты (α-ГИМК) [23], которая превосходит другие гидроксикарбоновые кислоты (такие, как молочная или лимонная) по коэффициентам разделения и ЭДТА — по скорости элюирования. Растворы α-ГИМК 0,4 моль/л были использованы [335, 336] для разделения смеси скандий, иттрия и PЗЭ на сильно-

кислотном катионите Хитахи-2611. Процесс проводили методом pH-градиентного элюирования при 80°C; начальное значение pH составляло 3,50, конечное 7,00.

Разработан метод разделения скандия и РЗЭ со значениями $\beta > 4000$. Проводя элюирование растворами, содержащими 95 % ТГФ и 5 % смеси HCl 6 моль/л с ТОФО 0,1 моль/л, на катионообменнике Дауэкс AG50WX X 8 достигнуто полное и высокоэффективное отделение следов и макроколичеств скандия от РЗЭ. Коэффициенты разделения РЗЭ — Sc соответствовали значениям: < 1 для скандия и > 4000 для РЗЭ. Изучена возможность использования ТБФ или ДЭГФК вместо ТОФО. По эффективности экстрагенты располагаются в ряд: ТОФО $>$ ДЭГФК $>$ ТБФ [337].

Сорбция скандия была изучена также на фосфорнокислых и карбоксильных ионитах, относящихся соответственно к среднекислотным и слабокислотным [325]. В отличие от сульфокатионитов, эти ионообменники, в особенности фосфорнокислые, более селективны по отношению к скандию.

В результате исследования сорбции скандия на ионитах, содержащих эфиры целлюлозы с фенилфосфоновой и фенилфосфиновой кислотами [338], установлено, что повышенной сорбционной способностью обладает первый из этих ионитов. Наилучшими условиями для сорбционного отделения скандия от железа (III) являются: Sc_2O_3 0,35–0,45 г/л, масса ионита 0,1 г на 50 г раствора при минимальной кислотности. Количество сорбирующегося железа при этих условиях не превышает ошибки аналитического определения.

Для определения возможности отделения скандия от титана сорбцией из сернокислых растворов на фосфорилированной целлюлозе были применены методы математического планирования эксперимента [339]. Для подавления сорбции титана эксперимент проводили в присутствии небольшого количества пероксида водорода, селективно связывающего титан в прочный комплекс $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$. С повышением концентрации кислоты разделение ухудшается, что обуславливается образованием аниона $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]^-$. Это приводит к уменьшению содержания в растворе катионных комплексов скандия и ухудшению сорбции. При концентрации кислоты 0,5 моль/л ~32 % поглощенного скандия сорбируется в составе $[\text{ScSO}_4]^+$. Данные ИК-спектроскопии показывают, что после сорбции скандия из разбавленных растворов серной и соляной кислоты (~0,1 моль/л) спектры образцов ионитов практически идентичны, тогда как в спектрах образцов, снятых после сорбции из растворов H_2SO_4 0,8 моль/л и HCl 1,6 моль/л, наблюдаются заметные различия: в спектре образца ионита после сорбции скандия из раствора H_2SO_4 появляется дополнительная полоса поглощения в области 1120 см^{-1} , характерная для иона SO_4^{2-} [339]. Авторы работы [339] связывают повышенную сорбируемость скандия с частичной сорбцией комплексного катиона $[\text{ScSO}_4]^+$ (наряду с сорбцией Sc^{3+}). Результаты ИК-спектроскопическо-

го исследования [340] также свидетельствуют, что скандий из сернокислых растворов на фосфорнокислотном катионите (H_2SO_4 1,2 моль/л, катионит КРФ-5) сорбируется в виде $[\text{ScSO}_4]^+$ по ионообменному механизму. Оптимальные условия сорбционного разделения скандия и титана: время сорбции 55 мин, концентрация серной кислоты 0,05 моль/л; концентрации скандия и титана — 0,23 и 0,3 г/л соответственно. При этом значение $\beta_{\text{Sc/Ti}}$ достигает 20 при $E_{\text{Sc}} = 92\%$ [339].

Величина сорбции скандия, титана и железа (III) из их растворов в 0,003–0,006 моль/л в H_2SO_4 0,5 моль/л на фосфорнокислых катионитах, полученных обработкой вязкой штапельной ткани диметилфосфатом, составляет соответственно 0,38; 0,15 и 0,18 ммоль на 1 г смолы [341]. Алюминий в этих условиях почти не сорбируется.

А.П. Самоделовым и Г.Т. Пихлером [342] исследована сорбция скандия из растворов минеральных кислот фосфорнокислыми ионитами, полученными фосфорилированием поливинилового спирта (I), фенол-формальдегидных смол (II) и хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола. При сорбции скандия ионитом I из растворов HCl и HNO_3 и ионитом II из растворов HNO_3 значения D_{Sc} с увеличением кислотности среды от 0,1 до 2,0 моль/л снижаются. Однако при дальнейшем увеличении кислотности до 10 моль/л наблюдается повышение значения D_{Sc} , что объясняется сольватационным характером сорбции алкилфосфатными группами ионитов. Проводя сорбцию из сильнокислотных растворов указанными ионитами, можно отделить его от Fe, Al и Sn, так как эти элементы при кислотности раствора выше 2–4 моль/л не сорбируются [342].

Повышенное сродство скандия к фосфат-иону и связанная с этим повышенная сорбционная емкость этих ионитов затрудняет десорбцию скандия. Так, в работе [6, 342] не был решен вопрос о десорбции скандия с фосфорнокислых ионитов. Поэтому заслуживает внимание способ десорбции скандия с фосфорнокислых катионитов растворами оксизтилендифосфоновой кислоты 0,1–0,5 моль/л, приводящий к повышению степени десорбции скандия и упрощению процесса (Филатова Л.М. и др.).

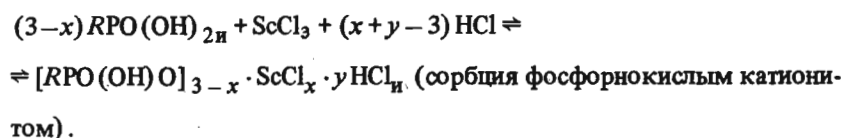
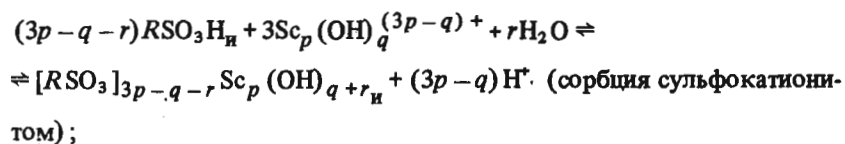
Описано отделение микроколичеств скандия от макроколичеств РЗЭ селективным элюированием 6 моль/л раствором HCl на фосфониевом ионообменнике Дуолит ES63 [343]. Содержание скандия в очищенном образце было $\leq 10^{-6}\%$. При указанных условиях происходит отделение скандия от щелочных металлов Ag(I), Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Co (II), Ni(II), Mn(II), In, Y.

Исследования взаимодействия ионов скандия и сопутствующих ему металлов с различными ионитами (сульфо-, карбоксил- и фосфорсодержащими), сорбционного поведения скандия в растворах сложного солевого состава, выполненные авторами работ [328, 344–352], послужили предпосылками разработки сорбционной технологии концентрирова-

ния скандия из отработанного хлоридного плава после хлорирования титанового шлака. Основными факторами, определяющими ионообменное поведение скандия в слабых растворах ($pH = 2 \div 5$), являются гидролиз ионов скандия и его комплексообразование с ионитом [344–347]. При этом в процессе сорбции происходят глубокие изменения состава гидроксокомплексов скандия. Состав сорбированных ионов в конечном счете определяется значением pH раствора, пористостью смолы и устойчивостью соединений скандия с ионогенными группами. Получены функциональные зависимости констант устойчивости комплексов скандия с катионитами КБ-2 и КФП от состава раствора и структурных характеристик смолы, позволяющие обосновать режим сорбции.

Основная особенность взаимодействия скандия с ионитами в сильно-кислых растворах (0,1–10 моль/л по кислоте) — комплексообразование с анионом кислоты и ионогенными группами. Ионный обмен при этом в значительной степени подавлен.

Процессы сорбции скандия из слабых и сильнокислых растворов можно представить следующими уравнениями (индекс (и) обозначает фазу ионита):



Отмеченные особенности сорбции скандия обуславливают его высокую сорбируемость, которая при $pH = 3,5 \div 4,5$ в большинстве случаев значительно превышает обменную емкость ионитов и даже в концентрированных растворах кислот на катионитах КФП приближается к ней. Однако, как было отмечено выше, десорбция скандия растворами солей, а из фосфорсодержащих смол — и растворами кислот затруднена.

Большинство сопутствующих двух- и трехвалентных металлов сорбируется в меньших, чем скандий, количествах. В то же время они практически полностью удаляются растворами солей из сульфо-карбоксильных ионитов и растворами кислот — из фосфорно-кислых ионитов [348, 349].

Перечисленные различия в ионообменном поведении скандия и сопутствующих элементов послужили основой для разработки способов его отделения от Ca, Mg, Y, Al, Fe (III) и других металлов с использованием макропористых карбоксильных и фосфорнокислых ионитов, а также способы извлечения и концентрирования скандия из растворов сложного

солевого состава, рассмотренные ниже. Например, исследование в динамических условиях сорбции скандия и некоторых сопутствующих элементов на фосфорнокислом катионите КФП-8 показало, что сорбируемость скандия слабо зависит от кислотности растворов (концентрации азотной, соляной или серной кислот от 0 до 5 моль/л ионов водорода) и в 3–30 раз выше сорбируемости Y, La, Al, Ca.

Для десорбции скандия использованы растворы HF или фторидов щелочных металлов или аммония. Сопутствующие металлы сорбируются в незначительных количествах и могут быть легко удалены из фазы ионита 1–3 моль/л растворами кислот.

Отделение скандия от 5–100-кратных количеств сопутствующих элементов проводили следующим образом. Через колонку со скоростью 1–2 мл/мин пропускали раствор HNO_3 1 моль/л, содержащий 0,3–0,5 г/л скандия и 2–50 г/л суммы Y, La, Al, Fe (III), Ca, Mn. Катионит промывали водой и растворами HCl 1–3 моль/л для вымывания примесей. Скандий десорбировали растворами NH_4F 0,5–1,0 моль/л. Отделение скандия от примесей было количественным с выходом 95,7%.

В результате изучения [349] сорбции из нитратных растворов с $pH = 4,5$ и отделения гидролизованых ионов скандия от сопутствующих элементов на карбоксильном катионите КБ-2 с 4,7 и 12% ДВБ было установлено, что гидроксильное число сорбированных ионов скандия отличается от такового для раствора, из которого проводилась сорбция, и с ростом содержания ДВБ в смоле — уменьшается от 1,64 (КБ-2 X 4П) до 1,16 (КБ-2 X 12П). Это обусловлено уменьшением пористости и степени диссоциации ионогенных групп катионита при увеличении степени сшитости смолы. На колонке с 1 г катионита КБ-2 X 7П в H^+ -форме проведено отделение 0,02 г скандия от 1,05–7,50 г суммы Y, La, Mg и Mn (II). Ряд примеров разделения скандия и сопутствующих элементов приведен в табл. 22.

Ионный обмен на анионитах

Сорбция скандия на анионитах определяется способностью образовывать анионные комплексы. Для солянокислых растворов, как было показано выше, анионные комплексы скандия не характерны. Соответственно из растворов с невысокой концентрацией HCl скандий не сорбируется на сильноосновном анионите GRA=400. На этом основано отделение скандия от урана и железа: из раствора HCl 7 моль/л наблюдается полная сорбция этих металлов на GRA=400, предварительно обработанном раствором соляной кислоты 7 моль/л, в то время как скандий с торием остаются в растворе (Росс Д). Возможно также отделение скандия и от других элементов, сорбирующихся на анионитах из солянокислых растворов, в частности от меди, кобальта, цинка.

Скандий может сорбироваться на сильноосновных анионитах лишь из

концентрированных растворов HCl, однако только в небольших количествах, и вымывается в первую очередь. Согласно данным Айа, небольшая степень сорбции скандия, особенно из растворов HCl 12 моль/л, вполне достаточна для отделения скандия как от элементов, не поглощающихся ионитом, так и от сильно сорбирующихся, поскольку объем десорбента, необходимый для удаления скандия из колонки в этих условиях, не очень велик. В качестве иллюстрации сделанного вывода в работе [121, с. 101–106] описано отделение скандия от иттрия сорбцией из раствора соляной кислоты 12 моль/л на сильноосновном анионите Дауэкс I. В ряду Al, Sc, Y, PЗЭ скандий является единственным трехвалентным элементом, сорбирующимся на анионитах. Описан метод получения свободного от носителя радиоактивного изотопа скандия из титановых циклотронных мишеней сорбцией из растворов HCl 15 моль/л, причем скандий вымывается в первую очередь.

Скандий образует анионные фторидные комплексы и поэтому хорошо сорбируется на Дауэкс I из разбавленных растворов HF, содержащих переменные количества HCl. Значения D_{Sc} составляют 3000 при 0,5 моль/л HCl и 4 – при 15 моль/л HCl (Шиндевольф). С увеличением концентрации HF сорбция скандия уменьшается.

В значительной степени идет сорбция скандия в виде анионных роданидных комплексов на Дауэкс I в роданидной форме из раствора NH_4NCS 2 моль/л в присутствии HCl 0,5 моль/л. Значения D_{Sc} при этом больше 10^4 , а соответствующие значения $D_{PЗЭ}$ и $D_Y < 1$.

Скандий сорбируется из разбавленных сернокислых растворов на Дауэкс I в сульфатной форме. Максимальное значение D_{Sc} , равное 40 при 0,25 моль/л H_2SO_4 , минимальное ($D_{Sc} = 3$) – при 0,5 моль/л H_2SO_4 . Примеси из фазы ионита вымывают 0,025 моль/л раствором H_2SO_4 , скандий – 0,25 моль/л H_2SO_4 [365].

Исследована сорбция скандия на анионитах АВ-17, АВ-16 и ЭДЭ-10 в карбонатной форме [366–367]¹. С уменьшением диаметра зерна динамическая сорбционная емкость (ДСЕ) ионитов возрастает, что свидетельствует об увеличении доступности их активных групп [367]. Однако с уменьшением диаметра до 0,25 мм ухудшались фильтрационные свойства колонок. Увеличение кислотности исходного раствора отрицательно сказывается на емкости ионитов в результате нейтрализации части ионов CO_3^{2-} . С другой стороны, значительное повышение pH раствора также нежелательно из-за идущего при этом гидролиза ионов скандия. Оптимальные условия сорбции: pH = 2,5 и диаметр зерна 0,25 – 1,0 мм.

Изучение кинетики сорбции скандия динамическим методом показало, что в изученном интервале скорости потока (60–150 мл/мин)

скорость сорбции скандия определяется скоростью подвода вещества. Однако оптимальной скоростью потока является 1 мл/мин; при более высокой скорости за счет проскока хроматографируемых ионов в фильтрат происходит размывание нижней границы зоны хроматограммы и снижение рабочей емкости ионита. По величине ДСЕ эффективность анионитов возрастает в ряду ЭДЭ-10 < АВ-16 < АВ-17.

Благодаря способности скандия образовывать анионные комплексы в растворах щелочей возможна сорбция скандия из этих растворов на анионитах. Полнота сорбции скандия из растворов NaOH на анионите ЭДЭ-10П зависит от времени, количества анионита и концентрации исходного раствора [368]. Скорость сорбции скандия невелика: за 96 ч сорбируется 82,2 % скандия. Наиболее интенсивная сорбция происходит в первые 3–4 ч. При увеличении количества анионита в два раза степень сорбции скандия возрастает с 5,8 до 65,0 % при длительности процесса 2,5 ч. На 1 г сухого анионита сорбируется $(8–12) \cdot 10^{-5}$ г Sc_2O_3 при исходном содержании Sc_2O_3 0,012–0,02 г/л. Увеличение C_{Sc} с 0,012 до 0,02 г/л приводит к возрастанию E_{Sc} от 75 до 81,5 % (время процесса 72 ч); 100 %-ная десорбция скандия возможна раствором соляной кислоты 7 моль/л [368].

Среди органических кислот – щавелевой, винной и лимонной сорбция скандия на анионите АВ-17-8 в $C_2O_4^{2-}$ -форме из щавелевокислых растворов наибольшая [331]. Это, а также отмеченная выше наименьшая сорбция скандия из этих же растворов на катионите КУ-2×8 в H^+ -форме находит свое объяснение в наибольшей устойчивости анионных комплексов скандия с оксалат-ионом.

В результате изучения сорбции скандия на сильноосновных анионитах АВ-16 и АВ-17 и слабоосновном АН-2ФГ в тартратной форме¹, обнаружено, что ДСЕ уменьшается с увеличением линейной скорости потока раствора. С повышением кислотности при сорбции на АВ-16 ДСЕ уменьшается, а при использовании АВ-17 становится равной нулю. Уменьшение ДСЕ при увеличении кислотности вызвано разрушением тартратных комплексов скандия, а также конкурирующим влиянием ионов СГ (в случае введения HCl). По величинам ДСЕ аниониты располагаются в ряд: АВ-16 > АВ-17 > АН-2ФГ. При использовании анионита АВ-16 оптимальное значение pH исходного раствора равно двум. В значительной степени на величину ДСЕ влияет высота слоя сорбента: с уменьшением последней резко уменьшается ДСЕ. Лимитирующая стадия сорбции скандия на указанных анионитах в тартратной форме – диффузия внутри зерна.

¹ См. также Кашакашвили Л. Л. Исследование сорбционного поведения скандия, иттрия и лантана на карбонатных формах анионитов. Автореф. канд. дисс. Тбилиси, 1979, 23 с.

¹ Чиракадзе М. А. Применение анионитов, модифицированных тартрат-ионами, для отделения скандия от некоторых переходных металлов. Автореф. канд. дисс., Тбилиси, 1975, 26 с.

Для повышения селективности сорбции, так же, как и в случае использования катионитов, сорбцию ведут из водноорганических растворов. В работе [334] приведена схема разделения 15 радионуклидов сорбцией из водноорганических растворов на анионите Дауэкс 2×8 в СГ-форме. Исходная смесь содержала Mo, Zr, Nb, Mn, Co, Fe, Zn, Cu, Ba, Cs, Sr, Y, Sc, Ce и Eu. Вначале отделяли Mo, Zr и Nb сорбцией из раствора, содержащего HCl 7 моль/л и 40 % ацетона. Фильтрат, содержащий остальные металлы, упаривали досуха, растворяли в смеси HCl 1,5 моль/л + ацетона 75 % и пропускали через вторую колонку с анионитом, в результате чего отделяли Cu, Mn, Co, Fe и Zn. Дальнейшее разделение смеси, содержащей Ba, Cs, Sr, Y, Sc, Ce и Eu, на катионите Дауэкс 50×8 описано выше.

Большое число работ посвящено изучению десорбции скандия из фазы анионита и отделению скандия от сопутствующих элементов элюентной ионообменной хроматографией. Скандий от тория и урана отделяют после сорбции из растворов $Mg(NO_3)_2$ 2–3 моль/л на Дауэкс 1×8 элюированием скандия раствором $Mg(NO_3)_2$. Уран и торий вымывают HCl 2,4 моль/л [369]. После сорбции из раствора с $pH \geq 3$, содержащего 0,1 моль/л SO_4^{2-} , на Дауэкс 1×8 элюированием H_2SO_4 0,4 моль/л отделяют скандий от гафния [370, 371]; последний затем вымывают раствором серной кислоты 2 моль/л.

Поскольку по значениям ДСЕ анионит АВ-17 в карбонатной форме оказался наиболее эффективным среди изученных [366, 367], десорбцию скандия изучали на АВ-17. Оптимальная скорость элюирования скандия была найдена равной 5 мл/мин, выше которой происходило заметное размывание фронта десорбции [372]. В качестве элюентов были испытаны растворы NH_4OH , $NaOH$, Na_2CO_3 , $(NH_4)_2CO_3$ и HCl. Скандий, иттрий и лантан количественно вымываются раствором Na_2CO_3 1,5 моль/л и растворами HCl. Раствором NH_4OH 3 моль/л металлы Sc, Y и La не десорбируются, что позволяет их отделить от Cu, Zn, Cd и Al. Скандий от иттрия и лантана отделяется элюированием $NaOH$ 10 моль/л. Способы отделения скандия от ряда элементов на анионитах приведены в табл. 23.

Оптимальная скорость элюирования скандия из фазы анионита АВ-16 в тартратной форме 5 мл/мин. Количественное элюирование скандия происходит растворами HCl 1–4 моль/л или 20 %-ным раствором NaOH. Скандий практически не десорбируется 5 %-ным раствором NaOH. Ванадий (IV), цирконий и гафний быстро и количественно вымываются этим раствором [373].

В работе [374] изучено отделение иттрия и скандия от тяжелых РЗЭ методом анионообменной хроматографии на колонке с Дауэкс-1×4. При элюировании раствором NH_4NCS 5 моль/л с $pH = 3,5$ выход иттербия составляет 70–80 %, коэффициент его очистки от иттрия и скандия 10^3 . Для отделения скандия от иттрия и РЗЭ более пригодна фосфорнокислая среда. При элюировании раствором H_3PO_4 1 моль/л можно до-

Таблица 23. Методы выделения скандия на анионитах

Ионит	Элюент, моль/л	Отделяемые элементы	Библиографический источник
Дауэкс-1×8	$(NH_4)_2SO_4$ 0,1, H_2SO_4 0,025	Mg, Be, Cd, Co, Cu, Ni, Zn, Mn, Al, Ga, Ge, V	[376]
Био Рад AG 1×8	H_2SO_4 0,05	Th, U, РЗЭ	[365]
Дауэкс-1×8	H_2SO_4 0,4	Hf	[370, 371]
АВ-16*	HCl 4	W	«1
Дауэкс-1×8	HCl 8	Ba, Ca, Na, K, Rb, Cs, In, Zr, Cr	[377]
Амберлит CG4В	HCl 9–11,4	Th, U	[378]
Дауэкс I	HCl 12	Y	[121, с. 83–84]
Дауэкс-1×4	NH_4NCS 5, $pH = 3,5$	Yb	[374]
Амберлит А-21	$KNCS$ 0,6, HCl 0,5	Th	[379]
Дауэкс-1×4	H_3PO_4 1 или 100 % CH_3COOH	Y, РЗЭ	[374]
АВ-17**	$(NH_4)_2CO_3$ 0,25 Na_2CO_3 1,5 NH_4OH 3 5 % NaOH	Mo, W, Th, Zr Fe Cu, Zn, Cd, Al Zr, Hf, V (IV), W	«3
АВ-16	$NaOH$ 10	Y, La	[373]
АВ-17	$H_2C_2O_4$	Ti	[331]
АВ-17×8	70 % метанола		[375, с. 158–172]
Дауэкс-1×8	HNO_3 12	Y, Yb, Ce	[375, с. 181–193]
Дауэкс-1×8	в ацетоне $CH_3COOH = 6 :$ $: HNO_3 : H_2O =$ $= 8 : 1 : 1$	Y, Yb, Ce	

*1 Чиракадзе М. А. Применение анионитов, модифицированных тартрат-ионами, для отделения скандия от некоторых переходных металлов. Автореф. ... канд. дисс. Тбилиси, 1975, 26 с.

** Анионит в тартратной форме. «3 Анионит в карбонатной форме.

«3 Кашакашвили Л. И. Исследование сорбционного поведения скандия, иттрия и лантана на карбонатных формах анионитов. Автореф. канд. дисс., Тбилиси, 1979, 23 с.

биться полного отделения скандия от этих элементов. При элюировании безводной уксусной кислотой иттрий и РЗЭ практически не задерживаются на колонке. Скандий сильно поглощается ионитом во всем интервале изменения состава смеси уксусная кислота + ацетон. Иттрий и легкие РЗЭ вымываются смесью 40 % ацетона + 60 % уксусной кислоты. Иттербий и скандий при этом остаются на колонке. Иттербий вымывает-

ся 100 %-ной уксусной кислотой, скандий — разбавленным раствором уксусной кислоты или водой.

Для элюирования скандия из фазы Дауэкс 1 × 8 были испытаны смеси HNO_3 + органический растворитель. Проведены исследования с метанолом [375]; этанолом, изопропанолом и метилглицолом (монометиловый эфир этиленгликоля) [375, с. 137–157]; ТГФ и ацетоном [375, с. 158–172]; уксусной кислотой и диметилсульфоксидом [375, с. 181–193].

Ионный обмен на неорганических ионитах

Сведения о сорбции скандия на неорганических ионитах весьма ограничены. Изучена сорбция скандия на цеолитах — мордените и эрионите [380]. Из раствора, содержащего $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л скандия и имеющего $\text{pH} = 1,9$, сорбция скандия на мордените протекает с коэффициентом распределения, равным 560. Эрионит более эффективно извлекает скандий: в этом случае $D_{\text{Sc}} = 2700$. Установлено, что одной из причин избирательного поглощения элементов цеолитами является сходство в строении электронных оболочек компенсирующего иона цеолита и поглощаемого катиона.

Изучена сорбция скандия на глинистом минерале — вермикулите, являющимся сложным магнезиально-железистым алюмосиликатом [381]. Использовался вермикулит Ковдорского месторождения в Na^+ -форме. Предельная сорбция скандия на вермикулите из чистого раствора ScCl_3 составляет 0,59 ммоль/г, что значительно превышает статическую обменную емкость данного образца вермикулита (0,37 ммоль/г). Установлено, что скандий сорбируется в гидролизованной форме. При повышении концентрации солевого фона (NaCl) сорбция скандия в значительной степени уменьшается. Сорбция скандия энергетически более выгодна, чем некоторых других металлов, например, никеля (энергии активации равны соответственно 29,8 и 54,2 кДж/моль). Тем не менее, равновесие устанавливается крайне медленно — за 24 ч при 25°C и за 5 ч при 50°C. Сорбированный скандий прочно связан с матрицей вермикулита, в результате чего десорбция скандия затруднена. Из изученных десорбентов наиболее эффективным оказался NaCl — максимум 63 % десорбции; KCl десорбирует 45 %; NH_4Cl — 40 %. Десорбция кислотой исключена, так как уже при концентрациях, больших 0,01 моль/л, происходит разрушение матрицы сорбента [381].

Неустойчивость природных сорбентов в кислых средах является весьма существенным недостатком, ограничивающим их применение. Этому недостатка лишены некоторые синтетические неорганические сорбенты, например фосфат циркония. Была изучена [382] сорбция скандия на аморфных фосфатах циркония (ФЦ), титана (ФТ), олова (ФО) и на смешанном фосфате олова и хрома (ФОХ) из слабокислых растворов

NaCl и KCl . ФЦ проявляет высокое значение емкости по скандию — 0,15–0,77 ммоль/г. Другие сорбенты поглощают скандий в небольшой степени: 0,03 ммоль/г ФТ и ФО и 0,05–0,1 ФОХ. Сорбция микроконцентраций скандия ($5 \cdot 10^{-5}$ г/л) из раствора NaCl 1 моль/л на ФТ и ФО проходит слабо ввиду стерических затруднений в результате блокирования активных групп сорбента гидратированными ионами натрия. В отсутствие солевого фона микросорбция скандия повышается — ФЦ проявляет высокое сродство к скандию, которое слабо зависит от типа и концентрации электролита, ФЦ в количестве 0,5 г полностью извлекает 0,5 мг скандия из 0,5 л раствора NaCl 1 моль/л. Для десорбции 97 % Sc требуется 12 мл HNO_3 , 6 моль/л или 6 мл HCl 8 моль/л [382].

Сорбция скандия и ряда других трехзарядных катионов изучена на аморфном цирконилфосфате, аморфном, частично кристаллическом и кристаллическом фосфате титана и цирконилфосфате, содержащемся на углеродном субстрате [383]. Из зависимостей коэффициентов распределения катионов (K_d) и констант устойчивости комплексов MnPO_4^+ в водном растворе от ионного радиуса катиона (r), найдено, что $\lg K_d$ и $pK_{\text{MnPO}_4^+}$ определяются не ионным потенциалом катиона, а зависят от геометрических факторов: существует один и тот же максимум, соответствующий оптимальному $r = 0,083$ нм, при котором возможно образование наиболее свободного от напряжения четырехчленного

цикла $\geq \text{P} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} \text{M} -$. Поэтому избирательность сорбции трехзарядных

катионов фосфатными обменниками из сильноокислых сред определяется возможностью образования данным катионом четырехчленного цикла. Повышенная селективность при сорбции скандия на фосфатных обменниках определяется близостью ионного радиуса скандия к вышеупомянутому оптимальному значению r . Сорбция трехзарядных катионов описана уравнением $\lg K_d = \text{const} + \gamma pK_{\text{MnPO}_4^+}$, где γ — коэффициент чувствительности.

Применение ионообменных методов позволяет в ряде случаев с высокой селективностью извлекать скандий из растворов, избежать загрязнения водных растворов из-за растворимости реагента и получать соединения скандия высокой степени чистоты. Рациональное сочетание методов ионного обмена и экстракции позволяет создать эффективные технологические схемы извлечения скандия из различных видов сырья.

1. ТИТАНОВОЕ СЫРЬЕ

Поведение скандия при переработке титанового сырья

Титановое сырье перерабатывают в основном двумя методами: серно-кислотным с получением оксида титана и хлорированием (в расплаве хлоридов натрия, калия и магния или в брикетированном состоянии) с получением тетрахлорида титана [6]. Перед хлорированием с целью обогащения ильменитовые концентраты подвергают восстановительной плавке с получением чугуна и титанового шлака, содержащего 70–90 % TiO_2 . В процессе производства пигментного оксида титана сернокислотным способом с гидролитическим выделением титана из раствора скандий концентрируется в растворе гидролизной кислоты [6]. Изучено распределение скандия на передлах выплавки титановых шлаков и подготовки шихты к хлорированию [384]. Исходный ильменитовый концентрат содержал 0,0104 % Sc. Было установлено, что концентрирование отсутствует и 94,2–96,8 % Sc вместе с ниобием и танталом переходит в коксованные шлаковые брикеты. При производстве тетрахлорида титана эти элементы, а также ванадий концентрируются в отходах хлорирования [77]. При хлорировании шлаков в расплаве скандий остается в нем на 76,7 % (содержание скандия достигает 0,025 %). При хлорировании брикетов скандий распределяется по хлоридам всех аппаратов конденсации, но наибольшая его доля переходит в хлориды пылевой камеры, где его концентрация близка к концентрации в отработанном расплаве. В прочих хлоридах концентрация скандия несколько выше, чем в пылевой камере, что позволяет рассматривать их как первоочередное сырье для попутного извлечения скандия [77].

Концентрирование скандия в солевых отходах или сбросном растворе гидролизной серной кислоты при переработке титанового сырья является благоприятным фактором для извлечения скандия гидрометаллургическими способами. Солевые хлоридные отходы — плав или возгоны могут быть выщелочены водой или раствором соляной кислоты для перевода скандия в раствор. Однако полного извлечения скандия при этом не происходит. Изучены [386] оптимальные условия извлечения скандия в раствор из хлоридных пылей системы конденсации при хлорировании брикетированной шихты. При этом использовали хлориды 1-й и 2-й пылевых камер состава, %: Sc_2O_3 0,02–0,05; TiO_2 7,2–7,3; FeO 18,1–19,1; Al_2O_3 75,6–6,7; CaO 1,2–1,3; MgO 5,6–6,3; MnO 3,1–3,7; SiO_2 7,2–10,4. Степень извлечения скандия возрастает при увеличении продолжительности и температуры выщелачивания и уменьшения кислотности раствора. С повышением расхода раствора на выщелачивание практически не увеличивается извлечение скандия. Оптималь-

ный режим выщелачивания: 5 %-ная HCl ; ж: г = 1,5; 100°C; 60 мин; добавка полиакриламида перед фильтрацией в количестве 10 % от объема пульпы позволяет извлечь в раствор 65–83 % Sc.

Экстракционное извлечение скандия из титанового сырья

Разработан способ извлечения скандия из сбросного раствора гидролизной кислоты процесса производства пигментного диоксида титана сернокислотным методом [387, 388]. В ильменитовом концентрате, по данным работы [387], содержится 0,008 % Sc_2O_3 , в гидролизной кислоте (24 % H_2SO_4) 0,018 г/л Sc_2O_3 . При экстракции раствором Д2ЭГФК 0,4 моль/л в керосине и отношении фаз о: в = 1:100 скандий почти полностью отделяли от титана, железа и кальция. Если соотношение Sc_2O_3 : примеси в исходном растворе было 1:3500, то в органической фазе 1: (3÷5), т.е. произошло обогащение в ~700 раз. Скандий экстрагировали твердым NaF [389]. При выщелачивании осадка 3 %-ной H_2SO_4 при ж: г = 25:1 осадок обогащается по скандию в 10,8 раз с содержанием основного компонента Na_3ScF_6 до 61 %. При проведении укрупненно-лабораторных испытаний технологической схемы прямое извлечение скандия по трем операциям (экстракция, резэкстракция и выщелачивание) составило 85–90 % [388].

Резэкстракция скандия из органической фазы раствором щелочи менее эффективна, чем NaF . Так, при извлечении скандия Д2ЭГФК из растворов, содержащих, г/л: H_2SO_4 300; Sc 0,02; Ti 2,5; Fe (II) 22, после промывки органической фазы кислотой и резэкстракции скандия раствором NaOH 2 моль/л был получен концентрат, содержащий лишь 8–10 % Sc_2O_3 [390].

Таблица 24. Распределение скандия по продуктам переработки ильменитового концентрата по сернокислотной схеме [391]

Сырье и продукты	Масса (г) или объем (м³)	Содержание Sc_2O_3 , % или г/л	Извлечение Sc_2O_3 , % от исходного
Переработано ильменитового концентрата	1,00	$13 \cdot 10^{-3}$ %	100
Получено:			
шлам черной фильтрации	0,09	$8 \cdot 10^{-3}$ %	5,5
7-водный сульфат железа	1,56	$0,6 \cdot 10^{-3}$ %	7,2
пигментный диоксид титана	0,45	$0,2 \cdot 10^{-3}$ %	0,7
1-водный сульфат железа	0,60	$1 \cdot 10^{-3}$ %	4,6
упаренная гидролизная кислота	1,40	71 мг/л	76,4

Для извлечения скандия и ванадия из упаренной гидролизной кислоты использовался ТБФ [391]. Состав исходного ильменитового концентрата, %: TiO_2 47,1; Fe_2O_3 7,8; FeO 39,4; P_2O_5 0,1; V_2O_5 0,16; Sc_2O_3 0,013. В табл. 24 приведено распределение скандия по продуктам переработки ильменитового концентрата.

При извлечении из раствора, содержащего, г/л Sc_2O_3 0,071; V_2O_5 0,905; Fe 8,2; H_2SO_4 8,73 — и соотношении фаз $V_0 : V_B = 1 : 2,5$, степень извлечения скандия составила 92 %, ванадия 90 %, железа не больше 5 %.

Резкстракцию проводили 12,5 %-ным раствором аммиака в 2–3 степени при соотношении фаз $\text{O} : \text{B} - (6 \div 8) : 1$. При $\text{pH} = 6 \div 8$ аммиаком осаждали гидроксиды скандия и железа. Ванадий при этом оставался в растворе в составе VO_3^- . Влажные гидроксиды растворяли в HCl , доводя кислотность до 2 моль/л, экстрагировали железом ТБФ. Из рафината осаждением был получен скандиевый концентрат следующего состава, %: Sc_2O_3 45,0; Fe_2O_3 46,8; TiO_2 0,8; V_2O_5 0,001. Согласно данным работы [391], железо может быть легко отделено оксалатной переочисткой. Извлечение скандия в концентрат из гидролизной кислоты при осуществлении процесса в лабораторном масштабе 90 %.

Изучена возможность экстракционного получения богатых скандиевых концентратов из возгонов после хлорирования ильменитовой брикетированной шихты, содержащих 0,04 % Sc_2O_3 [392, 393]. Раствор после выщелачивания возгонов 1 %-ной HCl обрабатывали 70 %-ным ТБФ. Сумма оксидов, выделенных из резкстракта, содержала 2 % Sc_2O_3 .

Для отделения скандия от железа — основной примеси была предложена промывка экстракта концентрированной HCl , которая в сочетании с резкстракцией скандия HCl 2–3 моль/л в 2–3 степени позволила получить из резкстракта гидроксид с содержанием Sc_2O_3 10–17 %. По мнению авторов работы [387], получение из такого продукта 99 % Sc_2O_3 не представляет трудностей и может быть осуществлено сочетанием оксалатной и гидратной очисток.

В другом варианте экстракционного извлечения скандия экстракцию ТБФ проводили из растворов, содержащих ScCl_3 0,4 г/л и хлоридов других металлов 400 г/л [390]. Для отделения основной массы железа и алюминия органическую фазу промывали MgCl_2 2,5–3,0 моль/л. При проведении резкстракции HCl 2 моль/л железо (III) оставалось в основном в органической фазе. Из исходного продукта, содержавшего 0,02 % Sc_2O_3 , получен концентрат с содержанием 20–30 % Sc_2O_3 ; основная примесь — MgO .

Ионообменное извлечение скандия из титанового сырья

Исследовано взаимодействие скандия и сопутствующих ему металлов с рядом ионитов, сорбционное поведение скандия при извлечении из растворов сложного солевого состава [395–405].

С целью выбора ионита для извлечения скандия изучена сорбция скандия в статических условиях следующими катионитами в H^+ -форме: КФП-2, КФП-8, КФП-12, КФП-16, КФП-20, КФ-11 (12/80), КФ-11 (15,50), КФ-11 (20/80), КФ-1, КФ-7, фосфорилированной целлюлозой (ФЦ), гелевыми катионитами РФ, ВФ и СФ [395]. Сорбцию осуществляли в течение 7–10 сут, достаточном для установления равновесия при 18–22°C из модельного раствора, содержавшего, г/л: ScCl_3 0,34; NaCl 120; KCl 30; CaCl_2 10; MgCl_2 75; CrCl_3 3; HCl 10,3 ÷ 50,0. С увеличением кислотности сорбция возрастает. Степень извлечения гелевыми катионитами, а также катионитами КФ-1 и ФЦ незначительна и не превышает 10 %. Фосфорсодержащие катиониты КФ-7, КФ-11 и КФП обладают достаточно высокими сорбционными характеристиками [395, 396]. Особый интерес представляют макропористые фосфорно-кислые катиониты. Увеличение степени сшитости (зависящей от содержания дивинилбензола) этих катионитов приводит к существенному возрастанию степени извлечения скандия. Последняя для катионита КФП с 12 ÷ 20 % сшивающего агента приближается к 100 % и слабо зависит от кислотности раствора в процессе сорбции. Сильносшитые катиониты КФП обладают наиболее высокой эффективностью извлечения скандия из растворов, отличающихся низким содержанием металла и многокомпонентностью [395]. Согласно другим данным [337], сорбируемость фосфорнокислых катионитов по скандию возрастает с понижением в них содержания сшивающего агента дивинилбензола, что авторы объясняют образованием более пористой структуры катионита, облегчающей диффузию ионов скандия в глубь зерна к более удаленным от поверхности ионогенным группам. Сорбцию при этом проводили с использованием радиоактивного изотопа ^{46}Sc из модельного раствора, содержавшего $\text{Sc} \leq 25$ мг/л, суммы Al , Fe и $\text{Ti} \leq 15$ г/л и H_2SO_4 0,9–1,9 моль/л. Были опробованы катиониты КРФ-5, КФ-7, КРФ-8 и КФП-12. Наибольшей сорбируемостью по скандию обладает катионит КРФ-5. В изученном интервале кислотности сорбируемость для исследованных катионитов практически не зависит от кислотности среды, что объясняется одинаковыми ионными формами скандия в растворах с указанным содержанием кислоты. В качестве элюента были опробованы растворы Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, H_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, HCl , Na_2SO_4 концентрации 2 моль/л. Наиболее эффективным оказался раствор Na_2CO_3 : при сорбции на катионите КРФ-5 происходит концентрирование по скандию по сравнению с исходным раствором в 18 раз с выходом 96,1 %.

Проведено сравнение сорбируемости по скандию в статических условиях следующих катионитов, анионитов и амфолитов: КФП-12, КФ-(15/120); КФ-7; карбоксильных катионитов КБ-2×7; КБ-2×7П; КБ-4×10П; КП-84(оп.); КУ-2×8; азотифосфорсодержащих амфолитов АНКФ-15; АНКФ-25; АНКФ-251-12П; АНКБ-1; АНКБ-2; АМФ-89(оп.); АМФ-214(оп.); АМФ-225(оп.); АН-80×7П; АН-251(15/150) [398]. Сорбцию скандия проводили ионитами в H^+ (СГ)-форме из раствора хлоридного плава в течение 10 сут. Раствор получен выщелачиванием плава водой при ж:т = 2 и содержал, г/л: Sc 0,05; Ti 0,13; Zr 0,11; Cr (III) 2,9; Fe (II и III) 53,1; Mn (II) 3,9; Th 0,02; KCl 5,0; NaCl 155,8 и др.; pH доводили до 2,5 нейтрализацией стальной стружкой с одновременным восстановлением Fe (III) до Fe (II). После сорбции иониты в колонке промывали водой. Десорбировали скандий раствором $(NH_4)_2CO_3$ 1,5 моль/л. Наибольшей емкостью по отношению к скандию в сочетании с достаточно высокой избирательностью его извлечения обладают лишь макропористые катиониты: фосфорнокислый КФП-12 и карбоксильный КБ-2×7П. Для использования в технологической практике более целесообразным является концентрирование скандия на катионите КФП, который по сравнению с КБ-2П обладает повышенной осмотической стабильностью и более высокими кинетическими характеристиками.

Емкость КФП по скандию повышается при переходе к динамическим условиям сорбции, а также при подкислении раствора после выщелачивания хлоридного плава до концентрации HCl 20–40 г/л. Если в статических условиях при pH = 2,5 емкость КФП-12 составила 7,6 мг/г, то в динамических условиях при HCl 20 г/л – 20 мг/г. При повышении температуры до 80°C извлечение скандия катионитом КФП-12 становится еще более эффективным: появляется возможность вести процесс до проскока скандия в фильтрат [398].

Исходя из перспективности использования катионита КФП-12 для извлечения скандия была изучена более подробно сорбция скандия на этом катионите из растворов выщелачивания хлоридных плавов титановых хлораторов [395]. Исходный раствор содержал, г/л: NaCl 50–300; KCl 10–50; CaCl₂ 10–70; MgCl₂ 20–140; CrCl₃ 10–90; FeCl₃ 5–45, а также хлориды Fe (II), Ti, Al, Mn и др. Концентрация скандия в растворах была переменной. При этом соотношение количества скандия в растворе (мг) и массы ионита (г) поддерживали постоянной и равной 12. Растворы подкисляли HCl до 25 г/л.

При концентрации скандия в исходном растворе 0,25–0,04 г/л степень его извлечения составила 40÷60 %. Меньшая степень извлечения скандия из технологического раствора, чем из модельного объяснения более сложным составом технологических растворов. Поэтому необходимо увеличить удельный расход ионита для достижения необходимой полноты извлечения металла [395]. Согласно данным работы [399], после сорбции для максимального удаления примесей катионит следует

промывать раствором HCl 1 моль/л. Десорбцию можно проводить растворами карбоната, фторида аммония или HCl [400]. При использовании для элюирования карбоната аммония после кислотной промывки катионит необходимо в целях нейтрализации подвергнуть щелочной обработке [401].

Основные примеси, сопутствующие скандию при извлечении его катионитом КФП-12 – это титан, цирконий и торий. Их содержание в товарной фракции (фракция минимального объема, содержащая не менее 95 % сорбционного скандия) с увеличением кислотности при сорбции возрастает [399]. Щелочные, щелочно-земельные элементы, алюминий и марганец полностью удаляются из фазы ионита на стадии его кислотной промывки и в карбонатных элюатах не обнаружены. Содержание железа и хрома в элюате незначительно во всем исследованном интервале кислотности – от pH = 1,5÷2 (неподкисленный исходный раствор) до HCl 60 г/л. Например, при сорбции из раствора, содержащего HCl 60 г/л, получен раствор, содержащий, г/л: Sc 0,5; Ti 0,1, Cr 0,01 и Fe (II и III) 0,011.

Проводя сорбцию из среды, содержащей HCl 20 г/л, и используя в качестве десорбента раствор NH_4F , можно получить концентрат, содержащий скандий, титан и цирконий, без тория. Затем проводят десорбцию раствором $(NH_4)_2CO_3$ и получают торий – содержащий элюат с незначительным количеством примесей Cr, Fe. При сорбции из неподкисленного раствора (pH = 1,5) емкость смолы занята в основном ионами железа. Однако после удаления железа раствором HCl и проведения десорбции $(NH_4)_2CO_3$ элюат оказывается обогащенным скандием.

Максимальная нагрузка КФП-12 по скандию достигнута при сорбции из раствора с содержанием HCl 20–40 г/л [399]. При сорбции из среды с pH = 1,5 потери скандия максимальны и составляют 13,8 %; при концентрации HCl 10–60 г/л потери равны 3,9÷5,1 %.

Основными примесями при извлечении скандия из слабокислых растворов карбоксильным катионитом КБ-2×7П являются хром, железо и алюминий [400]. Максимальная нагрузка КФП-12 по скандию достигнута при сорбции из раствора HCl 20–40 г/л [399].

Самый высокий коэффициент очистки скандия – от хрома и железа. Максимальной чистоты элюат получается при использовании на стадии сорбции неподкисленного раствора. Однако несмотря на это, целесообразно проводить процесс сорбции в кислой среде (HCl 20–40 г/л), когда максимальна нагрузка ионита по скандию и минимальны потери металла на стадии кислотной промывки. Это тем более рационально, что карбонатные элюаты, получаемые в результате десорбции металлов, сорбированных как из неподкисленных, так и подкисленных растворов, необходимо подвергать дальнейшей очистке от примесей.

Наиболее трудноотделимой от скандия примесью является цирконий

[399]. Его сродство к катиониту в кислой среде превышает сродство к этому катиониту скандия.

С целью получения более подробной информации о влиянии на сорбцию скандия различных факторов было составлено уравнение регрессии при использовании в качестве функции отклика динамической обменной емкости (ДОЕ) для следующих интервалов факторов: кислотность раствора $X_1 = 11 \div 25$ г/л; скорость его пропуска $X_2 = 1,3 - 3,5$ мл/(мин $\times$ X см^2); температура $X_3 = 75 \div 90^\circ\text{C}$; отношение высоты колонки к ее диаметру $X_4 = 4 \div 8$ [401]. Максимальное значение ДОЕ реализуется при HCl 25 г/л и составляет 8,3 мг/г (при этом $X_2 = 1,3$ мл/(мин $\cdot$ см^2) $X_3 = 90^\circ\text{C}$, $X_4 = 8$). Процесс сорбции рекомендуется проводить при максимально возможных температуре и отношении высоты колонки к диаметру и минимально возможной скорости пропуска раствора через ионит. Технологически приемлемы $X_2 = 1 - 2$ мл/(мин $\cdot$ см^2); $X_3 = 85 \div 90^\circ\text{C}$; $X_4 = 6 \div 8$.

Исследовано также влияние различных факторов на десорбцию скандия карбонат-содержащими растворами [401]. Переменными параметрами были: элюент Na_2CO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (X_1); способ нейтрализации ионита перед десорбцией 0,1 моль/л Na_2CO_3 или NaOH (X_2); скорость элюирования 1 или 3 мл/(мин $\cdot$ см^2) (X_3); концентрация элюата — 0,5 или 1,5 моль/л (X_4); расход элюента — 20 или 40 мл на 1 г сухого ионита в H^+ -форме. Выходные факторы — степень десорбции и степень чистоты элюата по основным примесям: Th, Ti, Zr, Cr и Fe ($\text{Sc}_2\text{O}_3/\Sigma$ примесей, %). Технологически приемлемая степень десорбции ($\geq 90\%$) оказалась лишь в случае $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, причем нейтрализация перед десорбцией щелочью приводит к лучшим результатам. С учетом этого, наилучшие условия десорбции: $X_3 = 3$ мл/(мин $\cdot$ см^2); $X_4 = 1,5$ моль/л; $X_5 = 30 - 40$ мг/л. При этом степень десорбции составила 90–96 %, чистота 53 %.

Сорбционные качества катионита КФП-12 достаточно стабильны: в течение 10 циклов ДОЕ_{Sc} остается постоянной; не изменяется также статическая обменная емкость по NaOH 0,1 моль/л. Это свидетельствует о том, что в процессе сорбции отравления катионита ионами сопутствующих скандию многовалентных металлов не происходит [401].

Была изучена возможность извлечения скандия из растворов выщелачивания хлоридного плава при комбинированном применении макропористых катионитов КФП-12 и КБ-2 $\times$ 7П [402]. На 1-й стадии сорбцию осуществляли до насыщения ионита скандием, на 2-й — преследовали цель количественного поглощения скандия из 1-го элюата. Для удаления кальция, магния, железа и других металлов катиониты КФП-12 после сорбции обрабатывали раствором HCl 1 моль/л, а КБ-2 $\times$ 7П — раствором NaCl 1 моль/л в количестве пяти колоночных объемов. Для десорбции скандия использовали соответственно $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1,5 моль/л (10 объемов) и HCl 1 моль/л (5 объемов). Скорость пропуска всех растворов

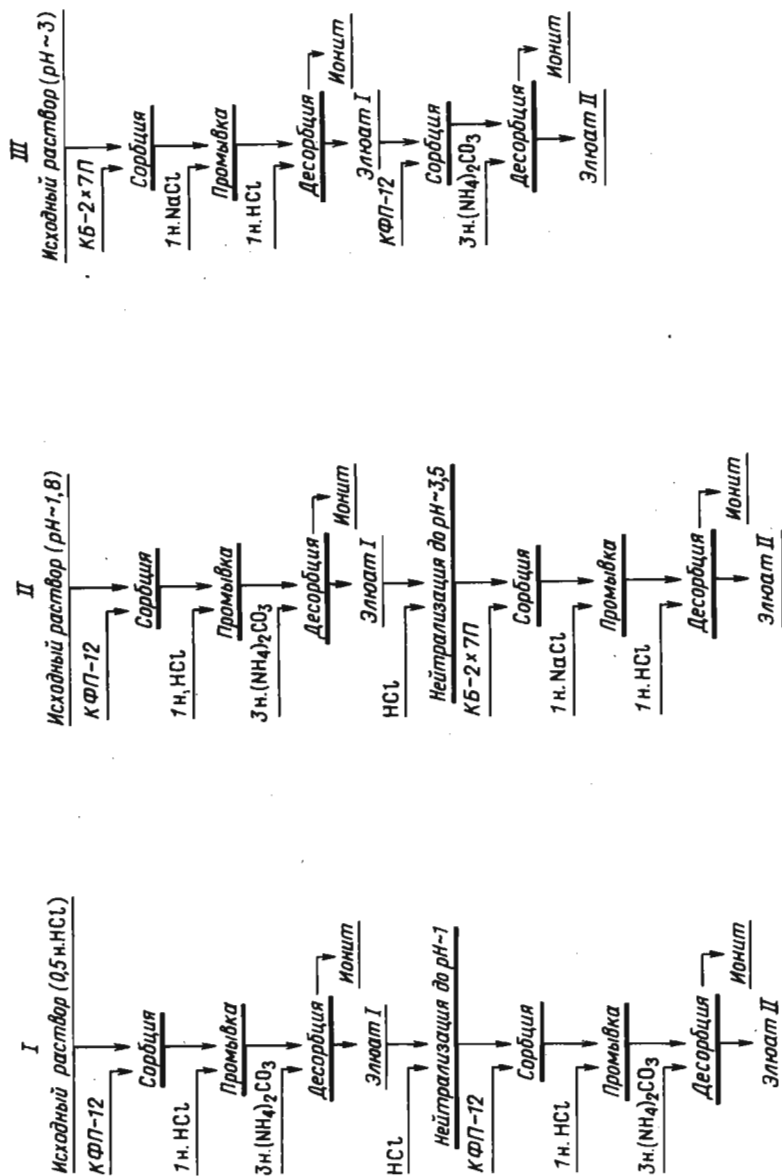


Рис. 28. Принципиальные технологические схемы (I – III) двухстадийного концентрирования скандия на катионитах КФП-12 и КБ-2 $\times$ 7П

составляла 1–2 мл/(мин·см²). Были исследованы три различные схемы двухстадийного концентрирования скандия (рис. 28). Катионит КОП-12 в кислой среде (HCl 0,5–1,0 моль/л) дает высокий эффект очистки скандия при большой емкости и полноте извлечения от хрома, железа и алюминия. Однако титан, цирконий и торий при этом в значительной степени сопутствуют скандию. В то же время из слабокислого раствора (pH = 1÷2) титан, цирконий и торий сорбируются катионитом КОП-12 в значительно меньших по сравнению со скандием количествах. Катионит КБ-2 X 7П эффективно извлекает скандий из раствора с pH ≈ 3, при этом скандию сопутствуют в основном хром, железо и алюминий. Варьируя кислотность растворов на 1-й и 2-й стадиях сорбции, а также тип ионита, можно достичь высокой степени очистки скандия от всех сопутствующих металлов. Наиболее высокая степень обогащения продукта по извлекаемому компоненту достигнута при реализации схемы II. По этой схеме получен скандиевый концентрат, содержащий, %: Sc₂O₃ 73,9; TiO₂ 5,0; ZrO₂ 4,5; ThO₂ 3,7; Cr₂O₃ 1,0; Fe₂O₃ 0,4; Al₂O₃ 0,9 [402].

Один из возможных путей дальнейшей переработки полученного скандиевого концентрата – хлорирование [403]. При выщелачивании огарка образуется раствор, содержащий 1÷20 г/л суммы Sc и Th. Для разделения этих металлов использовано их различие в сорбционном поведении на сульфокатионитах, основанное на различной склонности скандия и тория к гидролизу в водных растворах: торий сорбируется сульфокатионитом из растворов с pH = 2,5÷3,5 в виде полиядерных гидроксокомплексов, скандий в этих условиях сорбируется сульфокатионитом в виде негидролизованых ионов [404].

Сульфокатионит гелевой структуры КУ-2 X 8 для разделения скандия и тория неэффективен [405]. Более целесообразно использование макропористых катионитов. При этом степень очистки скандия от тория и тория от скандия зависит от исходной формы ионита (водная или солевая) и от содержания дивинилбензола в смоле. Оптимальный результат был получен при использовании катионита КУ = 2 X 6П в Na⁺-форме. Изучение условий разделения скандия и тория на этом ионите проводили в динамических условиях при 90°C и отношении высоты колонки к ее диаметру, равным 7,0 [403]. Исходный раствор имел pH = 3,0 и содержал 5 г/л суммы Sc и Th. После сорбции ионит промывали водой, NaCl 1 моль/л и (NH₄)₂CO₃ 1,5 моль/л. При этих условиях торий сорбируется в количествах, значительно превышающих сорбционную емкость по скандию. В процессе сорбции торий вытесняет из фазы смолы скандий. Небольшие количества скандия, оставшиеся в ионите, успешно удаляются промывкой ионита раствором хлорида щелочного металла. Торий практически не вымывается этим реагентом.

Для более детального изучения влияния различных факторов на сорбционное разделение скандия и тория получено уравнение регрессии,

описывающее зависимость динамической обменной емкости катионита по торью (Y₁, ммоль/Th/г) и выхода скандия в фильтрат до проскока тория (Y₂, %) [403]. Независимые переменные варьировали в следующих пределах: pH исходных растворов X₁ = 2,7÷3,3; концентрация тория X₂ = 6,4÷14,0 г/л; скорость пропускания раствора через колонку X₃ = 0,2÷0,8 см³/(мин·см²); отношение высоты слоя смолы к диаметру колонки X₄ = (4÷10). Сорбцию проводили при 90°C и постоянной удельной нагрузке на ионит по разделяемым компонентам (380 мг Th и 590 мг Sc в исходном растворе на 1 г ионита КУ-2 X 6П). Обе функции растут с уменьшением концентрации раствора и скорости его пропускания, а также с увеличением pH раствора и отношения высоты слоя смолы к диаметру колонки. Наибольшее влияние оказывает концентрация тория в исходном растворе и скорость его пропускания через колонку. Максимальные величины функций отклика составляют Y₁ = 1,16 ммоль/л и Y₂ = 56,5 %. В фильтрате (до проскока тория) оказалось 0,04 % Th по отношению к Sc₂O₃. Проскок фиксировали по качественной реакции с арсеназо III (чувствительность 1 мг Th/л).

Оптимальные условия для разделения тория и скандия – граничные значения факторов: pH = 3,3; C_{Th} = 6,4 г/л; скорость 0,2 мл/(мин·см²); отношение высоты колонки к ее диаметру 10. При этом реализуется наивысшая степень очистки скандия от тория (соотношение [Sc] : [Th] в исходном растворе к [Sc] : [Th] в фильтрате), равная 2670 [403]. Согласно [данным работы 405], эта величина достигает 4450, что обеспечивает получение скандиевого продукта, содержащего < 0,1 % Th, а после соответствующей иодатной очистки – < 0,01 % Th, что отвечает требованиям ТУ 95-148–73 для оксида скандия ОС-99 и ОГ-99-9 [405].

Таким образом, технологически приемлемыми методами извлечения скандия из отходов титанового производства являются экстракционный и ионообменный методы. Поэтому представляется интересным рассмотреть вопрос о факторах, влияющих на целесообразность использования того или иного метода. Согласно данным работы [406], экстракция пока не может конкурировать с сорбцией из пульпы с малым содержанием ценного компонента и с концентрированием металлов из сильно разбавленных растворов. Однако жидкие иониты по сравнению с твердыми имеют преимущество по кинетическим характеристикам. Авторы работы [407] также считают, что использование экстракции для переработки растворов или пульпы, содержащей следы ценных металлов, не может быть оправдано ни технически, ни экономически. В работе [408] на примере очистки и концентрирования урансодержащих растворов уточнены концентрации металлов в исходных растворах, при которых целесообразно использование того или иного метода извлечения: использование экстракции более целесообразно при содержании U₃O₈ в растворе, большем 0,9 г/л. При концентрации U₃O₈, меньшей 0,35 г/л более оправдано использование ионного обмена. В промежуточном интервале кон-

концентраций использованные для оценки приемы не позволяют выявить преимущество того или иного метода.

С учетом этого первоначальное концентрирование скандия, по-видимому, целесообразнее проводить сорбционным методом. Для переработки полученного промежуточного скандиевого концентрата следует использовать экстракцию.

2. БОКСИТЫ

При переработке бокситов на глинозем методом Байера и спеканием с известью 95–100 % скандия остается в красном шламе, который представляет промышленный интерес как сырье для извлечения скандия и других редких металлов [409, 410]. Повышение содержания оксида скандия в красном шламе по сравнению с исходным бокситом объясняется меньшим выходом этого продукта, чем глинозема.

При восстановительной плавке красного шлама (содержащего до 0,02 % Sc_2O_3 [411]) на чугуна и саморассыпающийся алюмокальциевый шлак в шлак переходит скандия до 0,012 % [412]. В процессе выщелачивания шлака содовыми растворами в образующейся твердой фазе (белитовом шламе) остается 95–98 % Sc. Белитовый шлак, содержащий в 1,65 раза больше скандия, чем красный шлак [411, 412], является перспективным сырьем для извлечения скандия при условии комплексной переработки.

Для извлечения скандия, лантана, алюминия и титана белитовый шлак сульфатизируется серной кислотой [413]. Максимум извлечения этих металлов (90 %) достигается при сульфатизации концентрированной H_2SO_4 при 200°C в течение 1 ч и выщелачивании 1,25 моль/л H_2SO_4 в течение 40 мин при 50°C и ж : т = 10.

Комиссарова Л. Н. с сотрудниками [385] предлагают способ переработки белитовых шламов с извлечением из них оксида скандия, титанового и магниевого концентратов, а также оксида алюминия. Белитовый шлак, содержащий, %: Fe_2O_3 3,2; TiO_2 4,3; CaO 33,0; Na_2O 3,9; Al_2O_3 13,6; SiO_2 15,5; MgO 2,73; Sc_2O_3 0,008–0,01, после измельчения сульфатизировали серной кислотой и выщелачивали водой при т : ж = 1 : 2. Выход скандия на этом переделе составлял 90 %. Фильтрат обрабатывали избытком 10 %-ного раствора NaOH для отделения алюминия. Гидроксиды промывали 5 %-ным раствором NaOH. При охлаждении выделялся $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с выходом 50÷60 кг на 1 т чистого Sc_2O_3 . После подкисления фильтрата в виде гидроксида был получен алюминий с выходом 85–88 % от содержания в белитовом шламе. Для отделения скандия от титана и некоторых других металлов четвертой–шестой групп периодической системы элементов щелочной кек растворяли в серной кислоте, взятой с 20 %-ным избытком от теоретически необходимого количества. Образовавшиеся сульфаты прокаливали при 700°C

в течение 3–4 ч, после чего обрабатывали водой (т : ж = 1 : 10) при комнатной температуре в течение 30 мин.

Сущность этого процесса заключается в различной термической устойчивости сульфатов скандия и сульфатов металлов четвертой–шестой групп. Сульфат скандия при этой температуре устойчив, остальные – разлагаются и при водном выщелачивании остаются в осадке [420]. Остаток, таким образом, представляет собой титановый концентрат с содержанием TiO_2 70–80 % и выходом титана 75–80 %. В нем также концентрируются Th, Ta, Nb, Zr. В раствор переходят натрий, RЗЗ, незначительная часть тория, магния, марганца и скандий с выходом 95–96 %. При pH = 5,3 осаждаются гидроксиды и основные карбонаты железа, скандия и частично марганца. В растворе остаются магний, натрий, марганец. Из этого раствора выделяют 60 %-ный концентрат MgCO_3 , содержащий примеси марганца, натрия, кальция с выходом магния от содержания в белитовом шламе 80 %. Осадок основных карбонатов, содержащих скандий, растворяют в HCl. После отделения осадка кремниевой кислоты раствор нейтрализуют до pH = 1÷3 и обрабатывают равным объемом 20 %-го Na_2CO_3 при 20–23°C. Осадок – железистый кек направляют в отвал, фильтрат подкисляют HCl и осаждают раствором аммиака гидроксиды. Выход скандия на этом переделе 96 %. Осадок растворяют в HCl и доводят pH раствора до 2,5, после чего фторидом натрия осаждают комплексный фторид скандия–натрия. Этот осадок обрабатывают серной кислотой для удаления избытка серного ангидрида. Сульфат скандия растворяют в воде и раствором аммиака осаждают гидроксиды, которые затем растворяют в HCl и проводят эфирную экстракцию роданида скандия. Последний выделяют из эфирного слоя и окончательно очищают щавелевой кислотой. После прокалики оксалата получают Sc_2O_3 с содержанием основного вещества >99,7 % и выходом 60–80 %.

Описанное извлечение скандия является примером типичной технологии с использованием методов осаждения, характеризующейся многостадийностью, сложностью и малой производительностью. Использование на заключительной стадии экстракции не раскрывает всех возможностей и достоинств этого прогрессивного метода, а использование в качестве экстрагента эфира нетехнологично из-за его высокой пожароопасности.

Изложенный выше способ переработки красных шламов обладает следующими существенными недостатками [394]: 1) восстановительная плавка красного шлама требует значительных капитальных и энергетических затрат; 2) процесс последующего вскрытия скандия усложнен в связи с переходом его соединений в трудноосвобождаемую форму и необходимостью большого расхода реагента из-за наличия в шлаке больших количеств соединений кальция. С точки зрения автора работы [394], более перспективны способы, основанные на прямом вскрытии

красного шлама минеральными кислотами. Поэтому представляет интерес переработка красного шлама на алюможелезный коагулянт для очистки сточных вод [414]. При выщелачивании красного шлама отработанными травильными растворами заводов черной металлургии или кислотами образуются растворы коагулянта и кремнеземистый остаток, содержащий 70–80 % SiO_2 — сиштоф, использующийся в качестве сырья для получения стройматериалов. Скандий при выщелачивании переходит в раствор, где его содержание составляет около 10 мг/л. В перспективе раствор алюможелезного коагулянта также представляет интерес как сырье для извлечения скандия.

Была изучена возможность извлечения из боксита РЗЭ, Ga, Ti, V, Sc [415]. Боксит, содержащий 0,002 % Sc_2O_3 , обрабатывали HCl. При этом с раствором терялось 10–15 % Sc. Очищенный от железа — белый боксит с низким содержанием SiO_2 перерабатывали по методу Байера, при высоком содержании SiO_2 — обрабатывали H_2SO_4 . Скандий извлекали из кислых растворов (2 мг/л) ДЭГФК; извлечение >90 %; общее извлечение скандия 70–80 %. Следует, однако, отметить, что применение экстракции при столь низких концентрациях скандия вряд ли целесообразно.

Автором работы [416] изучена комплексная переработка красного шлама или низкосортного боксита с использованием жидкостной экстракции. Проведено укрупненное испытание плавки красного шлама или боксита на чугуна. Скандий, как и большинство других редких металлов, переходит в шлак. Если в красном шлаке содержится $7 \cdot 10^{-4}$ % Sc, то в шлаке — 10^{-3} %. В чугуне содержание скандия < 10^{-5} %. После выщелачивания шлака 30 %-ной H_2SO_4 и фильтрации экстракцией 5 %-ным раствором ДЭГФК в керосине с добавкой 2 % 2-этилгексанола все компоненты, кроме железа и алюминия, извлекаются в органическую фазу. Резэкстракцию проводят 10 %-ным раствором Na_2CO_3 . После гидролитического отделения титана резэкстракт возвращают на стадию резэкстракции до достижения уровня концентраций элементов в растворе, приемлемых для их промышленного извлечения (обычно 2–3 цикла). В полученном редкометальном концентрате содержится 84 % ZrO_2 , остальное — соединения РЗЭ, тория, ванадия и скандия.

3. ЦИРКОНИЕВЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ

Циркониевые концентраты в зависимости от их качества и назначения перерабатываются несколькими методами [6, 80]. При сульфатизации цирконового концентрата большая часть скандия переходит в растворимое состояние и при выщелачивании сульфатной массы водой переходит в раствор вместе с железом, алюминием, титаном и другими примесями, причем циркон остается практически неизменным [6]. Степень извлечения скандия из цирконовых концентратов разных месторождений раз-

лична и при сульфатизации серной кислотой при 180–220°C в течение 30–120 мин изменяется от 51,2 до 75,9 % [417]. Степень извлечения скандия при сульфатизации серной кислотой зависит от измельчения цирконового концентрата [418]: она составляет 29–45 % в случае неизмельченного концентрата; предварительное измельчение повышает степень извлечения до 59–61 % (температура процесса 200–220°C). При сульфатизации цирконовых концентратов пиросульфатами щелочных металлов (650–670°C) степень извлечения скандия составляет 65–80 % и не зависит от степени измельчения концентрата [418]. Гидроксиды, осажденные из раствора после сульфатизации циркона, обогащаются скандием в 6–7 раз по сравнению с содержанием его в исходном концентрате [6].

При переработке цирконовых концентратов по известково-хлоридной технологии скандий распределяется по всем промпродуктам схемы, но концентрируется главным образом в маточных растворах после выделения основного сульфата циркония [417, 419]. Степень соосаждения скандия с основным сульфатом циркония $14 \div 23$ % [419]. Это расхождение, вероятно, связано с условиями осаждения основного сульфата циркония. Степень концентрирования скандия зависит от условий проведения технологических операций. При большей остаточной концентрации циркония в маточном растворе соосаждается скандия меньше, а извлечение его в раствор на первом и втором выщелачиваниях возрастает с увеличением кислотности. Регулируя кислотность и остаточную концентрацию циркония в маточных растворах, можно повысить извлечение скандия в них после выделения основного сульфата циркония, а из этих растворов скандий может быть утилизирован без нарушения основной технологической схемы [419].

При переработке цирконовых концентратов хлорированием [80], как указано выше, скандий хлорируется несколько хуже циркония [6]. При этом значительная часть скандия переходит в возгоны. Хлориды скандия, оставшиеся в огарке, легко выщелачиваются водой. Гидроксиды, осажденные из этого раствора, содержат 1–1,3 % Sc_2O_3 , т.е. происходит обогащение скандием в $40 \div 50$ раз. Та часть скандия, которая перешла в возгоны вместе с хлоридом циркония, может быть легко отделена от него при очистке хлорида циркония дистилляцией при 650°C. Хлорид скандия останется при этом вместе с другими примесями в нелетучем остатке. При использовании для очистки хлоридов циркония солевого фильтра хлорид скандия останется в солевом расплаве [6].

Метод спекания с кремнефторидом калия наименее целесообразен для концентрирования скандия в отходах производства. При переработке цирконовых концентратов другими методами содержание скандия в отходах повышается до 20 раз, причем он присутствует в этих продуктах в виде соединений, растворяющихся в воде или в слабых растворах кислот.

Опубликованные работы [421, 422] по извлечению скандия при переработке цирконийсодержащего сырья связаны с изучением путей извлечения скандия из маточника после осаждения основного сульфата циркония при переработке цирконовых концентратов по известково-хлоридной технологии. Из-за низкой концентрации скандия в этих растворах Sc_2O_3 $2,1 \cdot 10^{-3}$ г/л при среднем содержании основного компонента ZrO_2 0,7 г/л экстракция скандия непосредственно из этих растворов нецелесообразна, так как возможны при этом большие потери экстрагента. Первоначальное концентрирование скандия осуществимо в процессе нейтрализации сбросных маточных растворов. Опыты по осаждению суммы гидроксидов металлов из этих растворов мелом с использованием радиоактивного изотопа ^{46}Sc показали, что скандий на 99,8 %

Таблица 25. Влияние различных факторов на экстракцию скандия 100 %-ным ТБФ из растворов сложного состава $C_{\text{Sc}} = 1,5 \cdot 10^{-3} C_{\text{с.ф.}}$ [421]

X_{H^+} , моль/л	$C_{\text{с.ф.}}$, моль/л	$V_{\text{в}}/V_0$	D_{Sc}	$E_{\text{Sc}}, \%$	Характер расслаивания фаз
Экстракция из HNO_3					
6,5	3,40	3,0	0,0647	2,1	Не расслаивается
6,5	1,66	2,5	0,312	11,1	100 % (объемн.) эмульсии по отношению к V_0
8,3	1,66	2,5	0,417	14,3	50 % ^{*1}
8,3	1,66	2,5	2,75	52,3	0 ^{**}
6,5	0,792	3,0	0,943	23,9	80 %
6,5	0,422	3,0	1,56	34,2	50 %
6,5	0,422	1,0	1,41	58,5	15 %
6,5	0,422	1,3	0,902	73,0	10 %
6,5	1,92	1,0	1,17	53,9	0 ^{**}
Экстракция из HCl					
6,5	0,422	1,0	5,60	84,8	80 %
6,5	0,422	$V_{\text{ЛОФ}}:$	$D_{\text{общ}} =$	92,6	20 % от $V_{\text{ТОФ}}$
		$V_{\text{ТОФ}}:$	$= 3,80;$		
		$V_{\text{в}} =$	$D_{\text{ЛОФ}} =$		
		$= 23:1:$	$= 1,57$		
		$: 1$	$D_{\text{ТОФ}} =$		
			$= 8,92$		

Примечание: ЛОФ — легкая органическая фаза; ТОФ — тяжелая органическая фаза.

^{*1} — Последовательная экстракция, 1-я ступень; ^{**} — то же, 2-я ступень; ^{**} — обработка полиакриламидом; ^{**} — то же, 30 % (объемн.) ТБФ в керосине.

переходит в шлам следующего состава, %: Sc_2O_3 0,032; ZrO_2 13,5; ZrO_2 неразл 0,3; Fe_2O_3 0,6; TiO_2 0,25; CaO 3,2; Al_2O_3 8,8; H_2O 73,3. Для экстракционного извлечения скандия сернокислые растворы мало пригодны из-за невысокой растворимости соединений скандия в растворах серной кислоты [6]. Кроме того, образующийся при этом CaSO_4 затрудняет проведение процесса. Согласно результатам работы [423], скандий можно отделить от железа, титана, алюминия и кальция экстракцией ТБФ из растворов HNO_3 . Поэтому далее шлам перерабатывали растворением в азотной кислоте и экстрагировали скандий из полученного раствора 100 %-ным ТБФ [421].

Как следует из данных табл. 25, значения коэффициента распределения скандия D_{Sc} при экстракции из раствора с концентрацией солевого фона ($C_{\text{с.ф.}}$) 3,40 моль/л значительно ниже (как минимум на порядок) D_{Sc} при экстракции из растворов HNO_3 , содержащих микро- и макроколичества скандия [424]. Малые величины D_{Sc} обусловлены подавлением экстракции скандия цирконием, который в данном случае является макрокомпонентом и экстрагируется несколько лучше (Ишимори и др.). Это подтверждается увеличением значений D_{Sc} при уменьшении $C_{\text{с.ф.}}$ в исходном растворе (см. табл. 25). Расслаивание в рассматриваемой экстракционной системе затруднено.

С увеличением концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе улучшает расслаивание (см. табл. 25) и несколько увеличивает D_{Sc} . Снижение $C_{\text{с.ф.}}$ при росте отношения объемов фаз $V_0/V_{\text{в}}$ позволило добиться лучших результатов. Но даже при 0,422 моль/л СФ и $V_0:V_{\text{в}} = 3:1$ содержание эмульсии по отношению к общему объему органической фазы составило 10 %. При последовательной экстракции свежими порциями ТБФ вторая экстракция характеризовалась полным отсутствием эмульсии, однако расслаивание фаз при первой экстракции осталось неудовлетворительным.

Присутствию одной из причин затруднения коалесценции может быть присутствие в экстракционной системе кремния, для удаления его исходный раствор был обработан 5 %-ным раствором полиакриламида (ПАА) с последующей фильтрацией образовавшихся твердых продуктов. Экстракция из такого раствора протекала при полном отсутствии эмульгирования.

В работе [425], посвященной изучению влияния межфазных пленок ди-2-этилгексилфосфатов циркония на скорость расслаивания эмульсии в экстракционных системах, как и в работе [421], обнаружено, что с уменьшением кислотности и повышением концентрации циркония увеличивается время коалесценции вплоть до полного ее прекращения. Кроме того, вслед за авторами работы [425] нами найдено, что добавление октанола и повышение температуры не приводит к ускорению коалесценции [421]. Аналогичное влияние на коалесценцию различных факторов позволило предположить образование в изучаемой системе

алкилфосфатов циркония, ухудшающих коалесценцию эмульсии, так как известно, что ТБФ с той или иной скоростью в зависимости от различных факторов гидролизуетс с образованием ди- и монобутилфосфорных кислот [426]. Вероятно, на образование эмульсии в рассматриваемой системе влияет присутствие кремния, а также и алкилфосфатов циркония.

Для изучения поведения скандия и циркония — макрокомпонента системы, отделение которого от скандия вызывает наибольшие трудности, составлен материальный баланс совместного распределения скандия и циркония на стадиях двухступенчатой последовательной экстракции 100 % ТБФ ($V_B/V_0 = 2,5$) и реэкстракции водой ($V_B/V_0 = 1/3$). Количество скандия и циркония в исходном растворе принимали равными 100 %, $C_{с.ф} = 1,66$ моль/л; $X_{HNO_3} = 8,3$ моль/л (табл. 26).

Как следует из данных 26, на первой ступени в органическую фазу переходит 92,8 % от первоначально поступившего в систему циркония. На второй начинает экстрагироваться скандий (44,9 %). Это подтверждает предложенное выше объяснение причины подавления экстракции скандия. Из табл. 26 также следует, что большая часть скандия и весь цирконий реэкстрагируются из органической фазы за 4—5 ступеней. Немонотонное уменьшение количества реэкстрагировавшихся скандия или циркония с увеличением номера реэкстракта объясняется реэкстракцией азотной кислоты.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что использование азотнокислой системы для извлечения скандия ТБФ целесообразно при невысоком содержании циркония (не выше 0,05 моль/л) [421].

Другим путем переработки суммы гидроксидов металлов, выделен-

Таблица 26. Распределение скандия и циркония на стадиях последовательной экстракции [421]

Продукт	Экстракция I		Экстракция II	
	Sc, %	Zr, %	Sc, %	Zr, %
Рафинат	85,7	7,2	40,8	3,2
Органическая фаза	14,3	92,8	44,9	4,0
Реэкстракт:				
1-й	5,0	25,4	10,1	0,6
2-й	4,5	43,4	11,2	2,3
3-й	1,9	19,9	9,7	1,1
4-й	1,2	4,1	5,6	Не обн.
5-й	—	—	1,4	То же
Органическая фаза после реэкстракции	2,9	—	6,3	—
Невязка баланса	1,2	—	0,6	—

ных из маточного раствора после осаждения основного сульфата циркония является растворение их в соляной кислоте и проведение экстракции скандия из полученного раствора 100 %-ным ТБФ [421]. Изучение экстракции скандия и циркония из раствора $MgCl_2$ при $V_B/V_0 = 2$, $C_{Mg} = 5$ моль/л, $C_{Sc} = 1,73$ г/л, $C_{Zr} = 7,59$ г/л показало, что скандий из хлоридных растворов экстрагируется несколько лучше циркония — $\beta_{Sc/Zr} = 4,2$ (табл. 27).

Таблица 27. Результаты экстракции скандия и циркония 100 %-ным ТБФ из растворов $MgCl_2$ [421]

Показатель	Раздельная экстракция		Совместная экстракция	
	Sc	Zr	Sc	Zr
Содержание в водной фазе, г/л	1,40	7,18	0,104	7,06
Содержание в органической фазе, г/л	0,665	0,811	3,27	1,05
D	0,475	0,113	31,4	0,149

* $\beta_{Sc/Zr}$ при раздельной экстракции 4,20, при совместной — 211.

Данные о совместной экстракции показывают, что цирконий в отличие от экстракции из азотнокислых растворов не подавляет экстракции скандия, а напротив, увеличивает значение D_{Sc} , т.е. является по отношению к скандию высаливателем. Коэффициент разделения $\beta_{Sc/Zr}$ при этом достигает 211 (см. табл. 27). Результаты экстракции скандия из маточных растворов подтверждают данные о совместной экстракции скандия и циркония. Значения D_{Sc} при экстракции из растворов HCl значительно выше, чем при экстракции из азотнокислых растворов, и достигают 5,6. Степень извлечения скандия при этом составляет 84,8 % (см. табл. 25). Для подавления образования эмульсии также необходимо введение ПАА.

Представляет интерес экстракция растворами ТБФ в керосине. Вследствие образования при этом трехфазной системы в ТОФ наблюдается значительное концентрирование скандия (см. табл. 25). Использование трехфазной системы для извлечения скандия позволяет создать простую и эффективную технологическую схему, характеризующуюся высокой степенью концентрирования ценных компонентов. Ниже приведены основные операции этой схемы.

1. Экстракция в условиях, обеспечивающих образование ТОФ.
2. Отделение ТОФ, содержащей скандий, от ЛОФ, представляющей собой почти чистый разбавитель (в данном случае керосин). Отделение

ТОФ от ЛОФ в значительной степени упрощает дальнейшее ведение процесса, так как приводит к сокращению рабочих потоков.

3. Промывка ТОФ для очистки скандия от примесей. При наличии соответствующего оборудования образование ТОФ можно эффективно использовать для извлечения и концентрирования скандия [427].

Таким образом, солянокислая экстракционная система в отличие от азотнокислой позволяет в самом начале процесса извлечения скандия отделить его от основной массы макрокомпонента — циркония [421].

Авторы работы [422], используя методы математического планирования эксперимента, выявили условия селективного извлечения скандия экстракцией ТБФ из раствора, полученного в результате обработки вышеупомянутого шлама соляной кислотой. В качестве параметров оптимизации были выбраны извлечение скандия E_{Sc} , коэффициенты разделения $\beta_{Sc/Fe}$ и $\beta_{Sc/Al}$. По влиянию на параметры оптимизации независимые переменные располагаются в следующем порядке: концентрация кислоты $\gg$ концентрация металла $>$ концентрация ТБФ $>$ соотношение фаз. При $C_{HCl} = 8$ моль/л $E_{Sc} = 99,4\%$, $\beta_{Sc/Fe} = 2460$ и $\beta_{Sc/Al} = 2634$.

4. ОТХОДЫ ВОЛЬФРАМОВОГО И ОЛОВЯННОГО ПРОИЗВОДСТВ

При переработке вольфрамитовых концентратов гидрометаллургическим методом скандий практически полностью остается в кеках от выщелачивания содового спека: концентрация его в кеке повышается примерно в 2,5 раза по сравнению с содержанием в исходном вольфрамите, т.е. пропорциональна выходу кека [6]. Содержание оксида скандия в этих кеках составляет от сотых до десятых долей процента. При пирометаллургической переработке вольфрамитовых концентратов с получением ферровольфрама скандий переходит в шлак, при этом наблюдается обогащение шлака скандием в 3 раза [6].

При процессе восстановительной плавки оловянных концентратов скандий также переходит в шлак [6].

Кеки переработки вольфрамитовых концентратов, шлаки производства ферровольфрама или олова предложено вскрывать соляной или серной кислотой. Первичное концентрирование скандия достигается путем осаждения его в составе фторида, применения карбонатной или экстракционной технологии. Большое распространение в экстракционных технологических схемах извлечения скандия получили алкилфосфорные кислоты. Схема, предложенная в работе [428], была использована для извлечения скандия как из вольфрамитовых кеков, так и из шлаков оловянной плавки. Исходный раствор, полученный при выщелачивании шлаков оловянной плавки, содержал Sc 0,15–0,3 г/л и HCl 1–2 моль. Экстракцию проводили раствором Д2ЭГФК 0,3–1 моль/л в керосине. После реэкстракции концентрированной HF и последующей сульфатизации был получен "первичный" оксид скандия с содержанием

72 % Sc_2O_3 при извлечении 80–82 %. Основная трудность приведенной технологической схемы заключалась в появлении на границе раздела фаз третьей фазы, обусловленной образованием алкилфосфатов циркония, титана и олова [429].

Кроме отмеченных недостатков — выделения третьей фазы и затруднительности реэкстракции, процесс экстракции Д2ЭГФК характеризуется большими потерями экстрагента с рафинатом из-за его быстрого разрушения кислыми растворами и неэффективностью отделения скандия от сопутствующих ему циркония, тория и ванадия. Поэтому экстракцию Д2ЭГФК целесообразно использовать лишь для предварительного концентрирования скандия и первичной его очистки от железа, титана, алюминия и частично от РЗЭ.

Дальнейшая переработка первичного оксида скандия состояла в многостадийной очистке от примесей методами дробного осаждения в последовательности: осаждение оксалатов, их прокаливание и переведение в хлоридный раствор, осаждение тиосульфата скандия, растворение осадка тиосульфата в HCl, осаждение иодатов, титана, циркония и тория, осаждение гидроксида скандия из иодатного раствора, растворение его в HCl, второе осаждение оксалата скандия и его прокаливание до оксида чистой 99,7 % (марки ОС-99) [430]. Извлечение скандия в ОС-99 при переработке вольфрамитового кека 70,4 %, шлаков оловянной плавки — 55,4 %.

В технологической схеме Горного бюро США в качестве исходного продукта используется непосредственно вольфрамитовый концентрат, содержащий 0,058 % Sc [6]. Схема аналогична рассмотренной ниже схеме извлечения скандия из ураново-железистых кеков.

Схема извлечения скандия из вольфрамитовых кеков [431] проверена в лаборатории в укрупненном масштабе (рис. 29). Вскрытие исходного продукта проводят 98 %-ной H_2SO_4 . В результате "карбонатной" очистки скандий отделяется от примесей железа, марганца и титана. Окончательную очистку проводят роданидной экстракцией диэтиловым эфиром и осаждением оксалата скандия. Чистота полученного оксида скандия 99,99 %, извлечение 80–88 %. В качестве экстрагентов авторами работы [425] были испытаны также изоамиловый спирт, бутилацетат и ацетофенон.

Известно об извлечении скандия диэтиловым эфиром, а также трибутилфосфатом из остатка выщелачивания вольфрамовых руд [432], а также проведено сравнение методов извлечения скандия из железистого шлама вольфрамового завода [423]. Пробу высушенного шлама, содержащего 40 % Fe, выщелачивали концентрированной HCl или H_2SO_4 5 моль/л. Из солянокислого раствора предварительно экстрагировали диэтиловым эфиром железо. Из раствора кислоты 6 моль/л за три стадии эфиром извлекается 97 % Fe. По первому варианту далее из раствора HCl 0,5 моль/л в присутствии NH_4NCS за три ступени экстра-

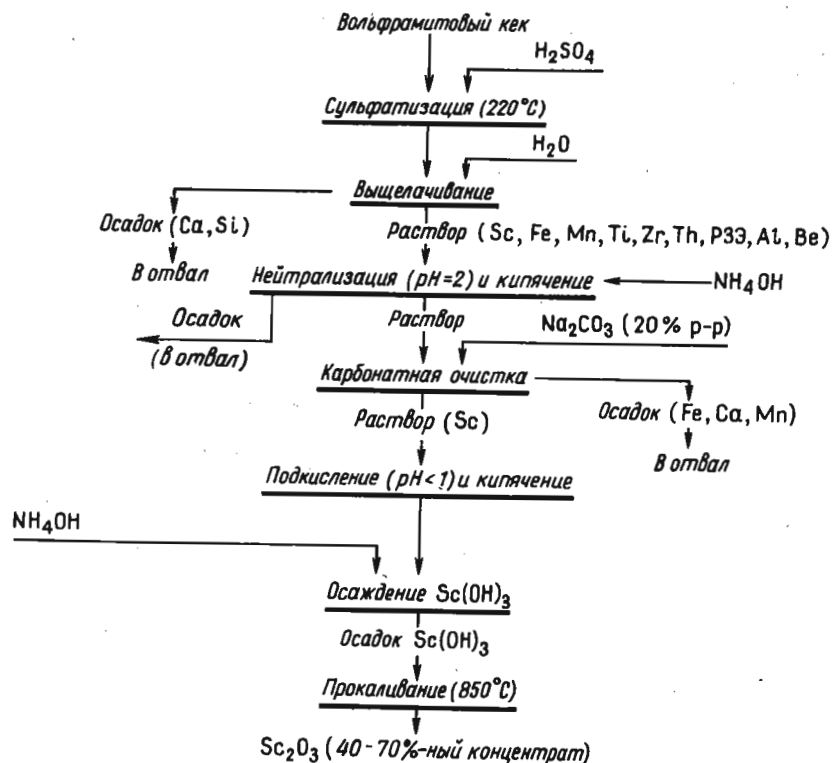


Рис. 29. Технологическая схема переработки вольфрамитовых кеков сернокислотным способом

гируют скандий эфиром. Экстракция протекает практически количественно. Из экстракта отгоняют эфир, остаток обрабатывают концентрированной HNO_3 , осаждают скандий тартратом аммония после прокаливания при 600°C получают Sc_2O_3 . По второму варианту после удаления железа эфиром скандий экстрагируют ТБФ из концентрированного раствора HCl . Далее проводят резэкстракцию водой, осаждают тартрат скандия и после прокаливания получают Sc_2O_3 . Извлечение скандия по третьему варианту связано с восстановлением Fe^{3+} в растворе H_2SO_4 сернистым газом до Fe^{2+} и с экстракцией скандия первичным амином марки ИМТ. Далее проводят резэкстракцию скандия раствором HCl 2 моль/л и получают Sc_2O_3 . По этому варианту получают наименее чистый оксид скандия. По первому и второму вариантам оксид скандия содержит кремний и алюминий. От кремния оксид скандия может быть очищен обработкой HF [433].

В результате сравнения роданидного, ферроцианидного и ацетилацетонного методов получения оксида скандия из "черных шламов" вольфрамового производства установлено, что целесообразность использования того или иного метода определяется составом "черных шламов" [434]. В работе [435] описан трудоемкий процесс извлечения скандия из вольфрамитов. Вольфрамитовые кеки обрабатывают горячей H_2SO_4 и осаждают скандий в виде гидроксида. В результате проведения ферроцианидной очистки от железа получают $\text{Sc}(\text{OH})_3$, содержащий 0,4 % Fe . Окончательную очистку от железа проводят, экстрагируя FeCl_3 диэтиловым эфиром. Затем экстрагируют роданид скандия, эфирную фазу упаривают досуха и после двойного переосаждения скандия в виде гидроксида и оксалата получают чистый оксид скандия.

Другой метод очистки от примесей — хлорирование смеси активированного угля и неочищенного Sc_2O_3 в кварцевой трубке при $900-1000^\circ\text{C}$. Возгонку ScCl_3 проводили при 780°C в токе азота. Полученный этим способом ScCl_3 содержит 0,009 % Fe и незначительное количество других примесей [436].

Известен также способ получения оксида скандия из фторидного концентрата, содержащего 2–10 % Sc^* . Концентрат получают из вольфрамитов после выделения из него вольфрама и олова выщелачиванием NaOH с последующим выщелачиванием твердого остатка соляной кислотой. Из солянокислого раствора скандий и ряд сопутствующих ему элементов осаждают в виде фторидов. Фторидный концентрат обрабатывают серной кислотой; из образовавшегося раствора с помощью раствора аммиака осаждают гидроксиды. Осадок промывают 1 %-ным раствором NH_4NO_3 , после чего растворяют в 5–15 %-ной HNO_3 при 90°C . Раствор разбавляют водой до содержания скандия 5–15 г/л, добавляют винной кислоты 80–100 г/л и доводят раствором аммиака pH до 6,3–7,0. Полученный осадок отделяют, промывают 0,1 %-ным раствором NH_4OH и растворяют в 5–30 %-ной HCl . Из раствора скандий осаждают 20 %-ной щавелевой кислотой. Осадок отделяют, промывают и прокаливают. Выход и чистота полученного оксида скандия не указаны. Вероятно, этот способ имеет значение как препаративный, и для получения значительных количеств соединений скандия едва ли может быть пригоден.

Применительно к концентратам оксида скандия, получаемым из вольфрамитовых кеков, с содержанием 1–10 % Sc_2O_3 была разработана следующая технологическая схема. Экстракцию проводили из растворов, содержащих NH_4Cl 4 моль/л, NH_4NCS 1 моль/л и HCl 1 моль/л, 70 %-ным раствором ТБФ в керосине. После промывки экстракта раствором, содержащим NH_4Cl 4 моль/л и NH_4NCS 1 моль/л при pH = 2,5, резк-

* Petru F., Kołoc I., Brozek V. a.o. Пат. СССР № 144116, кл. 12 м 17/00, 01.01.1972.

стракцию скандия из органической фазы осуществляли HCl 2 моль/л либо горячим раствором щавелевой кислоты 150 г/л. Конечный продукт — 99 %-ный Sc_2O_3 [437].

Представляет интерес и технологическая схема получения 99 %-ного оксида скандия из первичного оксида, полученного по кремнефторидной технологии и содержащего 25–45 % Sc_2O_3 [437]. По этой схеме для отделения примесей применяют сначала экстракцию из растворов

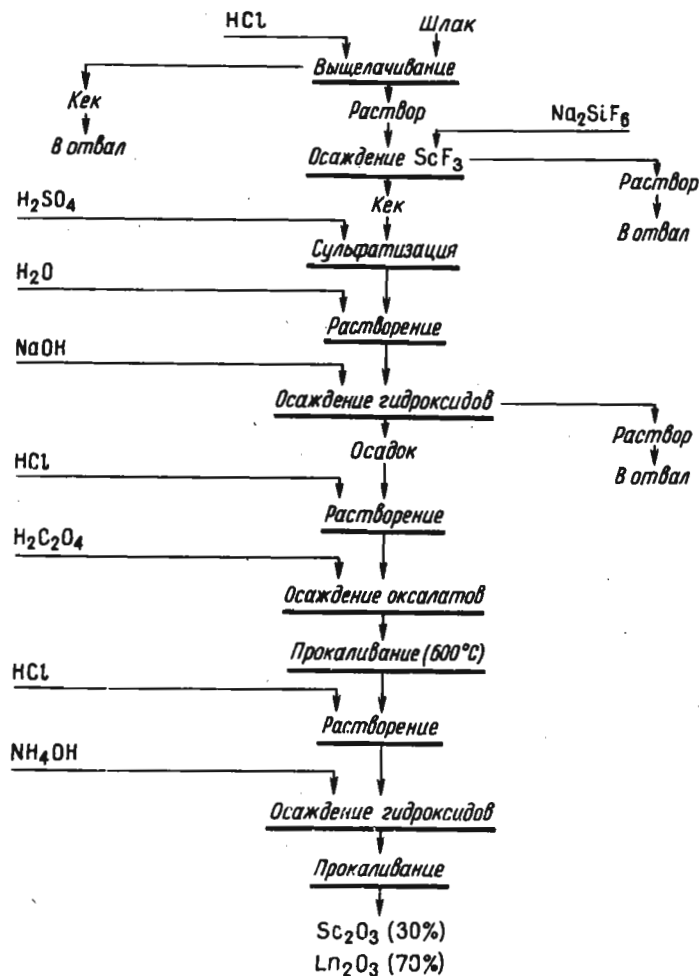


Рис. 30. Кремнефторидная схема извлечения скандия из шлаков от выплавки ферровольфрама

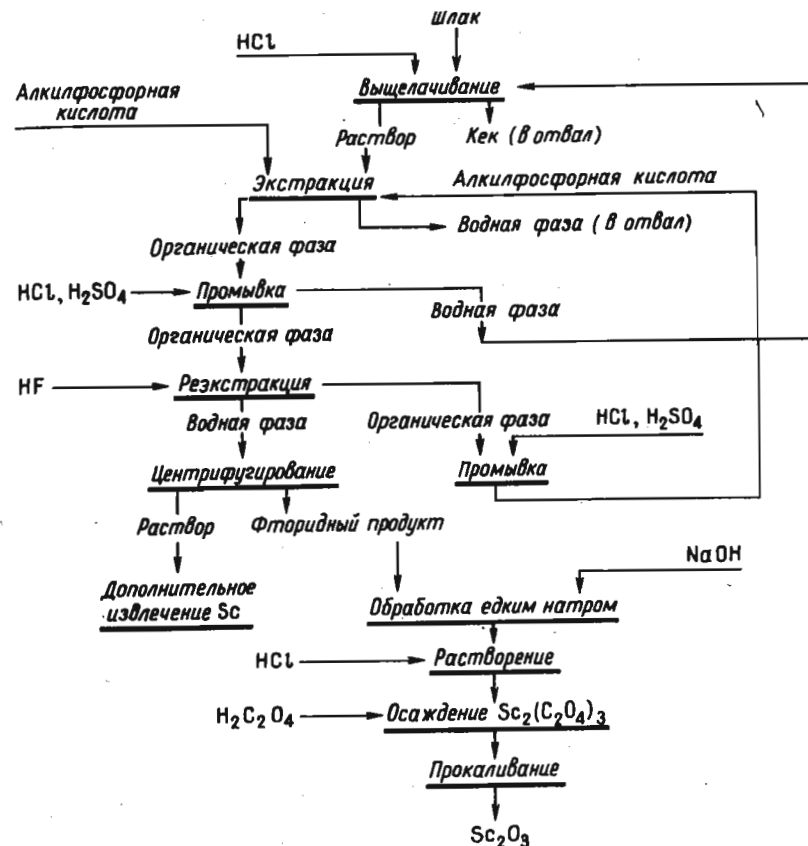


Рис. 31. Технологическая схема извлечения скандия из шлаков оловянного производства

HNO_3 100 %-ным ТБФ, а затем последовательную экстракцию — 100 %-ным ТБФ и 50 %-ным ТБФ в керосине из растворов HCl .

Типичные технологические схемы извлечения скандия из отходов вольфрамового и оловянного производства показаны на рис. 30, 31 [21].

5. УРАНОВЫЕ РУДЫ

Урановые руды перерабатывают кислотными, или содовыми способами [438]. Данные о поведении скандия при содовой обработке урановых руд в литературе отсутствуют, однако на основании данных о его поведении при гидрометаллургической переработке вольфрамитовых

руд можно предположить, что скандий останется в кеках от выщелачивания [6].

Кислотное вскрытие урановых минералов проводят серной или азотной кислотами, при котором скандий переходит в раствор. Так, при кислотной переработке руды на заводе в Солт-Лейк-Сити (США), содержащей наряду с ураном микропримесь скандия, он переходит в раствор (Sc_2O_3 0,001 г/л).

В США внедрен также в производстве метод извлечения скандия из сернокислых сбросных растворов, содержащих Sc_2O_3 до 10^{-3} г/л. При экстракции урана раствором додецилфосфорной кислоты 0,1 моль/л в керосине и последующей резэкстракции HCl 10 моль/л скандий остается в органической фазе. Поскольку полученная органическая фаза является оборотной, в ней накапливается скандий (до 0,1 г/л), а также торий, титан и частично РЗЭ. После резэкстракции HF и обработки концентрата щелочью полученные гидроксиды растворяют в HCl и гидролизом отделяют основную массу примесей титана, циркония и железа.

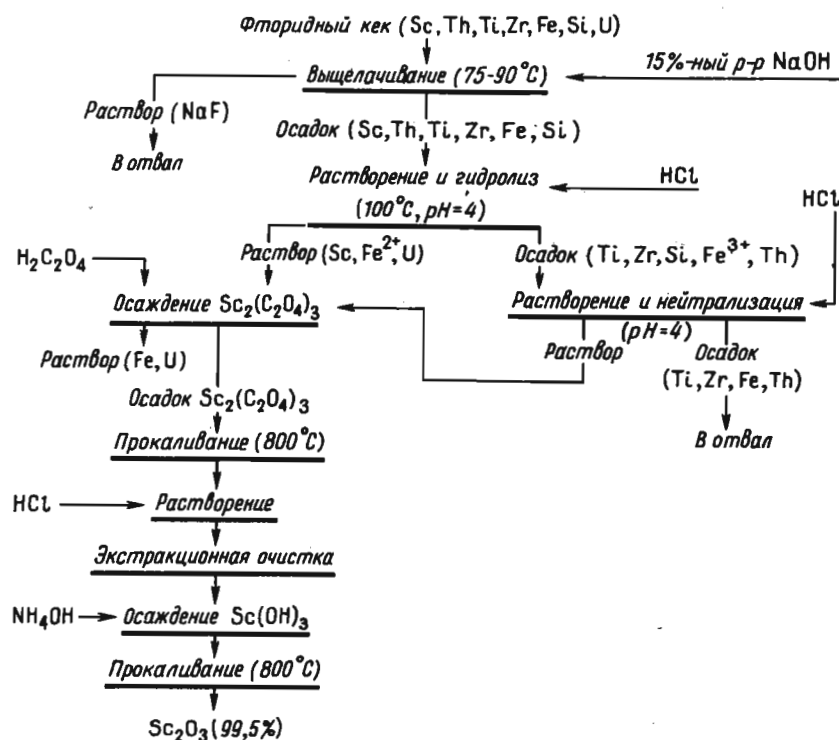


Рис. 32. Технологическая схема извлечения скандия из скандиево-ториевого кека

Из фильтрата, содержащего скандий с примесями урана и железа, осаждается оксалат скандия. Окончательную очистку проводят экстракцией ТБФ из раствора HCl или диэтиловым эфиром из хлоридно-роданидного раствора. В результате получают Sc_2O_3 чистотой 99,5 % [439].

При экстракции урана 0,1 моль/л раствором додецилфосфорной кислоты в керосине скандий переходит в органическую фазу вместе с ванадием, торием и титаном. Уран резэкстрагируют HCl 10 моль/л; скандий остается в органической фазе и концентрируется (Sc_2O_3 до 0,1 г/л) вместе с торием и титаном. Экстрагент регенерируют и плавиковой кислотой вымывают скандий и торий. Скандиево-ториевый кек перерабатывают по схеме, показанной на рис. 32.

При сернокислотном выщелачивании давидитовых скандийсодержащих концентратов (Австралия) [440, 441] скандий также переходит в раствор, в котором, помимо урана и скандия, содержатся, г/л: ThO_2 0,05; TiO_2 0,2; Al_2O_3 8,0; Fe_2O_3 5,0; FeO 15; V_2O_5 0,4; Cr_2O_3 0,25; CaO 0,7; MgO 2,5; Y_2O_3 0,22; La_2O_3 0,05; CeO_2 0,3. Скан-

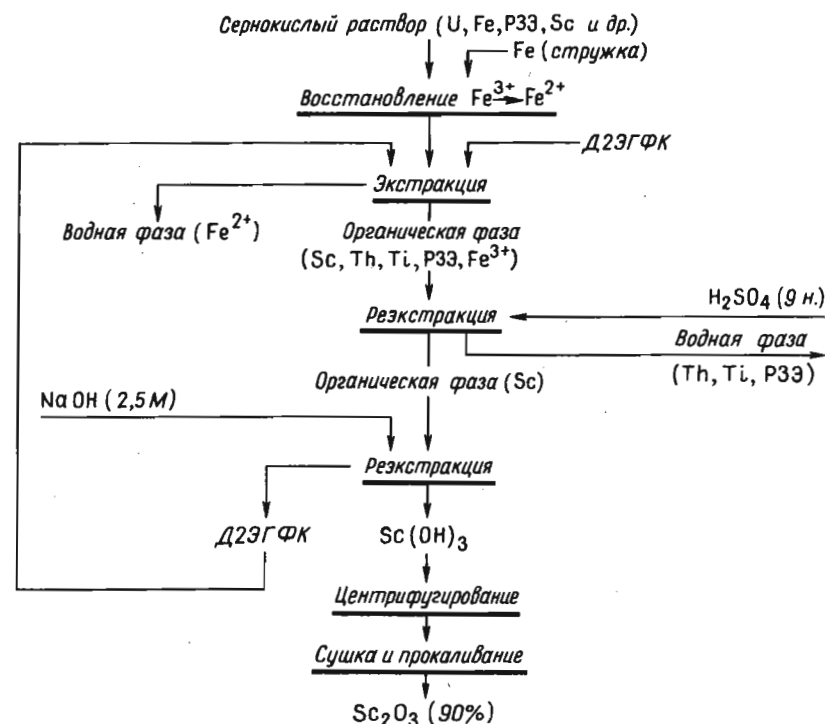


Рис. 33. Технологическая схема извлечения скандия из сернокислых ураносодержащих растворов

дий экстрагируют раствором Д2ЭГФК 0,1 моль/л в керосине с добавлением 4 %-ного нонилового спирта для предотвращения образования эмульсии. Чтобы Fe(III) не перешло в органическую фазу вместе со скандием, его восстанавливают в Fe(II), вводя железную стружку. Трехкратная экстракция обеспечивает практически полный переход скандия в органическую фазу. Примеси тория, РЗЭ, ванадия, перешедшие в органическую фазу, реэкстрагируют 9 н. серной кислотой. После этого скандий выделяют из раствора в составе $\text{Sc}(\text{OH})_3$, обрабатывая органическую фазу раствором NaOH 2,5 моль/л. По этой схеме (рис. 33) извлекается 80 % скандия; чистота Sc_2O_3 99,8 %.

В американском патенте^{*1} описано извлечение скандия из фторидного скандий-ториевого кека, содержащего 5–20 % Sc и 10–40 % Th. Кек, как и в предыдущем случае [439], получают путем реэкстракции из раствора додецилфосфорной кислоты в керосине после нескольких циклов экстракции – реэкстракции урана. Однако в рассматриваемом варианте схемы уран реэкстрагировали концентрированной HCl, а скандий, торий и другие остающиеся после реэкстракции урана в органической фазе металлы – соединением $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$. После обработки кека КОН 6 моль/л и растворения полученных гидроксидов в HNO_3 3 моль/л к раствору добавляли насыщенный раствор иодата калия, взятого в 50 %-ном избытке. Торий при этом переходил в осадок в виде $4\text{Th}(\text{IO}_3)_4 \cdot \text{X} \cdot \text{KIO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. После отделения тория раствор нейтрализовали до $\text{pH} = 6 \div 9$ раствором аммиака и в присутствии NH_4Cl осаждали гидроксиды. Осадок растворяли при 70–90°C в HCl 1,5 моль/л и при кипении осаждали оксалат скандия. Для разложения оставшегося KIO_3 необходим 100 %-ный избыток щавелевой кислоты. Осаждение происходит более полно при выдерживании раствора в течение 8 ч. Прокаливание оксалата для получения оксида скандия вели при 800°C в течение 1 ч. Извлечение скандия из исходного раствора 85 %, чистота конечного продукта 99 % по основному веществу.

Извлечение скандия из сбросных сернокислых растворов уранового производства (Sc_2O_3 до 0,04 г/л), описанное в американском патенте^{*2}, проводят в последовательности: введение нитрат-иона, извлечение урана эфиром, дополнительное подкисление и экстракция скандия ТБФ, удаление железа промывкой, реэкстракция скандия и РЗЭ водой. Окончательную очистку проводят экстракцией эфиром из роданидных растворов. Полученный оксид скандия имеет чистоту 99,5 %; извлечение его 69 %. Из рафината после экстракции скандия в качестве побочного продукта получают также концентрат РЗЭ.

В технологической схеме Горного бюро США в качестве исходного

продукта используют непосредственно ураново-железистые кеки, содержащие 0,14 % Sc. Разложение исходного сырья и перевод скандия в раствор проводят раствором H_2SO_4 5 моль/л. Первичное концентрирование скандия осуществляют экстракцией первичным амином (10 %-ный раствор Праймен ИМТ в керосине). Достигаемое при этом обогащение получаемого продукта по скандию равно ≈ 30 , степень извлечения $E = 98$ %. При этом скандий отделяется от Fe(II), Ti, Mn, Al, Zr (рис. 34).

Реэкстракцию скандия ведут HCl 2 моль/л. После осаждения гидроксидов раствором аммиака и растворения их в HCl следует ионообменное отделение урана на анионите. Заключительная очистка состоит в экстракции скандия из роданидных растворов МИБК, осаждении оксалата скандия из реэкстракта и прокаливания. Схема обеспечивает получение оксида скандия чистотой 99,6 % и извлечение 90 % [442].

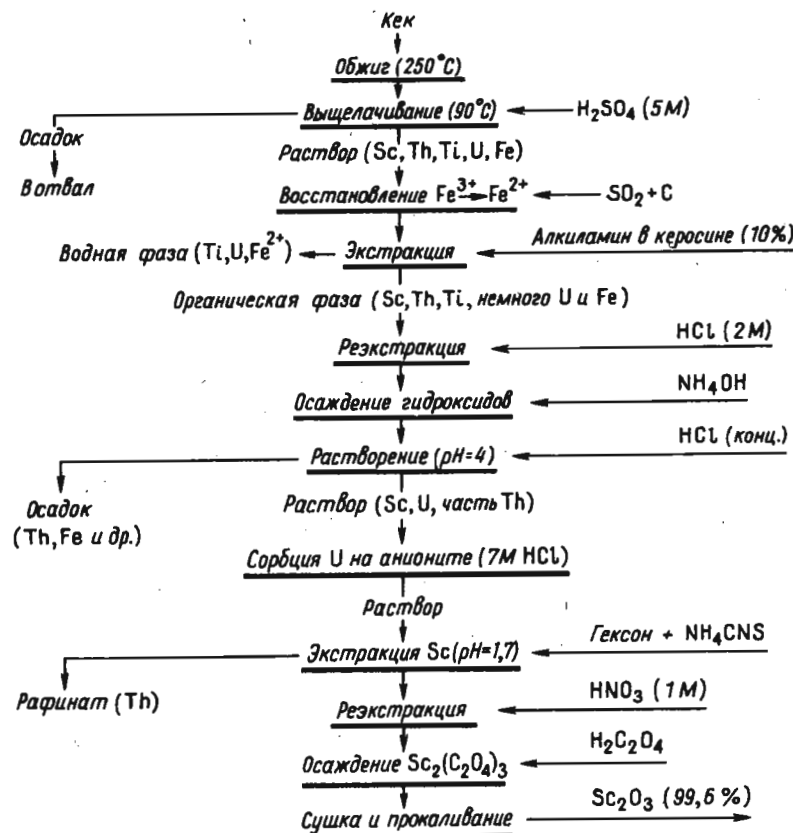


Рис. 34. Технологическая схема извлечения скандия из продуктов переработки урановых руд

^{*1} Moore I. D., Schiff N. N. Пат. США, № 3146063, 1964.

^{*2} Kuhlman C. W., Lang G. P. Пат. США № 3013859, 1961.

Разработана отечественная схема извлечения скандия в процессе переработки глинисто-пиритных руд, содержащих уран, фосфор и РЗЭ. Скандий извлекается из отходов переработки продуктов по экстракционной технологии. После соответствующей обработки межфазного продукта экстракцией ТБФ из него извлекаются уран и железо, а затем скандий. В результате осаждения из резкстракта оксалата и прокаливания получается 99 %-ный оксид скандия [443].

6. ДРУГИЕ ВИДЫ СЫРЬЯ

При восстановительной плавке железных руд или материалов, содержащих повышенное количество оксида железа, скандий полностью переходит в шлак. Об этом свидетельствуют данные о поведении скандия при плавке различных материалов с получением чугуна [444, 445]. Содержание скандия в шлаке выше, чем в исходном материале, вследствие меньшего количества шлака, чем этого материала.

Был исследован процесс извлечения оксида скандия из некоторых видов шлаков производства чугуна [431]. Шлаки содержат 0,06 % Sc_2O_3 ; основные примеси — оксиды кальция, алюминия, марганца, железа и кремния. Схемой предусмотрена в основном та же последовательность технологических операций, которая предложена авторами этой работы для получения оксида скандия из вольфрамитовых кеков. Исходный продукт вскрывают 98 %-ной H_2SO_4 при 220°C ($\tau : \text{ж} = 1 : 1$). Для отделения примеси алюминия от раствора, получаемого после разложения, применен метод осаждения скандия NaOH (алюминий остается в растворе). После растворения гидроксидов, содержащих до 1 % Sc_2O_3 , в серной кислоте, раствор обрабатывают карбонатом натрия или аммония, т.е. проводят "карбонатную" очистку. Далее следуют операции экстракции роданида скандия с последующим осаждением оксалата. Чистота получаемого оксида > 99,99 %, извлечение ≈ 85 %.

Аналогичная технологическая схема разработана для извлечения скандия из пироксенитов, содержащих, %: SiO_2 50; Fe_2O_3 10; MgO 15; CaO 20; Al_2O_3 1,5; Sc_2O_3 0,016 [445]. Для разложения пироксенита проводят сплавление его с едким натром, а спек растворяют в 18 %-ной соляной кислоте. Полученный раствор нейтрализуют раствором аммиака до $\text{pH} = 2$ и вливают в 20 %-ный раствор соды. Содовый раствор подкисляют, кипятят для удаления CO_2 при этом осаждаются гидроксиды. В этом продукте содержится 4–7 % Sc_2O_3 при извлечении 80–90 %. Основные содержащиеся в нем примеси — алюминий, кальций, титан и цирконий. Посредством роданидной экстракции и осаждения оксалатов из этого продукта получен оксид скандия чистотой 99,99 % при общем извлечении из исходного пироксенита 70–75 %.

Разработаны также методы выделения скандия из зол каменного угля [446]. После щелочного вскрытия золы каменного угля и обработки

полученного плава 18 %-ной соляной кислотой последующие операции проводят, как описано выше [431]. Чистота полученного оксида скандия 99,6 %.

Золу бурого угля, содержащую, %: Sc_2O_3 0,012; SiO_2 65,8; Al_2O_3 18,8; Fe_2O_3 12,1; MgO 1,0; TiO_2 0,88; CaO 0,7, вскрывают, сплавляя со щелочью при 600°C в течение 2 ч. В процессе водного выщелачивания плава при 70°C и $\tau : \text{ж} = 1 : 5$ отделяют основную массу алюминия и частично кремний. В остатке содержится, %: Sc_2O_3 0,011 (90 % от исходного); Na_2O 4,2; Al_2O_3 2,55; MgO 1,40; TiO_2 1,22; CaO 0,98; основа — SiO_2 и Fe_2O_3 . Следующая операция — обработка суспензии остатка CO_2 . В карбонатный раствор вместе со скандием переходят основные количества кальция и магния, а также Ti, Al, Ga, Fe, Si, Cu, Y и РЗЭ. Раствор подкисляют серной кислотой до $\text{pH} = 1$ и осуществляют ионообменное концентрирование скандия на фосфорилированной целлюлозе. Десорбируют скандий 10 %-ным раствором карбоната аммония. После подкисления полученного раствора соляной кислотой и его кипячения осаждают гидроксиды водным раствором аммиака. В прокаленном оксиде скандия содержится 94,4 % основного вещества, 3 % TiO_2 , десятые доли процента Y_2O_3 и SiO_2 . Выход скандия составляет 64 % [447]. Следует отметить, что из-за отсутствия в литературе систематических и обоснованных данных о скандиеносных углях, а также об отработанных режимах сжигания углей перспектива использования их в качестве сырья на скандий неопределенна.

Известно несколько работ по извлечению скандия из тортвейтита. Для вскрытия тортвейтита применяли сплавление со щелочью, выщелачивание и осаждение гидроксидов или оксалатов при строго контролируемых условиях. Айя проводил карбидизацию руды углеродом при 1800°C. Образовавшуюся смесь карбидов он разлагал соляной кислотой, получая раствор хлоридов. Твердый остаток содержал углерод, диоксид и карбид кремния. Виккери хлорировал смесь руды с углем при 800–850°C, остаток выщелачивал разбавленным раствором соляной кислоты и фильтровал. При этом извлекаются 98 % Sc_2O_3 и 96 % Ln_2O_3 . Для очистки скандия был использован ионный обмен [121, с. 83–84; 92–100].

Разработаны также методы извлечения скандия из тортвейтита в виде фторида [21]. Например, руду смешивают с MgF_2 , добавляют раствор KCl и HCl . Полученную пасту нагревают при невысокой температуре с образованием MgCl_2 и растворимого в воде гексафтороскандиата калия, который затем выщелачивают водой из реакционной массы. Скандий осаждают в виде гидроксидов; дальнейшая его очистка не обсуждается. По другому методу, смешивают тортвейтит с NH_4HF_2 и нагревают смесь до 400°C в токе сухого воздуха. Кремний удаляют в виде SiF_4 . Фториды скандия и других металлов смешивают с кальцием и нагревают в танталовом тигле до 1400°C. Образовавшийся богатый скандиевый сплав

легко растворяется в соляной кислоте. Скандий очищают последовательно экстракцией роданида диэтиловым эфиром и ионным обменом.

Для извлечения в лабораторном масштабе скандия из концентрата тортивейтита ($2,3\% \text{ Sc}_2\text{O}_3$) последний сплавляли с каустической содой [21]. Плав выщелачивали водой, после чего осадок гидроксидов растворяли в соляной кислоте и переосаждали обработкой NH_4OH . Осадок вновь растворяли в HCl , доводили кислотность до 6–8 моль/л и экстракцией диэтиловым эфиром извлекали железо. От остальных примесей скандий отделяли экстракцией эфиром из солянокислого-роданидного раствора (0,5 моль/л по HCl). Экстракт, содержащий скандий, смешивали с концентрированной HCl и на водяной бане отгоняли эфир. Из солянокислого раствора осаждали основной тартрат скандия — аммония. Извлечение скандия 96 %; в оксиде скандия, полученном при прокаливании тартрата, содержалось 3 % Y_2O_3 .

Анализ существующих технологических схем получения скандия из различных промпродуктов и специфика его поведения позволяют сделать следующие выводы. В любой из технологических схем получения оксида скандия можно выделить три основных этапа: 1) первичное концентрирование; 2) получение технического оксида скандия (или богатого скандиевого концентрата); 3) очистка с целью получения чистого (>99 %) оксида. Каждый из этапов может состоять из ряда технологических операций, так как ни один из предложенных способов, как правило, не позволяет отделить скандий за одну операцию от какой-либо группы элементов.

Наиболее перспективны для выделения и очистки скандия методы жидкостной экстракции и ионного обмена. Эти методы в большинстве случаев более эффективны, чем осаждение, возгонка и др. Применение экстракции и ионного обмена возможно на всех этапах извлечения скандия. Однако для первичного концентрирования более целесообразны процессы ионного обмена. Экстракцию рационально применять для очистки скандиевых концентратов (содержание скандия $\geq 0,5\%$).

Согласно технологическим схемам, используют или предлагают использовать различные экстрагенты и иониты; рекомендуют также последовательное применение двух различных экстрагентов или ионитов. Для первичного концентрирования скандия из сернокислых или солянокислых растворов с низким его содержанием (10^{-3} – $5 \cdot 10^{-2}$ г/л) используют в основном "жидкие ионообменники" (ДЭЭГФК, первичные амины) или твердые иониты (КФП-12). Метод экстракции ТБФ из солянокислых и азотнокислых сред применим главным образом для очистки концентратов, содержащих не менее 1 % Sc_2O_3 . Экстракцию роданида скандия эфирами и кетонами из смешанных роданидно-хлоридных растворов (NH_4NCS до 500 г/л) целесообразно использовать на заключительных этапах очистки, когда основная масса примесей уже отделена и объемы растворов невелики.

Опыт извлечения скандия из имеющих практическое значение видов

его сырья свидетельствует о необходимости более широкого применения экстракции и ионного обмена в его технологии. Эти методы позволят упростить ее, что снизит стоимость скандиевой продукции, а, значит, расширит сферы ее применения в различных областях техники.

Глава V. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СКАНДИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

1. ВОССТАНОВЛЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Известны следующие способы получения скандия из его соединений — оксида, хлорида и фторида: 1) электролитическое — из расплавленных галогенидных сред; 2) металлотермическое — из хлорида или фторида; 3) электролитическое — из расплава оксида скандия во фтороскандиате натрия.

Восстановление скандия, как показано недавно [448], проходит ступенчато: $\text{Sc}^{3+} \xrightarrow{e^-} \text{Sc}^{2+} \rightarrow \dots \rightarrow \text{Sc}$ через стадию получения скандия со степенью окисления 2+. Ряд соединений скандия (2+) с галогенидами выделен и изучен, например CsScCl_3 , RbScCl_3 , RbScBr_3 , CsScBr_3 .

Значения энергии Гиббса образования оксида, хлорида и фторида скандия при различной температуре приведены на рис. 36. Как видно, ScCl_3 характеризуется меньшими значениями $-\Delta G_T$ и термодинамически восстановление скандия из хлорида более предпочтительно по сравнению с восстановлением из оксида или фторида.

Электролиз расплавленных галогенидных сред

Металлический скандий впервые получен в 1937 г. В. Фишером [449] электролизом расплава хлоридов скандия, калия и лития при 700°C на жидком катоде из химически чистого цинка. Хлорид скандия получали хлорированием оксида, содержавшего в сумме менее 0,1 % Yb и Lu и менее 0,5 % Zr , Hf и Th , смесью S_2Cl_2 и Cl_2 при 1200°C в кварцевой трубке; продукт очищали сублимацией. Электролит содержал 5 г ScCl_3 , 18 г KCl , 15 г LiCl . Схема устройства электролизера для получения скандия показана на рис. 35. Катодом служил металлический цинк (40 г), дистиллированный в вакууме в кварцевой посуде, анодом — вольфрамовая проволока, выполнявшая одновременно функции мешалки. Напряжение на электродах 3–3,5 В, сила тока 2–3 А. В течение 1 ч выделялось ~90 % Sc . По окончании электролита температуру поднимали до 800°C и проводили отстаивание. В итоге получали сплав цинка с 2 % Sc , который

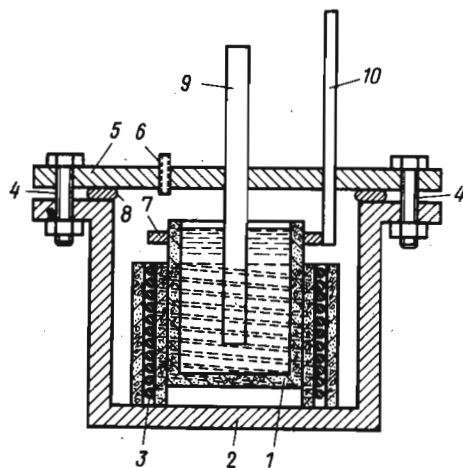


Рис. 35. Электролизер для получения скандия: 1 – графитовый тигель; 2 – корпус электролизера; 3 – обмотка электрообогрева; 4 – стягивающие болтовые соединения; 5 – крышка; 6 – штуцер для подвода аргона; 7 – кольцо; 8 – уплотнение; 9 – графитовый электрод; 10 – электрошина

очищали дистилляцией при 1250°C в вакууме. При этом цинк, небольшие количества калия и лития удалялись. Полученный металл содержал около 20 % оксида скандия, для отделения которого расплав фильтровали через вольфрамовый фильтр в среде водорода, получая металл в виде спекшейся светло-серой массы. По данным химического анализа, содержание скандия в металле 94–98 %; суммы Si и Al 0,3–0,5 %; Fe 0,2–0,5 %.

Металлотермическое восстановление из хлорида и фторида

Кальциетермическое восстановление скандия из хлорида или фторида описано в ряде работ [450, 451]. Предпочтение отдается фториду, поскольку он не гигроскопичен и его легче получить в чистом виде. Для этого Sc_2O_3 нагревают в токе безводного HF в платиновых лодочках при $600–750^{\circ}\text{C}$ в течение 16 ч. Более высокая температура дает возможность получить фторид с меньшим содержанием кислорода, но при этом увеличиваются потери из-за возгонки ScF_3 . Кальций очищают плавкой и многократной перегонкой в вакууме 1,33 мкПа при 1350°C , собирая в покрытом вольфрамом танталовом конденсаторе. Восстанавливают ScF_3 при $1550–1600^{\circ}\text{C}$ в индукционной печи в среде гелия или аргона, кальций берут с избытком в 10 % по отношению к необходимому по

реакции $2\text{ScF}_3 + 3\text{Ca} = 2\text{Sc} + 3\text{CaF}_2$ количеству. Получающийся расплавленный скандий собирается в нижней части тигля. После охлаждения шлак (CaF_2) легко отделяется от металла. Полученный скандий содержит примеси тантала и кальция.

Снижение температуры восстановления до 1100°C , а следовательно, получение более чистого по содержанию тантала скандия, возможно при добавлении к шихте LiF, образующего с CaF_2 эвтектику, и цинка для получения легкоплавкого сплава Sc–Zn–Ca. После отделения шлака металлический сплав нагревают в вакууме, получая скандиевую губку, а затем переплавляют ее в вакуумной дуговой печи. Содержание металлических примесей в скандии составляет 0,3 % [452].

В качестве восстановителя при получении скандия из фторида применяли также алюминий. Реакция $\text{ScF}_3 + 3\text{Al} = \text{Sc} + 3\text{AlF}$ начинается при $840 \pm 5^{\circ}\text{C}$ [451]. Кинетика восстановления до 22–96 % описывается уравнением $k\tau = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$; величина кажущейся энергии активации 411,0 кДж/моль (до 900°C) и 176,0 кДж/моль (выше 900°C).

Восстановление ScCl_3 кальцием [450] протекает весьма бурно при 850°C (в среде аргона). В результате высокотемпературной выдержки и последующего охлаждения получают королек скандия, который отделяют от солевой массы. Тигель из молибдена частично корродирует. Скандий очищали вакуумной сублимацией в молибденовом аппарате при 1600°C и 0,0133 Па. Конденсат представлял собой серебристые чешуйки; чистота металла не указана.

Применение щелочных металлов для восстановления скандия из ScCl_3 [451] позволяет существенно снизить температуру процесса до $350–500^{\circ}\text{C}$ и таким образом снизить степень загрязнения скандия материалом тигля. Избыток металла восстановителя и его хлорид легко отделяется от скандия. Недостатки способов этой группы – большое сродство восстановителя к кислороду, что ведет к загрязнению скандия, и трудно

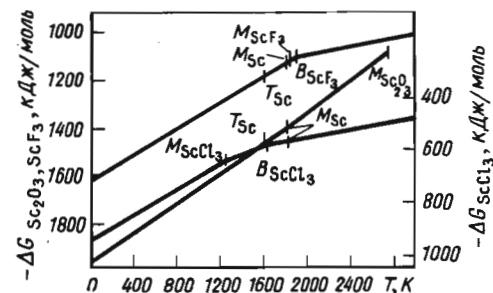


Рис. 36. Температурная зависимость ΔG_T образования оксида, фторида и хлорида скандия:

M – температура плавления; B – температура кипения; T – фазовый переход: 1 – ScF_3 ; 2 – Sc_2O_3 ; 3 – ScCl_3

контролируемые условия процесса из-за весьма бурного восстановления. По этой причине применяли двухстадийное восстановление ScCl_3 . На первой стадии после дегазации ScCl_3 в танталовом тигле при 370°C и разрежении 0,00133 Па добавляли калий, и смесь выдерживали при 400°C в течение 15 ч. На второй — добавляли натрий и довосстанавливали скандий при 1000°C за 8 ч при разрежении 0,00133 Па. В полученном металле (чистота 90 % Sc) содержалось менее 0,001 % щелочных металлов, до 0,5 % примеси других металлов, основная примесь — кислород.

Известно, также применение магния для восстановления скандия из ScCl_3 [453], в результате которого получали сплав магния с содержанием 14 % Sc; образовавшийся MgCl_2 и избыток магния удаляли вакуумной сепарацией¹.

Температурная зависимость ΔG_T образования оксида, фторида и хлорида скандия показана на рис. 36.

Электролиз расплава оксида скандия и фтороскандиата натрия

Способ предложен Р. Викири². Он основан на электролитическом выделении скандия из раствора Sc_2O_3 в расплавленном Na_3ScF_6 . При 800°C растворимость Sc_2O_3 в Na_3ScF_6 составляет около 2 % (по массе). По мере снижения концентрации скандия в электролите добавляют новые порции оксида скандия. Способ аналогичен способу получения алюминия электролизом глинозема, растворенного в расплавленном криолите.

На рис. 37 показана схема лабораторного электролизера для полу-

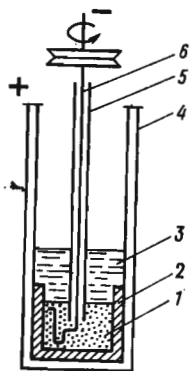


Рис. 37. Схема лабораторного электролизера с жидким цинковым катодом для получения скандия: 1 — сплав $\text{Zn}+\text{Sc}$; 2 — внутренний тигель из MgO ; 3 — электролит (расплав хлоридов); 4 — анод (графитовый тигель); 5 — труба из MgO ; 6 — катод (проволока из вольфрама)

ния скандия описываемым способом. Графитовый тигель, помещенный в печь, обогревается снаружи электрическим током и выполняет роль анода. Другой графитовый электрод помещен в центре тигля. Печь помещена в кожух, закрываемый крышкой со штуцером для подвода аргона или гелия.

При периодически осуществляемом процессе электролиза (лабораторный вариант) в тигель помещают 12,5 г NaF , смешанного с 10,0 г ScF_3 ; смесь нагревают до 800°C и в расплав загружают 0,45 г Sc_2O_3 , который растворяют при перемешивании. Затем закрывают крышку, удаляют воздух из объема электролиза, замещая его аргоном или гелием, и начинают электролиз (сила тока 35 А, напряжение на электродах 6 В); в процессе электролиза подогревать электролит не требуется. За 15 мин получают 0,15 г металлического скандия в виде гранул; выход по току составляет около 50 %. Металл отделяют механически после измельчения затвердевшего электролита. Данные о чистоте металла отсутствуют.

Перед металлотермическими электролитический способ имеет ряд преимуществ: скандий не загрязняется материалом тигля, отсутствует необходимость в вакуумной дистилляции избытка металла-восстановителя. Способ может быть реализован как непрерывный с выгрузкой металла, взвешенного в расплавленном электролите, со дна электролизера; возможен вариант, по которому получается легированный скандием алюминий (если использовать жидкий алюминиевый катод).

2. ПОЛУЧЕНИЕ СКАНДИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Для получения скандия высокой чистоты либо используют исходные вещества максимальной чистоты, либо сублимируют металл в вакууме. Наиболее чистый оксид скандия, применяемый для получения фторида или хлорида, характеризуется данными, приведенными в табл. 28.

Сумма содержания долгоживущих естественных радиоактивных элементов в Sc_2O_3 составляет не более $1 \cdot 10^{-10}$ Ку/г. Содержание основного вещества определяется условно по разности между 100 % и суммой содержания контролируемых примесей. Товарный оксид скандия упаковывают в полиэтиленовые мешки и деревянные ящики.

При кальциетермическом получении скандия используют оксид скандия высшей чистоты, который переводят во фторид в платиновой посуде при $600-750^\circ\text{C}$ в среде безводной смеси HF и аргона [451]. Более высокая температура дает возможность получить фторид с меньшей примесью кислородсодержащих соединений. Переплавку фторида скандия в среде HF не проводят из-за его летучести при этой температуре. Восстановление проводят в танталовом тигле металлическим четырехкратно дистиллированным кальцием, взятым с избытком в 10 %, в среде гелия или аргона при $1550-1600^\circ\text{C}$. Получающийся жидкий скандий скапливается на дне тигля, фторид кальция образует верхний, шлаковый слой. После

¹ Schmidt F. A., Carlson O. N. — Пат. США № 3846121, 10.07.1974.

² Патент США № 3111467 от 19.11.1963 г.

Таблица 28. Состав наиболее чистого Sc_2O_3 *

Sc_2O_3 , % не менее	При				
	Y_2O_3	Yb_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO
99,9	0,005	0,005	0,005	0,003	Оксид 0,01
99,0	0,05	0,05	0,05	0,01	Оксид 0,05

*Проспект В/О "Техснабэкспорт", Внешторгиздат. Изд. № 36М589/17.

охлаждения металл и шлак легко разделяются. Полученный скандий содержит значительное количество растворенных в нем кальция и тантала.

Вакуумную очистку скандия проводят в два этапа: сначала вакуумную разливку, затем — сублимацию. При вакуумной разливке при 1550–1600°C удаляют избыток кальция, ScF_3 и другие летучие примеси. При последующей сублимации скандия в остатке остается тантал, кислородсодержащие соединения, например Sc_2O_3 . Температура дистилляции — от 1350 до 2000°C. При более низкой температуре дистилляции получается металл с меньшим содержанием примесей, хотя скорость процесса существенно ниже. Так, при 1350°C в вакууме 0,133 мкПа скорость сублимации скандия составляет 0,5 г/ч.

Ниже приведено содержание примесей в зависимости от температуры сублимации, частей по массе на миллион частей скандия¹: С 39/20; О 46/98; F 14/144; Fe 19/25; Ta 3/130.

Наиболее чистый металлический скандий содержит 99,98 % (по массе) основного вещества. Наиболее чистые образцы скандия, полученные для изучения магнитных свойств, содержали следующие примеси (в частях на миллион частей скандия) [451]:

H 75 — 357; C 30 — 386; N 1,8 — 38; O 129 — 393;

F 10 — 900; Na 3 — 40; Mg 0,4 — 2; Al 1 — 3; Si 2 — 6;

Cl 1 — 9; Ca 0,3 — 15; Ti 0,1 — 2; Fe 9,7 — 19,3; Co 0,1 — 0,6;

Ni 3,8 — 10,7; Cu 6 — 16; Y 2,2 — 4,5; La 0,6 — 4,9; Ce 0,4 — 8;

Pr 0,3 — 0,6; Nd 0,4 — 0,8; Sm 0,08 — 0,2; Gd 0,5 — 2,4; Tb 0,3 — 0,8;

Dy 1,1 — 3,9; Ho 0,6 — 6; Er 0,9 — 1,7; Tm 0,06 — 0,2;

Yb 0,2 — 0,5; Lu 0,5 — 41; Ta 3 — 100; W 0,3 — 20.

меси, %, не более

CuO	SiO ₂	MnO ₂	MgO	ZrO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅
марки Ос-1						
0,005	0,01	0,003	0,003	0,005	0,005	0,01
марки Ос-2						
0,01	0,05	0,01	0,01	0,1	0,05	0,02

Авторы той же работы [451] получили монокристаллический скандий путем вытягивания при нагревании скандия в дуговой печи в танталовом тигле в среде гелия или аргона. При нагревании монокристалла в вакууме 0,133 мкПа при 1250°C в течение 36 ч происходит рекристаллизация. Монокристаллы разрезали на пластины необходимой ориентации и размеров электронным способом. Механическая резка не рекомендуется, поскольку нарушается монокристаллическая структура.

По данным проспекта В/О "Техснабэкспорт" (Внешторгиздат. Изд. № 36М 589/17), в СССР металлический скандий выпускается в виде слитков. Содержание контролируемых примесей, %, не более:

марка СкМ = 1 : Fe 0,01; Cu 0,05; Al 0,01; Ca 0,01;

Mg 0,01; Y 0,01; Yb 0,01; Zr 0,01; Ti 0,01; Si 0,03;

марка СкМ = 2 : Fe 0,05; Cu 0,1; Al 0,05; Ca 0,05;

Mg 0,03; V 0,05; Yb 0,05; Zr 0,2; Ti 0,05; Si 0,05.

Содержание основного вещества устанавливают условно по разности между 100 % и суммой содержаний контролируемых примесей. Каждый слиток скандия помещают в двойной полиэтиленовый пакет, который заваривают; пакеты упаковывают в деревянные ящики массой не более 8 кг нетто.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ФОЛЬГИ, ПЛЕНОК СКАНДИЯ И СКАНДИЙСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАТУР

Пленки металлического скандия толщиной 0,0003–0,3 мм получены путем осаждения паров скандия на алюминиевую или графитовую подложку; алюминий удаляли затем раствором NaOH [454, 455]. Пленки толще 0,0012 мм сохраняют механическую прочность при работе с ними.

¹ В числителе при температуре сублимации 1350°C, в знаменателе — при 1500°C.

Для их получения на подложку из никеля наносят слой полученного конденсацией паров испаренного $BaCl_2$, а затем — скандия. Растворяя водой подслои $BaCl_2$, раздвигают слой скандия и никелевую подложку. Эту операцию следует проводить достаточно быстро, чтобы избежать точечной коррозии скандия.

Тонкие пленки скандия путем вакуумной сублимации получены и на подложке из сапфира, поверхность которого химически полирована; сапфир нагревали на воздухе при $1000^\circ C$ 1 ч, затем — в вакууме $1,33 \times 10^{-6}$ Па при $600^\circ C$ 1 ч. Скандий испаряли при $1,33 \cdot 10^{-6}$ Па [456].

Редкоземельные металлы, в частности, скандий, обладают комплексом физико-химических свойств, делающих перспективным легирование ими черных и цветных металлов [457—459]. Так, добавление 0,2—0,8 % Sc увеличивает временное сопротивление алюминия более чем в 3 раза и обеспечивает высокую стабильность свойств при нагреве до $300^\circ C$ [460]. Наряду с применением чистых РЗМ для легирования используют их 5—30 %-ные лигатуры. ТЗМ доводят в виде двойных или тройных лигатур, что повышает однородность сплава, упрощает технологию введения добавки, особенно в случае большой разницы в температурах плавления основного металла и легирующей добавки.

Скандийсодержащие лигатуры, например, Al—Sc—B, применяют для модифицирования расплава на основе алюминия [461]. Такие лигатуры при введении в жидкий модифицируемый сплав растворяются при технологических температурах (до $770^\circ C$), освобождая активированные частицы (бориды, оксиды), являющиеся подложками для зарождения и роста на них твердого раствора.

Л. К. Ламихов и Г. В. Самсонов полагают, что при добавлении к алюминию какого-либо активного, реакционноспособного по отношению к алюминию переходного металла в расплаве образуются устойчивые атомные группировки за счет прочных гибридных *spd*-связей, способные при определенных температурных и концентрационных условиях достичь критической величины равновесного зародыша кристаллизации [462]. Реакционную способность (сродство к алюминию) металлов переходной группы предложено оценивать критерием степени нестроенности *d*-оболочек их атомов. Авторы работы [17] в качестве такого критерия берут вероятностный критерий, названный акцепторной способностью *d*-оболочки и выражаемый как $\xi = 1/Nn$, где *N* — главное квантовое число нестроеной *d*-оболочки; *n* — число электронов на *d*-оболочке.

Ниже приведены значения акцепторной способности ряда элементов:

Элемент	Sc	Ti	V	Cr	Mn	
<i>n</i>	1	2	3	4	5	
1/ <i>Nn</i>	0,333	0,167	0,111	0,067	0,067	
Элемент	Fe	Co	Ni	Zr	Nb	Mo
<i>n</i>	6	7	8	2	4	5
1/ <i>Nn</i>	0,055	0,047	0,041	0,125	0,062	0,05

Наибольшей акцепторной способностью обладают скандий, титан, ванадий, цирконий. Сильное взаимодействие компонентов приводит к координации атомов и образованию кластеров A_nB_m . Кластеры типа $ScAl_3$, $TiAl_3$ могут создавать поликластеры, т.е. объединять вокруг себя в комплексы кластеры алюминия [463].

В основу технологии производства лигатур алюминия со скандием положен процесс алюминотермического восстановления хлорида или фторида скандия в вакууме [464]. Лигатуру получают также прямым сплавлением, растворяя твердый скандий в жидком алюминии. Заметное взаимодействие фторида скандия с алюминием протекает при температурах выше $800^\circ C$ [465, 466].

По данным работы [466], скандий-алюминиевая лигатура получена из фторида скандия, содержавшего 99,8 % ScF_3 крупностью 0—160 мкм, и порошка алюминия марки АДЦ-1 крупностью 0—50 мкм. В соответствии с уравнением реакции $ScF_3 + 3Al = Sc + 3AlF$ рассчитывали шихту с учетом избытка алюминия для образования сплава заданного состава. При подготовке шихты исходные порошки смешивали в механическом смесителе 30 мин, смеси прессовали под давлением 400—500 МПа. Вакуум-термическое восстановление проводили при остаточном давлении $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Шихту помещали в корундовые или графитовые тигли, которые устанавливали в кварцевые реторты. При получении образцов лигатуры массой 50 г с 5 % Sc при $900—920^\circ C$ и продолжительности выдержки 30—600 мин извлечение скандия в лигатуру составляло 87—92 %. Восстановленный скандий растворяется в жидком алюминии с образованием интерметаллидов. По мере обогащения расплава скандием градиент концентрации последнего уменьшается, возникает диффузионное торможение, в результате скандий накапливается на границе раздела реагентов, а интерметаллиды, выделяющиеся из расплава, образуют губку, что еще более затрудняет диффузионные процессы. Поскольку полученный слиток неоднороден (в нижней части слитка содержание скандия было в 1,5—5 раз выше, чем в верхней), его переплавляли в дуговой печи в среде аргона. С учетом потерь на испарение извлечение скандия в лигатуру составляло 70 %.

Если восстановление скандия происходит при температуре ниже точки плавления сплава расчетного состава, продукт чрезвычайно неоднороден. Например, при расчете сплава на 15 % Sc губка и мелкие корольки в процессе восстановления содержали до 20—25 % Sc, тогда как в крупных корольках количество его не превышало долей процента. Получение богатых двойных лигатур (до 50 % Sc) из смесей затруднительно, так как процесс восстановления практически прекращается из-за диффузионного торможения при достижении степени восстановления 30 % (при $910^\circ C$).

Для повышения извлечения скандия и качества лигатур предложено проводить восстановление при соотношении ScF_3 и алюминия в шихте

от 1:1,6 до 1:8 в три ступени с нагревом до 830–865°C со скоростью 10–15°C/мин и выдержкой 25–30 мин на первой ступени, до 1000–1100°C со скоростью 5–10°C/мин выдержкой 60–120 мин – на второй ступени и до 1150–1300°C со скоростью 2–5°C/мин и выдержкой 30–90 мин на третьей ступени [467].

Сведения о технологии получения лигатур для магниевых сплавов приведены в работе [463]. Вследствие неограниченной растворимости в жидком виде магния со скандием может быть сплавлен в любых соотношениях.

4. СКАНДИЙСОДЕРЖАЩИЕ СПЛАВЫ

Сплавы на основе алюминия

Добавка десятых долей процента скандия к алюминию и его сплавам сильно влияет на их структуру и свойства [460, 469, 470] аналогично влиянию других переходных элементов (Ti, Zr), но действие скандия проявляется сильнее. Легирование скандием алюминиевых сплавов обуславливает повышение прочностных и в определенных случаях – пластических свойств, рост сопротивления против коррозионного растрескивания, улучшение свариваемости деформированных полуфабрикатов. Поэтому легирование некоторых алюминиевых сплавов, используемых в ответственных сварных, а также и в несварных конструкциях, является весьма перспективным.

При кристаллизации расплава в процессе образования слитков большая часть скандия входит в пересыщенный раствор, а оставшаяся, меньшая часть выделяется в виде частиц ScAl_3 . Скандий, входящий в твердый раствор, в дальнейшем определяюще влияет на формирование структуры и свойства деформированных полуфабрикатов, а скандий, выделяющийся в виде частиц ScAl_3 , обуславливает измельчение литого зерна.

Как указывалось выше, фаза ScAl_3 имеет кубическую решетку типа AuCu_3 с периодом 0,4103 нм, близким к периоду гранецентрированной кубической решетки алюминия (0,405 нм). Поэтому при сопряжении одинаковых кристаллографических плоскостей фазы ScAl_3 и Al (или твердого раствора на основе алюминия) обеспечивается очень малая величина избыточной поверхностной энергии, и частицы фазы ScAl_3 являются активными центрами зарождения твердой алюминиевой фазы.

Скандий – наиболее эффективный модификатор литой структуры алюминия и его сплавов, в то время как добавки циркония, марганца, титана, бора не дают такого модифицирующего эффекта [471]. Слитки непрерывного литья из алюминиевых сплавов (с марганцем, хромом, цирконием) с добавками 0,3–0,4 % Sc имеют очень мелкую структуру (величина зерна 15–40 мкм). При получении слитков с мелким зерном улучшаются технологические свойства алюминиевых сплавов при литье

и обработке давлением; кроме того, деформированные полуфабрикаты наследуют однородную и мелкозернистую структуру.

Легирование скандием (0,3–0,4 %) алюминиевых сплавов обуславливает повышение температуры рекристаллизации на 150–250°C [472, 473]. Поэтому возможно получение деформированных, в том числе и холоднокатаных полуфабрикатов со стабильным структурным эффектом (т.е. сохранившейся полигонизованной структурой) и соответственно с повышенными прочностными характеристиками.

Добавки скандия повышают устойчивость алюминиевых сплавов против межзеренного разрушения, что показывают результаты механических испытаний и испытаний на коррозию под напряжением.

Фрактографический анализ поверхности изломов показал, что разрушение при добавке скандия изменяется от преимущественно межзеренного (без скандия) к внутризеренному – со скандием.

Ниже приведены механические свойства в высотном направлении прессованных полос (40×200 мм) из сплава Al–Zn–Mg–Mn–Zr–Cr (закалка +100°C, 24 ч; +170°C, 3 ч):

Добавка	Ce	Y+Ce	Sc
σ_B , МПа	433	495	603
$\sigma_{0,2}$, МПа	Не опр.	Не опр.	528
δ , %	1,2	1,8	8,5
ψ , %	2,5	7,5	14,5
K_{1c} , МПа·√м	13,0	Не опр.	16,5

Легирование улучшает свариваемость алюминиевых сплавов. Благодаря модифицирующему действию скандия резко измельчается структура сварного шва: уменьшаются размеры зерна и включений избыточных фаз, а также трещинообразование. Вследствие сильного антикристаллизационного действия скандия переходная зона с рекристаллизованной структурой исчезает: полигонизованная структура основного металла сразу переходит в литую. Поэтому сварные соединения сплавов с добавкой скандия характеризуются высокой прочностью и устойчивостью против коррозионного растрескивания.

Во время гомогенизации слитков из алюминиевых сплавов с добавками скандия, помимо процессов растворения избыточных фаз, содержащих основные легирующие компоненты, и выравнивания концентрации твердого раствора основных компонентов в алюминии, происходит распад твердого раствора скандия в алюминии с выделением стабильной фазы ScAl_3 [472, 474]. Они зарождаются гомогенно и выделяются в очень дисперсном виде с высокой плотностью расположения в матрице, имеют сферическую форму и полностью когерентны матрице. Наличие дисперсных (15–25 нм) и термически стабильных частиц ScAl_3 во время обработки давлением и нагрева под закалку обуславливает резкое повышение температуры рекристаллизации деформированных полуфабрикатов, которые сохраняют в большинстве случаев после терми-

ческой обработки полигонизованную структуру. Характерная особенность этой структуры — высокая дисперсность субзерен и высокая термическая устойчивость против рекристаллизации. Такая структура, а также наличие собственно частиц ScAl_3 и обеспечивает повышение механических и коррозионных свойств алюминиевых сплавов.

Технологию получения деформированных полуфабрикатов из алюминиевых сплавов с добавками скандия следует строить так, чтобы перед обработкой давлением получать продукты распада твердого раствора скандия в алюминии в максимально дисперсном виде и предотвращать коагуляцию в дальнейшем частиц ScAl_3 , сохранять в деформированном термически обработанном полуфабрикате дисперсные частицы ScAl_3 с максимальной плотностью распределения.

Алюминиево-магниево-скандиевые сплавы

Среди алюминиевых деформируемых сплавов особое место занимают сплавы системы Al-Mg , которые являются по существу единственно свариваемыми, коррозионностойкими, термически неупрочняемыми сплавами, применяемыми для изготовления крупногабаритных нагруженных конструкций. Основной недостаток этих сплавов — относительно низкие прочностные свойства, особенно предел текучести. Повышения предела текучести можно добиться нагартовкой, однако эффект нагартовки снимается после сварки в зоне сплавления. Легирование сплавов системы Al-Mg марганцем и цирконием повышает временное сопротивление, однако эффект упрочнения незначителен.

В сплавах системы Al-Mg-Sc при гомогенизации в оптимальном режиме при 400°C в течение 5–10 ч одновременно обеспечивается дисперсное выделение фазы ScAl_3 и растворение неравновесных выделений фазы β (Mg_2Al_3). После такой обработки сплав $\text{Al-6,3 \% Mg-0,21 \% Sc}$ имеет в отожженном состоянии $\sigma_{0,2} = 450 \text{ МПа}$, $\sigma_{0,2} = 320 \text{ МПа}$ и $\delta = 21,0 \%$, что в 1,8 раза больше, чем у сплава AMg6 .

Легирование скандием в количестве 0,4 % сплавов системы Al-Mg , содержащих 2–8,5 % Mg , увеличивает временное сопротивление на 20–35 %, а предел текучести на 60–80 % в зависимости от вида полуфабриката. При этом относительное удлинение остается достаточно высоким — 15–20 % [470]. Типичная структура легированного скандием сплава показана на рис. 38.

Скандием легировали сплавы 01420 [475, 476] (основа Al , 5,5 % Mg , 2,3 % Li , 0,15 % Zr , 0,2 % Si — сплав 1), в который вводили 0,4 % Sc (сплав 2). Свойства сплавов (гомогенизирующий нагрев при 450°C , 0,5 ч, закалка на воздухе, старение 1 мес, исх. старение при 120°C — 18 ч) после испытаний при 20, 100 и 150°C приведены ниже (числитель — сплав 1, знаменатель — сплав 2):

Температура, $^\circ\text{C}$	20	100	150
$\sigma_{0,2}$, МПа	507/531	512/528	429/443

$\sigma_{0,2}$, МПа	379/465	394/458	399/426
δ , %	8,2/5,5	11,8/7,8	19,8/11,0

При изучении рекристаллизации катаных и прессованных сплавов $\text{Al-6,5 \% Mg}$ установлено, что введение в сплав более 0,2 % Sc повышает температуру начала рекристаллизации не менее чем на 200°C , причем катаные и прессованные полуфабрикаты из сплавов системы Al-Mg-Sc имеют практически равные значения температуры начала рекристаллизации [477–482].

Добавка скандия значительно повышает устойчивость алюминиевых сплавов и их сварных соединений к коррозионному растрескиванию. Так, прессованные полосы ($3 \times 100 \text{ мм}$) из сплава $\text{Al-4,8 \% Zn-2,3 \% Mg}$ (старение 120°C , 48 ч; $\sigma_{\text{в}} = 315 \text{ МПа}$), легированные марганцем и цирконием, имеют среднее время до разрушения ($\tau_{\text{р}}$) ~ 1 сут. При легировании марганцем и цирконием $\tau_{\text{р}}$ увеличивается до 17 сут, а при легировании скандием — до 90 сут.

Добавка скандия предотвращает охрупчивание алюминиевого сплава типа AMr2 при длительном воздействии повышенных температур и нейтронного облучения [483].

В работе [484] исследованы механические свойства магниевых сплавов, в которые вводили скандий с иттрием. Сплавы содержали 1–8 % Sc при 11 % Y и 1–8 % Y при 11 % Sc . В состав сплавов входило 0,6 % Mn . Свойства определяли в горячепрессованном состоянии. Установлено, что добавки скандия к сплаву $\text{Mg-11 \% Y-0,6 \% Mn}$ приводят к повышению прочностных характеристик при температурах до 300°C ; временное сопротивление повышается на 60–50 МПа, предел текучести — на 11–4 МПа. Легирование сплава $\text{Mg-11 \% Sc-0,6 \% Mn}$ иттрием приводило к повышению прочностных характеристик до 350°C ; временное сопротивление повышается на 80–60 МПа.

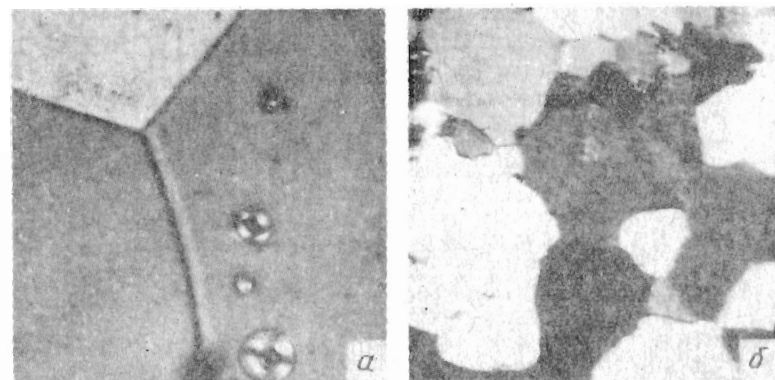


Рис. 38. Микроструктура (образцы гомогенизированы при 440°C 15 час., $\times 500$): а) — алюминий (стык зерен); б) — сплав Al-6Mg-0,4 Sc

Сведения по токсичности скандия представляют безусловный интерес, поскольку они определяют организацию мер по охране труда и технике безопасности при его производстве.

Из изложенного выше видно, что на первых стадиях производства скандия мероприятия по технике безопасности определяются специфической технологией основного производства металла, попутно с которым получают скандий, и лишь на конечных операциях эти мероприятия определяются свойствами скандия и его соединений.

Сведения о токсичности скандия весьма ограничены. Наиболее полно эти сведения представлены в работах [485, 487], где рассмотрены аспекты острой и хронической токсичности соединений скандия, их воздействия на кожу, органы зрения, патологическое, фармакологическое и канцерогенное действия, а также радиотоксичность радионуклидов скандия ^{44}Sc , ^{47}Sc , ^{48}Sc . Детальнее эти характеристики получены для хлорида скандия при его воздействии на подопытных животных (крыс, кроликов, морских свинок).

В работе [488] оценена гигиена труда при извлечении оксида скандия из отвальных расплавов титановых хлораторов. Основными вредными факторами являются пары трибутилфосфата, керосина, аэрозоли соляной кислоты, процессов дезинтеграции и конденсации (при прокатке оксалата скандия). Наибольшее число среди заболеваний обслуживающего персонала приходится на болезни органов дыхания. О специфических нарушениях здоровья аппаратчиков, обусловленных действием соединений скандия, не сообщается.

Общий вывод, следующий из анализа имеющихся данных, состоит в том, что скандий и его соединения не представляют сколько-нибудь серьезной опасности для здоровья: скандий менее токсичен, чем гадолиний, самарий, ниобий или гафний [485–487].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B. a.o.* // Natl. Bur. Stand., Techn. Note, 1971, № 270–5, P. 25–27.
2. *Moore C. E.* // National Standard Reference Data Series, Natl. Bur. Stand. – 1970, 34, P. 34.
3. *Spedding F. H., Beaudry B. J.* // J. Less-Common Metals, 1971, Vol. 25, № 1, P. 61–73.
4. Selected values of the thermodynamic properties of the elements/*R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins a.o.* Ohio: Amer. Soc. of Metals, Metals Park, 1973.
5. *Gerstein B. C., Taylor W. A., Schickell W. D., Spedding F. H.* // J. Chem. Phys., 1971, Vol. 54, № 11, P. 4723–4728.
6. *Фаворская Л. В.* Химическая технология скандия. Алма-Ата: Каз. ИМС, 1969. 143 С.

7. *Spedding F. H., Croat J. J.* // J. Chem. Phys., 1973, Vol. 58, № 12, P. 5514–5526.
8. *Ross J. W., Isaacs L. L.* // J. Phys., Chem. Solids, 1971, Vol. 32, № 3, P. 747–749.
9. *Зинovieв В. Е.* Кинетические свойства металлов при высоких температурах: Справ. изд. М.: Металлургия, 1984. 200 С.
10. *Попильский Р. Я., Смирнов В. А.* // Огнеупоры, 1970, № 12, С. 31–35.
11. *Петру Ф., Гаек В., Прохазка В.* // Скандий: Сб. переводов / Под ред. Л. Н. Комиссаровой. М.: ИЛ, 1958, С. 139–146.
12. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты / *Л. Н. Комиссарова, В. М. Шацкий, Г. Я. Пушкина и др.* М.: Наука, 1984, 235 С.
13. *Комиссарова Л. Н., Шацкий В. М., Зазубин А. И. и др.* – Разделение близких по свойствам редких металлов: Сб. статей. М.: Металлургиздат, 1962, С. 155–167.
14. *Комиссарова Л. Н., Шацкий В. М., Жаров В. А.* // ЖНХ, 1971, Т. 16, Вып. 9. С. 2347–2351.
15. *Комиссарова Л. Н., Прохоровская З. Н., Чуваев В. Ф., Косинова Н. М.* // ЖНХ, 1971, Т. 16, Вып. 1, С. 45–50.
16. *Комиссарова Л. Н., Тетерин Е. Г., Шацкий В. М., Жаров В. А.* // ЖНХ, 1972, т. 17, вып. 2, С. 367–371.
17. Scandium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanide Nitrates / *S. Stekiersky, T. Mioduski, M. Salomon.* New York, London, Paris, Los Angeles: Pergamon Press, 1983, Vol. 24, 490 P.
18. *Серебренников В. В.* Химия редкоземельных элементов (скандий, иттрий, лантаниды). Томск.: Томск. гос. университет, Т. I, 1959, 521 с.; Т. II, 1961, 801 С.
19. *Ремизов В. Г., Малютин С. А., Коротаева Л. Г. и др.* // ЖФХ, 1971, Т. 45, вып. 11, С. 2941.
20. *Комиссарова Л. Н., Мельников П. П., Тетерин Е. Г., Чуваев В. Ф.* // ЖНХ, 1971, Т. 16, Вып. 10, С. 2651–2655.
21. *Шахно И. В., Шецова З. Н., Федоров П. И., Коровин С. С.* Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. II / Под ред. К. А. Большакова. М.: Высшая школа, 1976. 360 С.
22. *Констант З. А.* / Неорганические материалы, 1984, Т. 20, № 6, С. 999–1007.
23. *Watanabe M., Nagashima K.* // J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, Vol. 33, № 10, P. 3604–3608.
24. Scandium. Its occurrence, chemistry, physics, metallurgy, biology and technology / Ed. by *Horovitz C. T., Gschneidner K. A., Jr., Melson G. A. a.o.* London – New York – San – Francisco. Academic Press, 1975, 598 P.
25. *Hajek B., Hradikova J.* // J. Less-Common Metals, 1971, Vol. 23, № 2, P. 217–222.
26. *Petzel T.* // Z. Anorg. Chem., 1973, Bd. 395, № 1, S. 1–18.
27. *Stull D. R., Prophet H.* – JANAF Thermochemical Tables: 2-d Ed., Wash., D.C.: U.S. Government Printing Office, 1971, 237 P.
28. *Латцмер В. М.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: ИЛ, 1954. 400 С.
29. *Кориунов Б. Г., Сафонов В. В., Дробот Д. В.* Диаграммы плавокости галогенидных систем переходных элементов. М.: Металлургия, 1977. 248 с.
30. *Кориунов Б. Г., Сафонов В. В., Дробот Д. В.* Фазовые равновесия в галогенидных системах. М.: Металлургия, 1979. 182 С.
31. *Кориунов Б. Г., Сафонов В. В.* Галогенидные системы. М.: Металлургия, 1984. 304 С.
32. *Dworkin A. S., Bredig M. A.* // High Temp. Sci., 1971, Vol. 3, № 1, P. 81–90.
33. *Белорукова Л. П., Иванова Е. Е., Ефимов А. И., Кожина И. И.* // Вестник ЛГУ, 1984, № 10, С. 45–48.

34. Brown D. Halides of the lanthanides and actinides, New York: Wiley-Inter-Science, 1968, P. 280.
35. Mc Collum B. C., Camp M. J., Corbett J. D. - Inorg. Chem., 1973, Vol. 12, № 4, P. 778-780.
36. Крохина А. Г., Андраникова А. П., Стрекачинский А. Б., Крохин В. А. // ЖНХ, 1980, Т. 25, Вып. 6, С. 1624-1629.
37. Косолапова Т. Я., Макаренко Г. Н., Домасевич Л. Т. // ЖНХ, 1971, Т. 44, Вып. 5, С. 953-958.
38. Редкие и редкоземельные элементы: Сб. статей/Под ред. Г. В. Самсонова. Киев: Наукова думка, 1964. 131 С.
39. Комиссарова Л. Н., Сас Т. М., Гулиа В. Г. // ЖНХ, 1971, Т. 16, Вып. 8, С. 2091-2098.
40. Гулиа В. Г., Комиссарова Л. Н., Красноярская А. А., Сас Т. М. // ЖНХ, 1970, Т. 15, Вып. 4, С. 966-971.
41. Лютак М. Д., Гончарук А. Б., Тимофеева И. И. // ЖНХ, 1975, Т. 48, № 4, С. 721-724.
42. Distmikes J. P., Yim W. M., Van V. S. // J. Cryst. Growth, 1972, Vol. 13/14, P. 365-370.
43. Физика и химия редкоземельных элементов: Справ. изд. Пер. с англ./Под ред. К. Гшнайнера и Л. Айринга. М.: Металлургия, 1982. 336 С.
44. Наумкин О. П., Терехова В. Ф., Савицкий Е. М. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы, 1965, № 4, С. 176-182.
45. Дриц М. Е., Торопова Л. С., Гуцина Ф. Л., Федотов С. Г. // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1984, № 1, С. 123-124.
46. Дриц Е. М., Каданер Э. С. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы, 1973, № 4, С. 213-217.
47. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Торчинова Р. С. Les Elements des Terres Rares: Сб. статей Centre Nat., de la Recherche Scientifique, Paris, 1970, Vol. 1, P. 47-60.
48. Свечников В. М., Кобзенко Г. Ф., Иванченко В. Г. // Доповіді Акад. наук УССР, 1972, Сер. А, С. 266-268.
49. Захаров М. В., Захаров А. М., Попов О. П., Дашевская Н. Е. // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1970, № 4, С. 117-121.
50. Бодак О. И., Котур Б. Я., Гавриленко И. С. и др. // ДАН УССР. Сер. А, 1978, № 4, С. 365-371.
51. Савинова А. П., Сиротина Р. А., Бурнашева В. В., Кудряшова Н. С. // Неорганические материалы, 1984, Т. 20, № 9, С. 1507-1510.
52. Сви́дерская З. А., Никитина Н. И. // Металловедение цветных металлов и сплавов: Сб. статей/Под ред. М. Е. Дрица. М.: Наука, 1972, С. 51-65.
53. Савицкий Е. М., Полякова В. П., Горина Н. Б. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы, 1971, № 6, С. 161-163.
54. Савицкий Е. М., Наумкин О. П., Ефимов Ю. В. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы, 1971, № 2, С. 178-179.
55. Савицкий Е. М., Барон В. В., Наумкин О. П., Ефимов Ю. В. Проблемы сверхпроводящих материалов: Сб. статей под ред. Е. М. Савицкого. М.: Наука, 1970, С. 178-186.
56. Рохлин Л. Л. Магнитные сплавы, содержащие редкоземельные металлы. М.: Наука, 1980. 189 С.
57. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния/М. Е. Дриц, Н. Р. Бочвар, Э. С. Каданер и др. М.: Наука, 1977. 288 с.
58. Дриц М. Е., Рохлин Л. Л., Никитина Н. И. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы, 1976, № 4, С. 217-221.
59. Дриц М. Е., Сви́дерская З. А., Рохлин Л. Л., Никитина Н. И. // Технологии легких сплавов, 1977, № 6, С. 73-75.
60. Заречнюк О. Г., Вивчар О. И., Рябов В. Р. // Доповіді Акад. наук УРСР, 1970, Сер. А, с. 943-945.
61. Козан Б. И. Редкие металлы. М.: Наука, 1978. 348 С.
62. Козан Б. И., Названова В. А. Скандий. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 304 С.
63. Коровин С. С., Резник А. М., Меркин Э. Н. и др. Экстракционные методы извлечения скандия. М.: Цветметинформация, 1970, 28 С. с ил.
64. Козан Б. И. Редкие металлы. Состояние и перспективы. М.: Наука, 1979. 356 С.
65. Hosain F., Syed J. B., Spenser R. P. // J. Labelled Compd. Radiopharm., 1977, Vol. 13, № 2, P. 272.
66. Mineral facts and problems: U. S. Bureau of Mines Bull., 1975, Bull. № 667.
67. Грибов А. И., Матвеев В. С. // Цветные металлы, 1977, № 10, С. 39-42.
68. Zollweg R. I., Lieberman R. W. // Proc. Electrochem. Soc., 1978, Vol. 78, № 1, P. 52-60.
69. Грязнова З. В., Николеску И. В., Цицишвили Т. В. и др. // Нефтехимия, 1977, Т. 17, № 4, С. 531-536.
70. Цицишвили Т. В., Крупенникова А. Ю., Бурджанадзе М. Н. // ДАН СССР, 1978, Т. 240, № 3, С. 648-650.
71. U. S. Bureau of Mines Bull., 1975, № 667.
72. Краткий справочник геохимика/Г. В. Войткович, А. Е. Мирошников, А. С. Поваренных, В. Г. Прохоров. М.: Недра, 1977. 184 С.
73. Борисенко Л. Ф. Основные черты геохимии, минералогии, генетические типы месторождений. М.: Изд. АН СССР, 1961. 430 С.
74. Геохимия редких элементов. Т. 1: Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов/Под ред. К. А. Власова. М.: Наука, 1964. 686 С.
75. Титан/В. А. Гармата, А. Н. Петрунько, Н. В. Галицкий и др. - М.: Металлургия, 1983. 559 С.
76. Байбеков М. К., Попов В. Д., Чепрасов И. М. Производство четыреххлористого титана. М.: Металлургия, 1980. 120 С.
77. Черкашин В. И., Рогаткин А. А., Денисова А. В. и др. // Цветные металлы. 1977, № 9, С. 43-44.
78. Нарсеев В. А. Геология, геохимия и минералогия месторождения редких элементов Казахстана: Сб. статей. Алма-Ата: Каз. ИМС, 1966, С. 115-120.
79. Резник А. М., Семенов С. А., Юрченко Л. Д. и др. // Цветная металлургия. Бюл. НТИ, 1978, № 24, С. 20-21.
80. Металлургия циркония и гафния/Барышников Н. В., Гегер В. Э., Денисова Н. Д. и др. М.: Металлургия, 1979. 208 С.
81. Взаимодействие графита с продуктами хлорирования металлургического сырья/Коршунов Б. Г., Войцеховская Е. Ю., Елфимов И. И., Пирковская Н. В., МИСиС. М.: 1984. Деп. в ЦНИИЭЦветмет, 1984, № 1177 шм-84 Деп.
82. Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1980. 328 С.
83. Фаворская Л. В., Агаркова Н. А., Зайко В. П. - Металлургическая и химическая промышленность Казахстана: Сб. статей. Алма-Ата: ЦИНТИ, ГКНТ Каз. ССР, 1959, № 1, с. 60-63.
84. Смирнов Г. И., Минев Г. Г., Черняк А. С. // ЖПХ, 1977, Т. 50, № 10, с. 2179-2182.
85. Смирнов Г. И., Черняк А. С., Костромина О. Н. // ЖНХ, 1977, Т. 22, № 9, С. 2527-2530.
86. Каленов А. Д., Либман Р. М. Скандий: Требования промышленности к качеству минерального сырья. Вып. 68, М.: Гостеолиздат, 1959. 20 С.
87. Husashi I., Kenji S., Kei H., Matory Y. // Mining and Met. Inst. Jap., 1975, Vol. 91, № 1047, P. 347-349.

88. Дуррер Р., Фолькерт Г. Металлургия ферросплавов. М.: Металлургия, 1976. 480 С.
89. Eilersten D. E. // Bull. Bur. Mines, 1965, № 630, P. 789–792.
90. Громов Б. В. Введение в химическую технологию урана. М.: Атомиздат, 1978, 336 С.
91. Гидрометаллургическая переработка уранорудного сырья // Ю. В. Смирнов, З. И. Ефимова, Д. И. Скоросаров, Г. Ф. Иванов. М.: Атомиздат, 1979. 280 С.
92. Canning R. G. // Proc. Austral. Inst. Mining and Metallurgy, 1961, № 198, P. 113–151.
93. Lash L. D., Ross J. R. // J. Metals, 1961, vol. 13, № 8, P. 558–568.
94. Бенеславский С. И. Минералогия бокситов. М.: Недра, 1974. 168 С.
95. Деревянкин В. А., Порогнникова Т. П., Кочерова Е. К. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1981, № 4, С. 86–89.
96. Вьюхина А. С., Дмитриева Л. П. // Цветные металлы, 1965, № 10, С. 49–52.
97. Деревянкин В. А., Порогнникова Т. П., Кочерова Е. К., Юмашева И. В. Изв. ВУЗов. Цветная металлургия, 1981, № 5, С. 119–120.
98. Деревянкин В. А., Гасик М. И., Амелюк Л. И. и др. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия, 1981, № 5, С. 84–85.
99. Деревянкин В. А., Порогнникова Т. П., Кочерова Е. К., Моисеев В. Е. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия, 1982, № 1, С. 62–65.
100. Материалы по геологии скандия / Е. С. Бурксер, Г. С. Горный, И. Н. Ивантишин, О. А. Кульская. Киев: Изд-во АН УССР, 1955. 141 С.
101. Фаворская Л. В., Никифорова Г. А., Гурьева А. И. // Металлургическая и химическая промышленность Казахстана, 1959, № 4, С. 65–69.
102. Силина Г. Ф., Зарембо Ю. И., Бертина А. Э. Берилий. Химическая технология и металлургия / Под ред. В. И. Спицына. М.: Атомиздат, 1960. 120 С.
103. Grubbs D. K. // Mining Eng. (USA), 1984, Vol. 36, № 5, P. 506–508.
104. Козлова В. А. // Уч. записки ЦНИИ оловянной промышленности, 1966, № 2, С. 63–68.
105. Зазубин А. И., Лебедев Б. Н. // Металлургическая и химическая промышленность Казахстана, 1959, № 3, С. 40–51.
106. Burgess J., Kłowski J. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem, 1981, Vol. 24, P. 57–114.
107. Shannon R. D., Prewitt C. T. // Acta Cryst., 1970, Bd. 26, № 7, S. 1046–1048.
108. Комиссарова Л. Н. // ЖНХ, 1980, Т. 25, Вып. 1, с. 143–151.
109. Шахова Н. В., Рыбакова Е. В., Золотов Ю. А. // ЖАХ, 1974, Т. 29, Вып. 4, С. 682–685.
110. Morf W. E., Stimon W. // Helv. Chim. Acta, 1971, Vol. 54, Fasc. 3, P. 794–810.
111. Жоголев Д. А., Волков В. Б., Бунятян Б. Х. – Теоретическая и экспериментальная химия, 1975, Т. 11, Вып. 4, С. 541–543.
112. Eddman S., Bates R. G. // J. Amer. Chem. Soc., 1972, Vol. 94, № 5, P. 1476–1484.
113. Cox B. G., Parker A. J. // J. Amer. Chem. Soc., 1973, Vol. 95, № 21, P. 6879–6884.
114. Travers J. G., Dellich I., Hepler L. G. // Thermochim. Acta, 1976, Vol. 15, № 1, P. 89–104.
115. Сас Т. М., Гагарина В. А., Комиссарова Л. Н. и др. // ЖНХ, 1970, Т. 15, Вып. 5, С. 1255–1260.
116. Комиссарова Л. Н., Пруткова Н. М., Пушкина Г. Я. // ЖНХ, 1971, Т. 16, Вып. 7, С. 1798–1801.
117. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979, 192 С.
118. Коренман И. М., Загладимова Н. В. – Тр. по химии химической технологии / Горьк. гос. ин-т, 1970, вып. 1, С. 77–80.
119. Давыдов Ю. П., Глазачева Г. И. // ЖНХ, 1980, Т. 25, Вып. 6, С. 1462–1467.
120. Давыдов Ю. П. Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворе: Матер. III Всес. совещ. Л.: Ленинградск. гос. ун-т, 1983, С. 35.

121. Кыпатрик. Покрас. / Скандий: Сб. статей / Под ред. Л. Н. Комиссаровой. М.: ИЛ, 1958. С. 163–169.
122. Akalin S., Özer U. Y. // J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, Vol. 33, № 12, P. 4171–4180.
123. Brown P. L., Ellis J., Sylva R. N. // J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1983, № 1, P. 35–36.
124. Швейтцер Г., Уинкли Д. Химия экстракции: Сб. статей / Под ред. А. А. Пушкина. М.: Атомиздат: 1971, С. 34–41.
125. Ушеренко Л. Н., Скорик Н. А. // ЖНХ, 1972, Т. 17, Вып. 11, С. 2918–2921.
126. Антонович В. П., Назаренко В. А. // ЖНХ, 1968, Т. 13, Вып. 7, С. 1805–1807.
127. Давыдов Ю. П., Глазачева Г. И. // Радиохимия, 1979, Т. 21, № 5, С. 625–627.
128. Иванов-Эмин Б. Н., Егорова А. М., Романов В. И. и др. // ЖНХ, 1970, Т. 15, Вып. 5, С. 1224–1228.
129. Baes C. F., Mesmer R. E. The hydrolysis of cations. New York: Wiley–Interscience, 1976, P. 489.
130. Sillen L. G. In book: Coordination chemistry. Ed. A. E. Martell New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1971. 577 p., ill.
131. Aveston J. // J. Chem. Soc., 1966, Sect. A, № 11, P. 1599–1601.
132. Комиссарова Л. Н., Шацкий В. М., Жоров В. А. // ЖНХ, 1971, Т. 16, Вып. 9, С. 2347–2351.
133. Давыдов Ю. П., Глазачева Г. И., Полещук В. В. // ЖНХ, 1982, Т. 27, Вып. 9, С. 2306–2310.
134. Давыдов Ю. П., Ефременков В. М., Скрипцова А. В. // ЖНХ, 1982, Т. 27, Вып. 5, С. 1230–1233.
135. Плотников В. И., Сафонов И. И., Ефременков В. М. // Вестн. АН Каз. ССР, 1983, № 5, С. 28–32.
136. Плотников В. И., Сафонов И. И. // ДАН СССР, 1979, Т. 244, № 5, С. 1174–1177.
137. Давыдов Ю. П., Ефременков В. М., Скрипцова А. В. // ДАН Бел. ССР, 1981, Т. 25, № 8, С. 728–731.
138. Плотников В. И., Сафонов И. И. // Радиохимия, 1979, Т. 21, № 3, С. 349–354.
139. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромина, З. А. Шека и др. Киев: Наукова думка, 1966. 493 С.
140. Melson G. A., Olszanski D. J., Rahimi A. K. // Spectrochim. Acta, 1977, Vol. 33A, № 3–4, P. 301–309.
141. Тарасов В. П., Киракосян Г. А., Троц С. В. и др. // Координационная химия, 1983, Т. 9, Вып. 2, С. 205–209.
142. Melson G. A., Olszanski D. J., Roach E. T. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1974, № 6, P. 229–230.
143. Самоделов А. П. // Радиохимия, 1964, Т. 6, Вып. 5, С. 568–581.
144. Бабакулов Н., Латышева В. А. // Вестник Ленинград. ун-та. Сер. Физика, химия, 1973, Вып. 2, № 10, С. 146–148.
145. Kury J. W., Paul A. D., Hepler L. G. a.o. // J. Am. Chem. Soc., 1959, Vol. 81, № 16, P. 4185–4189.
146. Hancock R. D., Marsicano F., Rudolph E. // J. Coord. Chem., 1980, Vol. 10, № 4, P. 223–227.
147. Aziz A., Lyle S. J. // Anal. Chim. Acta, 1969, Vol. 47, № 1, P. 49–56.
148. Коренман И. М., Загладимова Н. В. – Тр. по химии и химической технологии. / Горьк. гос. ун-т, 1966, Вып. 1, С. 80–87.
149. Краус А., Нельсон Ф., Смит Г. – Скандий: Сб. статей / Под ред. Л. Н. Комиссаровой. М.: ИЛ, 1958, С. 101–106.
150. Голутеин Ю. М., Максимов Б. А. // ЖФХ, 1977, Т. 51, Вып. 3, С. 701–702.
151. Киракосян Г. А., Тарасов В. П. // Координационная химия, 1982, Т. 8, Вып. 2, С. 261–262.
152. Smbrous F., Čeleda J., Palek M. // Collect. Czech. Chem. Commun., 1971, Vol. 36, № 12, P. 3891–3899.

153. Haid E., Kochnele D., Koessler G. u. a. // Z. Naturforsch., 1983, Bd. A38, Hf3, S. 317–321.
154. Вознесенская И.Е. Вопросы физической химии растворов электролитов: Сб. статей/Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968, С. 172.
155. Филатов В.П., Мисюткина С.Я., Ротинян А.Л. Расчет коэффициентов активности галогенидов Zn, Cd, Co, La, Y, Cu, Fe, Sc. М., 1983, 39 с. УПИ. Деп. в ВИНТИ, 15.04.1983, № 5536–83.
156. Васильев В.А., Новиков С.Н., Карапетянц М.Х. // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология, 1977, Т. 20, № 9, С. 1405–1406.
157. Алимарин И.П., Беляевская Т.А., Брыкина Г.Д. // Вестн. МГУ. Сер. Химия, 1965, № 5, С. 69–72.
158. Беляевская Т.А., Алимарин И.П., Брыкина Г.Д. // Вестн. МГУ. Сер. Химия, 1966, № 1, С. 84–87.
159. Буслаев Ю.А., Петросьянц С.П., Тарасов В.П. и др. // ЖНХ, 1974, Т. 19, Вып. 7, С. 1790–1792.
160. Кумок В.Н., Серебренников В.В. // ЖНХ, 1964, Т. 9, Вып. 9, С. 2148–2152.
161. Комиссарова Л.Н., Гуля В.Г., Сас Т.М. // ЖНХ, 1967, Т. 12, Вып. 4, С. 873–877.
162. Колосов И.В., Иванов-Эмин Б.Н., Коротаева Л.Г. и др. // Радиохимия, 1967, Т. 9, Вып. 4, С. 473–478.
163. Tateda A. // Bull. Chem. Soc. Jap., 1965, Vol. 38, № 2, P. 165–171.
164. Давыдов Ю.П., Глазачева Г.И., Полещук В.В. // Радиохимия, 1982, Т. 24, Вып. 3, С. 378–381.
165. Fromage F. // C. r. Acad. Sci. C, 1967, Vol. 264, № 25, P. 2052–2054.
166. Комиссарова Л.Н., Красноярская А.А., Шацкий В.М. // ЖНХ, 1971, Т. 16, Вып. 7, С. 1985–1988.
167. Давыдов Ю.П., Глазачева Г.И., Полещук В.В. // Радиохимия, 1982, Т. 24, Вып. 4, С. 533–535.
168. Продан Л.И., Яскевич И.Е., Батый И.В. и др. // ЖНХ, 1981, Т. 26, Вып. 5, С. 1241–1247.
169. Пушкина Г.Я., Комиссарова Л.Н. // Координационная химия, 1983, Т. 9, Вып. 1, С. 3–11.
170. Mirri P., Gennaro M. C. // Spectrosc. Lett., 1983, Vol. 16, № 10, P. 741–751.
171. D'Oleslager W., De Jonghe M., Oeyen A. // J. Less-Common Met., 1985, N 112, P. 243–254.
172. Склеская Э.В., Кедровская О.О., Михайличенко А.И. и др. Сборник научных трудов/Моск. химико-технологич. ин-т, 1980, Вып. 111, С. 83–91.
173. Евсеев А.М., Смирнова Н.С., Фадеева В.И. и др. // ЖАХ, 1984, Т. 39, Вып. 6, С. 1046–1051.
174. Давыдов Ю.П., Глазачева Г.И. // Радиохимия, 1984, Т. 26, Вып. 2, С. 271–273.
175. Itoh H., Itoh N., Suzuki Y. // Bull. Chem. Soc. Jap., 1984, Vol. 57, № 3, P. 716–718.
176. Скорик Н.А., Артиш А.С. // ЖНХ, 1985, Т. 30, Вып. 8, С. 1994–1997.
177. Awadallah R. M., Gad A. A. M. // J. Indian Chem. Soc., 1984, Vol. 61, № 5, P. 400–402.
178. Соколов Д.Н. – Тр. по химии и химической технологии // Горьк. гос. ун-т, 1962, вып. 1, с. 55–57.
179. Paul A. D. // J. Phys. Chem., 1962, Vol. 66, № 7, P. 1248–1252.
180. Reed E. L., Sutton K. J., Morris D. F. C. // J. Inorg. and Nucl. Chem., 1964, Vol. 26, № 7, P. 1227–1231.
181. Sekine T., Hasegawa Y. // Bull. Chem. Soc. Jap., 1966, Vol. 39, № 2, P. 240–243.
182. Morris D. F. C., Reed G. L., Sutton K. J. // J. Inorg. and Nucl. Chem., 1964, Vol. 26, № 8, P. 1461–1462.
183. Morris D. F. C., Haynes F. B., Lewis P. A. a. o. // Electrochimica Acta, 1972, Vol. 17, № 11, P. 2017–2024.
184. Morris D. F. C., Green I. C., Reed G. L. // Radiochem. Radioanal. Lett., 1969, Vol. 1, № 4, P. 231–235.
185. Ласкорин Б.Н., Смирнов В.Ф., Никонов В.И. // ЖНХ, 1970, Т. 15, Вып. 12, С. 3310–3313.
186. Филатова Л.Н., Новичкова С.Л. Сборник научных трудов/ВНИИ Химич. реактивов и особо чистых веществ, 1971, вып. 33, с. 47–50.
187. Кумок В.Н., Ушеренко Л.Н. Параметр лиганда – количественная характеристика склонности лигандов к комплексообразованию с $s^2 p^6$ и f -катионами. ЛГУ, 1975. Деп. в ВИНТИ, 4.08.75, № 2356–75.
188. Ларина Г.С., Куликова А.В., Коленкова М.А., Николаев А.И. Поведение примесей при оксалатном осаждении скандия. М., МИСиС, 1985. Деп. в ЦНИИЭИцветмет 2.01.1985, № 1244щ–85.
189. Пионерский А.И., Бокова Р.Г., Романова А.Д. – Металлургическая и химическая промышленность Казахстана. Алма-Ата, 1960, № 4, С. 54–58.
190. Petru F., Hajek V., Prochazka V. // Chemicky Promysl, 1957, Roc. 7/32, Cis. 5, P. 230–232.
191. Лахтин Г.А., Решетников Н.И., Поляков В.К. // Бюлл. ЦНИИОлово. Новосибирск, 1962, № 1, С. 33–36.
192. Горный Г.Я. // Укр. хим. ж., 1957, Т. 23, № 6, С. 792–798.
193. Коленкова М.А., Сажина В.А., Романцева Т.Н. и др. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия, 1980, № 1, С. 64–69.
194. Мищенко Т.В., Вдовина Л.В., Коробко Г.П. // Научн. тр. Гос. н.-и. и проект. ин-т редкомет. пром-ти Гиредмет. 1981, т. 104, С. 43–49.
195. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Зазубин А.И. и др. Разделение близких по свойствам редких металлов: Сб. статей. М.: Металлургиздат, 1962, С. 155–167.
196. Сас Т.М., Гагарина В.А., Комиссарова Л.Н. и др. // ЖНХ, 1970, Т. 15, Вып. 5, С. 1255–1260.
197. Комиссарова Л.Н., Николаева Л.С., Сас Т.М. и др. // Заводская лаборатория, 1976, Т. 42, № 10, С. 1223–1224.
198. Kalyanaraman S., Khopkar S. M. // Anal. Chem., 1977, Vol. 49, № 8, P. 1192–1194.
199. Чикина Н.Л., Колодяжный Ю.В., Осипов О.А. // ЖОХ, 1975, Т. 45, Вып. 6, С. 1354–1358.
200. Rozycki C., Suszczewski W. // Chem. Anal., 1972, Bd. 17, № 5/6, S. 1209–1217.
201. Резник А.М., Семенов С.А., Юрченко Л.Д. // ЖНХ, 1979, Т. 24, Вып. 2, С. 461–464.
202. Романова А.Д., Фаворская Л.В., Пономарев В.Д. // ЖНХ, 1967, Т. 12, Вып. 4, С. 996–998.
203. Самоделов А.П. // Радиохимия, 1971, Т. 13, Вып. 2, С. 203–208.
204. Коровин С.С., Бережко П.Г., Резник А.М. // Химия процессов экстракции: Сб. статей. М.: Наука, 1972, С. 162–177.
205. Ferraro J. R., Peppard D. F. // Nucl. Sci. Eng., 1963, Vol. 16, № 4, P. 389–400.
206. Бобылев А.П., Кривенко С.В., Каплан А.Л., Комиссарова Л.Н. // Координационная химия, 1979, Т. 5, Вып. 7, С. 1003–1007.
207. Коровин С.С., Бережко П.Г., Резник А.М. – Ж. Всес. хим. общ. им. Д.И. Менделеева, 1970, Т. 15, № 4, С. 464–465.
208. Бережко П.Г., Резник А.М., Коровин С.С. и др. // ЖНХ, 1973, Т. 18, Вып. 6, С. 1650–1656.
209. Бережко П.Г., Гранат Д.А., Коровин С.С., Резник А.М. // ЖНХ, 1973, Т. 18, Вып. 8, С. 2193–2197.
210. Буслаев Ю.А., Каракосян Г.А., Тарасов В.П. // ДАН СССР, 1982, Т. 264, № 6, С. 1405–1408.
211. Золотов Ю.А. // Координационная химия, 1979, Т. 5, Вып. 4, С. 467–489.

212. Михлин Е.Б., Резник А.М., Рыжова И.П. // ЖНХ, 1978, Т. 23, Вып. 5, С. 1319–1323.
213. Золотов Ю.А. Экстракция внутрикомплексных соединений/Под ред. И.П. Алимариной. М.: Наука, 1968, С. 295.
214. Фомин В.В. Химия экстракционных процессов. М.: Госатомиздат, 1960, 168 С.
215. Семенов С.А., Резник А.М. // ЖФХ, 1982, Т. 56, Вып. 9, С. 2322–2324.
216. Equilibrium constants of liquid – liquid distribution reactions/Compiled by Y. Marcus, A. S. Kertes. P. I. London: Butterworths, 1974, P. 169.
217. Апраксин И.А., Коровин С.С., Резник А.М., Розен А.М. // ЖНХ, 1963, Т. 8, № 1, С. 237–244.
218. Hardy C. J. // J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, Vol. 32, № 2, P. 619–625.
219. Соловкин А.С. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М.: Атомиздат, 1969, 124 С.
220. Maseček F., Vanbo D. // Analyt. chimica acta, 1981, Vol. 132, № 12, P. 175–185.
221. Розен А.М. // Радиохимия, 1968, Т. 10, № 3, С. 273–309.
222. Sekine T., Hatada T., Sakai M. // Bull. Chem. Soc. Jap., 1966, Vol. 39, № 2, P. 244–246.
223. Николотова З.И., Карташова Н.А. Справочник по экстракции. Т. I./Под ред. А.М. Розена. М.: Атомиздат, 1976, 600 С.
224. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968, 352 С.
225. Захаров М.А., Коровин С.С., Апраксин И.А. Сборник научных трудов/Моск. ин-т тонкой хим. технол., 1972, Т. 2, Вып. 1, С. 102–105.
226. Гаврилова И.М., Зайцев Л.М., Ключников В.М. и др. // ЖНХ, 1973, Т. 18, Вып. 7, С. 1897–1901.
227. Коровин С.С., Жамбулова М.Ш., Ключников В.М. и др. // ЖНХ, 1972, Т. 17, Вып. 1, С. 207–210.
228. Коровин С.С., Гаврилова И.М. Сборник научных трудов/Моск. ин-т тонкой хим. технол., 1976, Т. 6, С. 3–15.
229. Зекель Л.А., Резник А.М., Семенов С.А. и др. V Всесоюзная конференция по химии экстракции: тезисы докладов. Новосибирск СО АН СССР. 1978, 262 С.
230. Афанасьев Ю.А., Ахрименко З.М. // ЖФХ, 1974, Т. 48, Вып. 3, С. 789.
231. Наватанович М.Л., Черняк А.С., Шемет В.В. // ЖНХ, 1966, Т. 11, Вып. 1, С. 184–190.
232. Розен А.М., Николотова З.И., Вацман А.А. и др. Химия процессов экстракции: Сборник статей. М.: Наука, 1972, С. 41–61.
233. Смирнов В.Ф., Никонов В.И. // Радиохимия, 1970, Т. 12, Вып. 1, С. 85–89.
234. Алимарин И.П., Фадеева В.И., Нифантьев Э.И. и др. Комплексообразование и экстракция актиноидов и лантаноидов: Сборник статей/Под ред. В.М. Вдовенко. Л.: Наука, 1974, С. 102–109.
235. Якишин В.В., Никонов В.И., Любосветова Н.А. и др. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Сборник статей. Казань. Казанск. ХТИ, 1981, С. 39–44.
236. Ласкорин Б.Н., Никонов В.И., Любосветова Н.А. и др. // Координационная химия, 1982, Т. 8, Вып. 6, С. 767–770.
237. Fritz J.S., Kennedy D. C. // Talanta, 1970, Vol. 17, № 9, P. 823–835.
238. Муринов Ю.И., Карташова А.Г., Никитин Ю.Е. // ЖАХ, 1977, Т. 32, Вып. 5, С. 904–908.
239. Бродская Г.А., Гуреев Е.С., Усаченко В.С. и др. // ЖАХ, 1974, Т. 29, Вып. 11, С. 2209–2215.
240. Пинус Ю.И., Резник А.М., Юрченко Л.Д., Семенов С.А. Сборник научных трудов/Моск. ин-т тонкой хим. технологии, 1975, Т. 5, Вып. 2, С. 46–49.
241. Казанцева Н.Н., Семенов С.А., Резник А.М. и др. // ЖНХ, 1975, Т. 20, Вып. 5, С. 1431–1433.
242. Резник А.М., Семенов С.А., Силаев Ю.Н. и др. 1-я Всесоюзная конференция по гидрометаллургии: Тезисы докладов. М.: Наука, 1974, С. 159–160.
243. Семенов С.А., Резник А.М., Юрченко Л.Д. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология, 1983, Т. 26, Вып. 2, С. 251–253.
244. Семенов С.А., Резник А.М., Юрченко Л.Д. VI Всесоюз. конф. по химии экстракции: Тезисы докладов. Кемерово: Кемеровск. Гос. ун-т, 1981, С. 36.
245. Никитин Ю.Е., Колосницын В.С., Муринов Ю.И. и др. // Нефтехимия, 1976, Т. 16, № 2, С. 299–303.
246. Пирсон Дж. // Успехи химии, 1971, Т. 40, Вып. 7, С. 1259–1282.
247. Стиваков Б.Я., Петрухин О.М. // ЖНХ, 1980, Т. 25, Вып. 1, С. 245–259.
248. Никитин Ю.Е., Муринов Ю.И., Розен А.М. // Успехи химии, 1976, Т. 45, Вып. 12, С. 2233–2252.
249. Бережко П.Г., Коровин С.С., Резник А.М. и др. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология, 1971, Т. 14, № 7, С. 987–989.
250. Семенов С.А., Резник А.М., Юрченко Л.Д. Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах: Тезисы докл. I Всесоюзной конференции Иваново: Ивановск. хим.-технол. ин-т, 1977, С. 185.
251. Zangem M., Rafaeloff R. // Radiochim. Acta, 1971, Vol. 16, № 1, P. 28–29.
252. Карабаш А.Г., Мосеев Л.И., Соколов А.Б. Сборник научных трудов/Физико-энергет. ин-т. Обнинск. М.: Атомиздат, 1974, С. 492–501.
253. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982, 288 С.
254. Соколов А.Б., Золотов Ю.А. // ЖНХ, 1972, Т. 17, Вып. 4, С. 1123–1126.
255. Стиваков Б.Я., Петрухин О.М., Золотов Ю.А. // ЖАХ, 1972, Т. 27, Вып. 8, С. 1584–1597.
256. Соколов А.Б., Золотов Ю.А. // ЖНХ, 1976, Т. 21, Вып. 2, С. 507–510.
257. Золотов Ю.А., Голованов В.И. // ЖНХ, 1972, Т. 17, Вып. 6, С. 1717–1720.
258. Фаворская Л.В., Преснецова В.А., Вайнбергер Г.Н. Химия процессов экстракции: Сборник статей. М.: Наука, 1972, С. 178–181.
259. Фаворская Л.В., Преснецова В.А., Вайнбергер Г.Н. и др. Технология минерального сырья: Сборник статей. Вып. 2. Алма-Ата: Мингео Каз. ССР, Каз. науч.-иссл. ин-т минер. сырья. 1972, С. 162–172.
260. Семенов С.А., Резник А.М., Гавридов Н.И. и др. // Координационная химия, 1980, Т. 6, Вып. 7, С. 1027–1029.
261. Семенов С.А., Резник А.М., Юрченко Л.Д. // Координационная химия, 1980, Т. 6, Вып. 7, С. 979–983.
262. Фаворская Л.В., Преснецова В.А., Вайнбергер Г.Н. и др. Технология минерального сырья: Сборник статей. Вып. 2. Алма-Ата: Мингео Каз. ССР, Каз. науч.-иссл. ин-т минер. сырья. 1975, С. 45–52.
263. Способ выделения скандия из сернокислых растворов экстракцией трибутилфосфатом. А.с. 231831 СССР/Апраксин И.А., Бережко П.Г., Коровин С.С., Резник А.М. и др.; Бюлл. изобр. 1969, № 36.
264. Бережко П.Г., Гранат Д.А., Коровин С.С., Резник А.М. // ЖПХ, 1973, Т. 46, Вып. 4, С. 757–760.
265. Грановский Ю.В., Кривенко С.В., Комиссарова Л.Н. и др. // Вест. МГУ. Сер. 2: Химия, 1974, Т. 15, № 3, С. 289–293.
266. Грановский Ю.В., Комиссарова Л.Н., Каплан А.Л. // Вестн. МГУ. Сер. 2: Химия, 1980, Т. 21, № 6, С. 581–583.
267. Коленкова М.А., Романцева Т.И., Шманенкова Г.И. и др. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия, 1978, № 2, С. 94–98.

268. Каплан А. Л., Шамсиев С. М. Материалы 2-й республ. научн.-техн. конфер. молодых ученых по переработке нефти и нефтехимии: Сб. статей/Под ред. А. С. Султанова. Ташкент: Еш гвардия, 1974, С. 231 – 233.
269. Семенов С. А., Наумова Г. И., Резник А. М. и др. // ЖНХ, 1977, Т. 22, Вып. 10, С. 2811 – 2815.
270. Radhakrishnan K. P., Owens T. S. // J. Chem. Eng. Data, 1972, Vol. 17, № 4, P. 478 – 482.
271. Csogyar M., Czeglédi B., Kuzin I. A. // Magyar Kem. Lapja, 1969, Ev. 24, S. 12, Ol. 596 – 602.
272. Смирнов Г. И., Черняк А. С. Обогащение и металлургия полезных ископаемых. Сб. статей. Иркутск: Иркутск. политехн. ин-т, 1970, С. 103 – 104.
273. Смирнов Г. И., Черняк А. С., Костромина О. Н. и др. // ЖНХ, 1977, Т. 22, Вып. 10, С. 2801 – 2805.
274. Смирнов Г. И., Черняк А. С., Костромина О. Н. и др. Исследование механизма экстракции скандия ди(2-этилгексил) фосфорной кислотой. Иркутск. Гос. Ун-т, 1977. Депонир. рукописи в ВИНТИ. 1977, № 11, С. 122 – 123.
275. Фаворская Л. В., Кошулько Л. П., Преснецова В. А. Четвертая конфер. по химии экстракции: Тезисы докл. Донецк: Донецк. Гос. Ун-т. 1973, С. 193.
276. Эрдеи М., Громов Б. В. Сборник научных трудов/Моск. хим.-технол. ин-т, 1968, Вып. 58, С. 71 – 75.
277. Aly H. F., El-Haggan M. A. // Mikrochim. Acta, 1971, Hf. 1, S. 4 – 8.
278. Raheh M. A., Zakarela N., Aly H. F. // J. Radioanal. Chem., 1979, Vol. 52, № 2, P. 285 – 293.
279. Navratil O., Linhart P. // Coll. Czechosl. Chem. Comm. 1975, Vol. 40, № 11, P. 3436 – 3442.
280. Смирнов Г. И., Черняк А. С., Костромина О. Н. // ЖНХ, 1977, Т. 22, Вып. 9, С. 2527 – 2530.
281. Смирнов Г. И., Черняк А. С., Костромина О. Н. // ЖНХ, 1978, Т. 23, Вып. 12, С. 3384 – 3386.
282. Фаворская Л. В., Кошулько Л. П., Грановский Ю. В. и др. // ЖНХ, 1974, Т. 19, Вып. 1, С. 168 – 173.
283. Бажанова А. П., Кошулько Л. П., Фаворская Л. В. и др. Физико-химическое исследование фторидов скандия. Каз. ИМС, Деп. в Цветметинформации, № 7, 29. 11. 1972.
284. Кошулько Л. П., Фаворская Л. В., Грановский Ю. В. и др. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол., 1974, Т. 17, № 7, С. 966 – 969.
285. Navratil O., Vukocipil J. // Coll. Czechosl. Chem. Comm. 1977, Vol. 42, № 7, P. 2126 – 2133.
286. Navratil O. // Coll. Czechosl. Chem. Comm., 1977, Vol. 42, № 9, P. 2778 – 2785.
287. Фаворская Л. В., Преснецова В. А. А. с. 279607 СССР. Способ выделения скандия из растворов экстракцией алкилфосфорными кислотами. Бюлл. изобр., 1970, № 27.
288. Моррисон Дж., Фрейзер Г. Экстракция в аналитической химии. Л.: Госхимиздат, 1960, 311 С.
289. Галкина Л. Л., Стрельцова С. А. // ЖАХ, 1970, Т. 25, Вып. 5, С. 889 – 893.
290. Yamada H., Tanaka K., Tanaka M. // J. Inorg. Nucl. Chem., 1975, Vol. 37, № 9, P. 2016 – 2018.
291. Андреева Н. Н., Мануилова О. А. В кн.: Научная конфер. по общей и прикл. химии. Тезисы докладов/Под ред. Е. Е. Ергожин. Алма-Ата: Каз. ГУ, 1982, С. 20.
292. Ke J., Li X. // Huanjing Kexue, 1982, Vol. 3, № 5, P. 31 – 33.
293. Каменев В. Ф., Фадеева В. И. // ЖАХ, 1977, Т. 32, Вып. 4, С. 704 – 707.
294. Morris D. F. C. // J. Colloid Interface Sci., 1975, Vol. 51, № 1, P. 52 – 57.
295. Khalifa S. M., Raheh M., Aly H. F. // Radiochem. Radioanal. Lett., 1983, Vol. 58, № 5 – 6, P. 363 – 371.

296. Артюхин П. И., Старцева Е. А., Котляровский И. Л. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1971, Вып. 4, № 9, С. 131 – 133.
297. Скрылев Л. Д., Сазонова В. Ф. // Изв. ВУЗов. Горный журнал, 1978, № 6, С. 148 – 149.
298. Seeley F. G., Crouse D. J. // J. Chem. Eng. Data, 1971, Vol. 16, № 4, P. 393 – 397.
299. Шевчук И. А., Симонова Т. Н., Коноваленко Л. И. и др. – ЖАХ, 1976, Т. 31, Вып. 7, С. 1289 – 1293.
300. Смирнов В. Ф., Никонов В. И., Семенов В. А. // ЖПХ, 1971, Т. 44, Вып. 6, С. 1213 – 1216.
301. Бабенко А. С., Алферов Е. А. // Вестник Харьковского политехн. ин-та, 1973, Вып. 5, № 76, С. 12 – 16.
302. Cattraill R. W., Slater S. // J. Inorg. Chem. 1970, Vol. 9, № 3, P. 598 – 602.
303. Степанов С. И., Федотов О. Н., Сергеевский В. В., Ягодин Г. А. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол., 1984, Т. 27, Вып. 10, С. 1142 – 1144.
304. Shimizu T. J. // Chromatogr., 1974, Vol. 96, № 2, P. 262 – 265.
305. Стары И. Экстракция хелатов. М.: Мир, 1966, 392 С.
306. Suzuki N., Akiba K., Asano H. // Anal. Chim. Acta, 1970, Vol. 52, № 1, P. 115 – 122.
307. Гуревич М. З., Степин Б. Д., Комиссарова Л. Н. и др. // ЖНХ, 1971, Т. 16, Вып. 1, С. 93 – 98.
308. Коренман И. М., Грязнова М. И., Захарова Р. П. Тр. по химии и хим. технол./Горьк. гос. ун-т, 1974, Вып. 3, С. 103 – 104.
309. Золотов Ю. А. Химические основы экстракционного метода разделения элементов: Сб. статей/Под ред. И. П. Алимарина. М.: Наука, 1966, с. 44 – 59.
310. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Экстракция металлов ацилпиразолонами. М.: Наука, 1977, 140 С.
311. Navratil O., Malach A. // Coll. Czechosl. Chem. Commun., 1978, Vol. 43, № 11, P. 2890 – 2896.
312. Ионов В. П., Чичерина Н. Ю. // ЖНХ, 1980, Т. 25, Вып. 2, С. 504 – 509.
313. Ионов В. П., Чичерина Н. Ю. // ЖАХ, 1981, Т. 36, Вып. 2, С. 236 – 241.
314. Ионов В. П., Чичерина Н. Ю. // ЖАХ, 1984, Т. 39, Вып. 9, С. 1581 – 1588.
315. Ионов В. П., Чичерина Н. Ю. // ЖНХ, 1985, Т. 30, Вып. 2, С. 448 – 452.
316. Vančo D., Macašek F. // Analyt. Chim. Acta, 1981, Vol. 131, № 11, P. 323 – 326.
317. Olivares A. M., Poole W. P. // J. Inorg. Nucl. Chem., 1977, Vol. 39, № 11, P. 2049 – 2051.
318. Olivares A. M., Castro M. E., Hoagland P. A. // J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, Vol. 43, № 9, P. 2113 – 2116.
319. Nastasi M. J. C., Lima F. W. // J. Radioanal. Chem., 1977, Vol. 35, № 2, P. 289 – 301.
320. Дзиомко В. М., Авилина В. Н., Конькова О. В. и др. // Радиохимия, 1972, Т. 14, Вып. 2, С. 241 – 245.
321. Шахова Н. В., Рыбакова Е. В., Золотов Ю. А. // ЖАХ, 1974, Т. 29, Вып. 7, С. 1412 – 1413.
322. Фадеева В. И., Путилина В. С., Алимарин И. П. // Изв. АН СССР, Сер. хим., 1975, № 3, С. 507 – 513.
323. Фадеева В. И., Путилина В. С., Алимарин И. П. // ЖАХ, 1974, Т. 29, Вып. 10, С. 1918 – 1923.
324. Sasayama K., Umetani S., Matsui M. // Analyt. Chim. Acta, 1983, Vol. 149, P. 253 – 258.
325. Вольдман Г. М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1982, 376 С.
326. Davydov Y. P., Bondar Y. I., Efremenko V. M. а. о. // J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 1984, Vol. 82, № 2, P. 247 – 254.
327. Давыдов Ю. П., Бондарь Ю. И., Ефременков В. М. и др. – Zentralinst. Kernforsch. Rossendorf. Dresden, 1984, Zfk-524, S. 468 – 472.

328. Кудрявский Ю. П., Белкин А. В., Осипов В. Н. Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах. Сб. статей // Под ред. В. В. Пальчевского, К. А. Буркова. ЛГУ им. А. А. Жданова, 1983, С. 172 – 178.
329. Simek M. // Chem. Zvesti, 1974, С. 28, № 3, Р. 343 – 348.
330. Menta V. P., Khopkar S. M. // Sep. Sci. Technol., 1978, Vol. 13, № 10, Р. 933 – 939.
331. Белаяская Т. А., Брыкина Г. Д. Успехи аналит. химии: Сб. статей // Под ред. Ю. А. Золотов и др. М.: Наука, 1974, С. 217 – 221.
332. Ласкорин Б. Н., Никонов В. И., Глазкова И. Н. и др. А. с. 988901 СССР. Способ выделения скандия из растворов электролизом/Открытия, Изобретения, 1983, № 2.
333. Strelow F. W. E. // Analyt. Chim. Acta, 1980, Vol. 120, Р. 249 – 254.
334. Szlaurova M., Koprda V., Fojtik M. // J. Radioanal. Chem., 1974, Vol. 21, № 1, Р. 211 – 216.
335. Zhao G. W., Luo S. Q., Yao S. R. а. о. // Hua Hsueh Tung Pao, 1981, № 8, Р. 17 – 19.
336. Zhao G. W., Luo S. Q., Yao S. R. а. о. // Bunseki Kagaku, 1982, Vol. 31, № 2, Р. 63 – 66.
337. Orlandini K. A., Korkisch J. // Sep. Sci., 1968, Vol. 3, № 3, Р. 255 – 263.
338. Мельников П. П., Предводителев Д. А., Чернова Н. А. и др. – Изв. ВУЗов. Цветная металлургия, 1969, № 5, С. 86 – 89.
339. Грановский Ю. В., Комиссарова Л. Н., Кривенко С. В. и др. // ЖПХ, 1974, Т. 47, Вып. 10, С. 2261 – 2265.
340. Кочерова Е. К., Поротникова Т. П., Деревянкин В. А. и др. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия, 1984, № 1, С. 119 – 120.
341. Комиссарова Л. Н., Шацкий В. М., Предводителев Д. А. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2: Химия, 1967, № 3, С. 31 – 34.
342. Самодолов А. П., Пухлер Г. Т. // Бюл. НТИ. Новосибирск: ЦНИИ Олово, 1961, № 4, С. 47 – 54.
343. Hubicki Z. // Zesz. Nauk. Politech. Slask., Chem., 1983, Z. 108, № 781, Р. 209 – 221.
344. Кудрявский Ю. П., Казанцев Е. А., Казанцев Е. И. и др. // ЖФХ, 1975, Т. 49, Вып. 6, С. 1524 – 1528.
345. Кудрявский Ю. П., Казанцев Е. И., Казанцев Е. А. и др. // ЖФХ, 1975, Т. 49, Вып. 9, С. 2355 – 2358.
346. Кудрявский Ю. П., Казанцев Е. А., Барышников А. С. и др. // ЖФХ, 1977, Т. 51, Вып. 2, С. 433 – 435.
347. Кудрявский Ю. П., Барышников А. С., Казанцев Е. А. и др. // ЖФХ, 1977, Т. 51, Вып. 6, С. 1447 – 1450.
348. Кудрявский Ю. П., Казанцев Е. И., Казанцев Е. А. и др. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия, 1975, № 2, С. 88 – 90.
349. Кудрявский Ю. П., Казанцев Е. А., Барышников А. С. и др. // ЖПХ, 1976, Т. 49, Вып. 5, С. 1191.
350. Кудрявский Ю. П., Казанцев Е. А., Базин Ю. А. и др. // ЖПХ, 1978, Т. 51, Вып. 9, С. 2147.
351. Кудрявский Ю. П., Казанцев Е. А., Спиридонов Е. Н. и др. // ЖПХ, 1978, Т. 51, Вып. 9, С. 2148.
352. Кудрявский Ю. П., Казанцев Е. А., Казанцев Е. И. и др. // Сорбция и хроматография: Сб. статей/Под ред. В. А. Тулупова, М.: Наука, 1979, С. 71 – 74.
353. Strelow F. W. E., Bothma C. J. C. // Anal. Chem., 1964, Vol. 36, № 7, Р. 1217 – 1220.
354. Kuroda R., Hikawa I. // J. Chromatogr., 1966, Vol. 25, № 2, Р. 408 – 413.
355. Edge R. A., Ahrens L. H. // Anal. Chim. Acta, 1962, Vol. 26, № 4, Р. 355 – 362.
356. Strelow F. W. E. // Anal. Chem. 1966, Vol. 38, № 1, Р. 127 – 128.
357. Филатова Л. Н., Шелякина М. А., Конькова О. В. и др. А. с. 498953 СССР.

- Специальный метод определения скандия в растворах сорбцией на фосфорнокислых ионных обменниках.
358. Hamaguchi H., Kuroda R., Ishida K. // Talanta, 1963, Vol. 10, № 2, Р. 153 – 163.
359. Pelek J., Petru F. // Collect. Czech. Chem. Commun., 1972, Vol. 37, № 8, Р. 2528 – 2533.
360. Petru F., Pelek J. // Coll. Czech. Chem. Commun., 1971, Vol. 36, № 11, Р. 3752 – 3764.
361. Vickery R. C. The Chemistry of Yttrium and Scandium. New York: Pergamon Press, 1960, 123 Р.
362. Strelow F. W. E., Baxter C. // Talanta, 1969, Vol. 16, № 5, Р. 1145 – 1151.
363. Orlandini K. A., Korkisch J. // Anal. Chim. Acta, 1968, Vol. 43, № 3, Р. 459 – 463.
364. Korkisch J., Orlandini K. A. // Anal. Chem., 1968, Vol. 40, № 13, Р. 1952 – 1955.
365. Strelow F. W. E., Bothma C. J. C. // Anal. Chem., 1967, Vol. 39, № 3, Р. 595 – 599.
366. Кашакашвили Л. Л., Дамелия А. Г., Куцава Н. А. и др. // Сообщения АН ГССР, 1975, Т. 77, № 2, С. 357 – 360.
367. Кашакашвили Л. Л., Дамелия А. Г., Вардишвили М. А. и др. Сборник научных трудов/Химия. Груз. политех. ин-т, 1975, № 4, С. 43 – 46.
368. Баланина С. М., Макаров С. А. Сборник научных трудов. СКГМИ, 1974, Вып. 37, С. 72 – 74.
369. Hamaguchi H., Hikawa I., Kuroda R. // J. Chromatogr. 1965, Vol. 18, № 3, Р. 556 – 563.
370. Balsens L., Haerdi W., Monnier D. // Anal. Chim. Acta, 1969, Vol. 48, № 2, Р. 213 – 218.
371. Balsens L., Beeler R., Haerdi W. // Anal. Chim. Acta, 1971, Vol. 55, № 1, Р. 253 – 261.
372. Эрстави В. Д., Кашакашвили Л. Л. // Изв. АН ГССР. Сер. хим., 1977, Т. 3, № 1, С. 38 – 42.
373. Броучек Ф. И., Чиракадзе М. А. // Сообщения АН ГССР, 1974, Т. 73, № 2, С. 345 – 348.
374. Нго Куок Бьун // Радиохимия, 1975, Т. 17, Вып. 1, С. 82 – 86.
375. Walter C. W., Korkisch J. // Mikrochim. Acta, 1971, Hf. 1, S. 81 – 95.
376. Hamaguchi H., Ohuchi A., Shimizu T. а. о. // Anal. Chem., 1964, Vol. 36, № 12, Р. 2304 – 2306.
377. May S., Pinte G. // J. Radioanal. Chem., 1969, Vol. 3, № 5 – 6, Р. 329 – 343.
378. Kuroda R., Ishida K., Kiriyama T. // Anal. Chem., 1968, Vol. 40, № 9, Р. 1502 – 1506.
379. Fritz J. S., Kaminski E. E. // Talanta, 1971, Vol. 18, № 5, Р. 541 – 548.
380. Чернявская Н. Б. // ЖОХ, 1977, Т. 47, Вып. 9, С. 1933 – 1936.
381. Печенюк С. И. // ЖПХ, 1978, Т. 51, Вып. 1, С. 59 – 62.
382. Баузова Н. В., Моисеев В. Е. Изучение сорбции скандия из хлоридных сред на фосфатах четырехвалентных металлов // Ин-т химии УНЦ АН СССР, 1978, Деп. в ВИНТИ, 1978, № 2597 – 78.
383. Филатова Л. Н., Шелякина М. А., Курдюмова Т. Н. Сборник научных трудов/ИРЕА АН СССР, 1984, Вып. 46, С. 72 – 78.
384. Денисова Л. В., Рогаткин А. А., Черкашин В. И. и др. // Цветные металлы, 1977, № 2, С. 44 – 46.
385. А. с. 191503 СССР. Способ извлечения скандия из продуктов переработки алюминиевого сырья. Комиссарова Л. Н., Шацкий В. М., Жоров В. А. Откр., изобр., пром. образцы и товар. знаки. 1967, № 4.
386. Денисова Л. В., Скляр А. В., Печенникова В. М. // Вопросы химии и химической технологии, 1978, Вып. 52, С. 80 – 85.
387. Фаворская Л. В., Кошулько Л. П., Преснецова В. А. Технология минерального сырья: Сб. статей. Вып. 2. Алма-Ата. Мингео Каз. ССР, Каз. науч.-иссл. ин-т минер. сырья, 1975, С. 67 – 73.

388. Фаворская Л. В., Кошулько Л. П., Ващенко В. В. Технология минерального сырья: Сб. статей. Вып. 2. Алма-Ата: Мингео Каз. ССР, Каз. НИИ минер. сырья. 1975, С. 79 – 83.
389. Фаворская Л. В., Кошулько Л. П., Грановский Ю. В. и др. // ЖНХ, 1974, Т. 19, Вып. 1, С. 168 – 173.
390. Фаворская Л. В., Преснецова В. А., Кока Т. Н. и др. Геология, разведка и методы изучения месторождений полезных ископаемых: Сб. статей, КазИМС. Алма-Ата. 1969, С. 239.
391. Фаворская Л. В., Преснецова В. А. Технологическая оценка минерального сырья: Сб. статей. Алма-Ата, Каз. ИМС, 1981, С. 90 – 100.
392. Фаворская Л. В., Преснецова В. А., Вайнбергер Г. Н. и др. Технология минерального сырья. Сб. статей. Вып. 2. Алма-Ата. Мингео КазССР, Каз. науч.-иссл. ин-т минер. сырья НИИ. 1972, С. 173 – 180.
393. Фаворская Л. В., Преснецова В. А., Вайнбергер Г. Н. и др. Обогащение и химико-технологическая переработка минерального сырья: Сб. статей. Алма-Ата; Каз. ИМС, 1973, С. 189 – 196.
394. Абрамов В. Я., Николаев И. В., Стельмакова Г. Д. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья. М.: Металлургия, 1985, 288 С.
395. Аносов В. Н., Кудрявский Ю. П., Казанцев Е. А. // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1979, № 6, С. 76 – 77.
396. Белкин А. В., Кудрявский Ю. П. Человек и среда. Пермь: Пермск. обл. Совет НТО. 1981, С. 25 – 26.
397. Деревянкин В. А., Поротникова Т. П., Кочерова Е. К. // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1981, № 3, С. 47 – 50.
398. Казанцев Е. А., Кудрявский Ю. П., Безворотный В. А. и др. // ЖПХ, 1980, Т. 53, № 3, С. 668 – 670.
399. Казанцев Е. А., Казанцев Е. И., Безворотный В. А. и др. // Цветные металлы, 1975, № 9, С. 45 – 47.
400. Казанцев Е. А., Казанцев Е. И., Безворотный В. А. и др. // ЖПХ, 1975, Т. 48, Вып. 8, С. 1670 – 1673.
401. Казанцев Е. А., Безворотный В. А. // Комплексное использование минерального сырья, 1980, № 11, С. 14 – 18.
402. Казанцев Е. А., Кудрявский Ю. П., Безворотный В. А. и др. // Цветные металлы, 1979, № 2, С. 50 – 51.
403. Кудрявский Ю. П., Белкин А. В., Аносов В. Н. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1984, № 3, С. 59 – 61.
404. Кудрявский Ю. П., Белкин А. В., Аносов В. Н. Применение ионообменных материалов: Сб. статей, Воронеж: Воронежск. Гос. ун-т, 1981, С. 82 – 83.
405. Кудрявский Ю. П., Белкин А. В., Аносов В. Н. и др. // Комплексное использование минерального сырья, 1984, № 6, С. 74 – 75.
406. Ласкорин Б. Н. Гидрометаллургия. Автоклавное выщелачивание, сорбция, экстракция: Сб. статей // Под ред. Б. Н. Ласкорина, М.: Наука, 1976, С. 7 – 18.
407. Витсей Г. М., Слейтер М. Дж., Лукас Б. Х. // Гидрометаллургия: Пер. с англ. / Под ред. Б. Н. Ласкорина. М.: Металлургия, 1977, С. 417 – 453.
408. Brown A. J., Haydon B. S. // Canad. Mining Metallurg. Bull., 1979, Vol. 72, № 805, P. 141 – 149.
409. Деревянкин В. А., Поротникова Т. П., Кочерова Е. К. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1981, № 4, С. 86 – 89.
410. Анелок Л. И., Вукелич С. Б., Волюшко К. И. и др. // Изв. вузов. Горный журнал, 1981, № 8, С. 12 – 17.
411. Деревянкин В. А., Поротникова Т. П., Кочерова Е. К. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1981, № 5, С. 119 – 120.
412. Деревянкин В. А., Гасик М. И., Анелок Л. И. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1981, № 5, С. 84 – 85.
413. Поротникова Т. П., Кочерова Е. К., Моисеев В. Е. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1982, № 4, С. 110 – 111.
414. Николаев И. В., Захарова В. И., Ильинков Д. В. и др. // Цветные металлы, 1984, № 5, С. 58 – 60.
415. Cegledi B. // Banyasz. Kohasz. Lapok, Kobasz., 1981, Vol. 114, № 4, P. 180 – 184.
416. Logoteras V. G. // CIM Spec. Vol., 1979, Vol. 21, № 2, P. 516 – 519.
417. Фаворская Л. В., Преснецова В. А., Мулдагулова А. Д. // Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим. наук, 1964, Вып. 4, С. 23 – 28.
418. Шабло Р. А. // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1974, № 3, С. 101 – 102.
419. Резник А. М., Семенов С. А., Юрченко Л. Д. и др. // Цветная металлургия: Бюл. НТО. 1978, № 24, С. 20 – 21.
420. Комиссарова Л. Н., Шацкий В. М., Жоров В. А. Способ извлечения скандия из продуктов переработки алюминиевого сырья. А.с. 191130 СССР. Откр., изобр., промышл. образцы и товарн. знаки, 1967, № 3.
421. Семенов С. А., Гаврилов Н. И., Резник А. М. и др. // Комплексное использование минерального сырья, 1982, № 4, С. 42 – 46.
422. Сажина В. А., Кахаева Т. В., Коленкова М. А. и др. // Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1981, Т. 24, № 9, С. 1113 – 1116.
423. Семенов С. А., Наумова Г. И., Резник А. М. и др. // ЖНХ, 1977, Т. 22, Вып. 10, С. 2811 – 2815.
424. Резник А. М., Семенов С. А., Юрченко Л. Д. // ЖНХ, 1979, Т. 24, Вып. 2, С. 461 – 464.
425. Тарасов В. В., Фомин А. В., Ягодин Г. А. // Радиохимия, 1977, Т. 29, Вып. 6, С. 759 – 763.
426. Якшин В. В., Филиппов Е. А., Сокальская Л. И. и др. // Радиохимия, 1977, Т. 29, Вып. 6, С. 775 – 779.
427. Семенов С. А., Резник А. М., Юрченко Л. Д. и др. // Всесоюз. конфер. по комплекс. использ. руд и концентратов: Тез. докл. Ч. I. М.: ИМЕТ им. Байкова АН СССР, 1982, С. 250 – 251.
428. Навтанивич М. Л., Черняк А. С., Сутырин Ю. Е. // ЖПХ, 1965, Вып. 2, С. 345 – 348.
429. Смирнов Г. И., Черняк А. С., Иванов О. П. и др. // Сборник научных трудов // Иргиредмет, 1972, Вып. 27, С. 128 – 137.
430. Навтанивич М. Л., Черняк А. С. // ЖПХ, 1962, Т. 35, Вып. 4, С. 730 – 735.
431. Комиссарова Л. Н., Шацкий В. М., Зазубин А. П. и др. Разделение близких по свойствам редких металлов: Сб. статей. / Под ред. Л. Н. Комиссаровой. М.: Металлургияиздат, 1962, С. 155 – 201.
432. Ito H., Senba K., Higashi K. a. o. // Nippon kogyo Kaishi, 1975, № 1047, P. 347 – 349.
433. Ito H., Yoshinaga M., Higashi T. a. o. // Nippon Tungsten Rev., 1972, Vol. 5, № 9, P. 88 – 92.
434. Kranz M., Ruta-Duczmal L. // Pr. chem. Pr. Kams. mat. przyrodu PTPN, 1970, № 5, P. 23 – 25.
435. Petru F., Hajek B., Prochazka V. a. o. // Coll. Czech. Chem. Comm., 1957, № 11, P. 1534 – 1540.
436. Petru F., Hajek B., Prochazka V. a. o. // Chem. listy, 1956, Vol. 50, № 11, P. 1696 – 1701.
437. Самоделов А. П. Исследование в области химии и технологии минеральных солей и окислов: Сб. статей. М.-Л.: Наука, 1965, С. 283 – 288.
438. Харригтон Ч., Рюэле А. Технология производства урана. М.: Госатомиздат, 1961, 586 С.
439. Lash L. D., Ross J. R. // J. Metals, 1961, № 8, P. 555 – 558.

440. Canning R. G. // Proc. Austral. Inst. Mining Metall., 1961, № 198, P. 113–151.
441. Allen R. J., Pullman B. J. // AMDEL Bull., 1968, № 5, P. 52–64.
442. Ross J. R., Shack C. H. // U. S. Bureau of Mines Rep. of Invest. 1965, 6580, P. 22.
443. Зефиоров А. П., Скоросаров Д. И., Невский Б. В. и др. – In book: Proc. sympos. on the recovery of uranium from its ores and other sources. Vienna, IAEA, 1971, P. 417–422.
444. Абубакиров С. А., Фаворская Л. В. Технология минерального сырья: Сб. статей. Алма-Ата: Каз. ИМС, 1966, С. 3–8.
445. Комиссарова Л. Н., Борисенко Л. Ф., Шацкий В. М. ЖТХ, 1965, Т. 38, Вып. 2, С. 241–244.
446. Комиссарова Л. Н., Шацкий В. М., Гурен Г. Ф. // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1969, № 4, С. 90–92.
447. Шацкий В. М., Гурен Г. Ф., Борисова Т. Ф. и др. // Химия твердого топлива, 1979, № 5, С. 158–160.
448. Meyer G. // J. Less – Common Metals, 1983, Vol. 93, № 2, Proc. Pt. 2, P. 371–380.
449. Fischer W., Brunger K., Grieneisen H. // Z. anorg. Chem., 1939, Bd. 231, № 1–2, S. 54–62.
450. Petru F., Prochazka K., Hajek B. // Coll. Czech. Chem. Comm. 1958, Vol. 23, № 3, P. 367–371.
451. Spedding F. H., Croat J. J. // J. Chem. Phys., 1973, Vol. 58, № 12, P. 5514–5526.
452. Spedding F. H., Daan A. H., Wakefield L., Dennison D. H. // Trans. AIME, 1960, Vol. 218, № 4, P. 608–611.
453. Pullman B. J. – Research in Chemical and Extraction Metallurgy/Melbourne: Australasian Inst. Mining Met., 1967, № 2, P. 141–144.
454. Harchol M. // Nucl. Instrum. Methods, 1966, Vol. 40, P. 158–162.
455. Maxman S. H. // Nucl. Instrum. Methods, 1967, Vol. 50, P. 53–60.
456. Guthrie J. W., Blewer R. S. // Rev. Sci. Instr., 1972, Vol. 43, P. 654–655.
457. Савицкий Е. М. Вопросы теории и применения редкоземельных металлов: Сб. статей/Под ред. Е. М. Савицкого, В. Ф. Тереховой. М.: Наука, 1964, С. 7–14.
458. Савицкий Е. М., Грибуля В. Б. Редкоземельные металлы, сплавы и соединения: Сб. статей/Под ред. Е. М. Савицкого. М.: Наука, 1973, С. 5–14.
459. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Металловедение редкоземельных металлов. М.: Наука, 1975, 270 С.
460. Дриц М. Е., Туркина Н. И., Каданер Э. С., Добаткина Т. В. Редкие металлы в цветных сплавах: Сб. статей/Под ред. Е. М. Дриц. М.: Наука, 1975, С. 160–167.
461. Литература для производства алюминиевых и магниевых сплавов/В. И. Напалков, Б. И. Бондарев, В. И. Тарарышкин, М. В. Чухров. М.: Металлургия, 1983, 160 С.
462. Ламихов Л. К., Самсонов Г. В. // Цветные металлы, 1964, № 8, С. 79–81.
463. Ершов Г. С., Черняков В. А. Строение и свойства жидких и твердых металлов. М.: Металлургия, 1978, 248 С.
464. Звиададзе Г. Н., Чхиквадзе Н. В. Исследование вакуумтермического восстановления хлоридов некоторых редкоземельных металлов. Вакуумные процессы в цветной металлургии. Алма-Ата: Наука, 1971, 285 С.
465. Звиададзе Г. Н. Новые высокотемпературные процессы в цветной металлургии: Сб. статей/Под ред. Н. В. Агеева. М.: Наука, 1981, С. 76–89.
466. Звиададзе Г. Н., Карязина И. П., Петров А. А. и др. Процессы цветной металлургии при низких давлениях. Сб. статей/Под ред. А. И. Манохина. 1983, С. 90–94.
467. Способ получения лигатуры алюминий–скандий/Д. И. Скоросаров, В. Н. Голобородов, Б. Н. Ласкорин и др. А. с. 873692 СССР/Откр., изобр., промышл. образцы и товарн. знаки, 1983, № 4.
468. Магниевые сплавы: Технология производства и свойства отливок и деформированных полуфабрикатов: Справочник/Под ред. И. И. Гурьева, М. В. Чухрова. М.: Металлургия, 1978, 296 С.
469. Елагин В. И., Захаров В. В., Ростова Т. Д. // Цветные металлы, 1982, № 12, С. 96–99.
470. Дриц М. Е., Торопова Л. С., Быков Ю. Г. // МТМ, 1980, № 10, С. 35–37.
471. Дин У. А., Уиллей Л. А. // Сверхмелкое зерно в металлах: Сб. статей. Под ред. Л. В. Гордиенко. М.: Металлургия, 1973, С. 77–79.
472. Дриц М. Е., Павленко С. Г., Торопова Л. С. и др. // ДАН СССР, 1981, Т. 257, № 2, С. 353–356.
473. Быков Ю. Г., Дриц М. Е., Торопова Л. С. и др. // Изв. АН СССР. Металлы, 1982, № 1, С. 173–178.
474. Елагин В. И., Захаров В. В., Ростова Т. Д. // Технология легких сплавов, 1984, № 4, С. 5–11.
475. Алюминиевые сплавы. Промышленные деформируемые спеченные и литейные алюминиевые сплавы/Справочник. Под ред. Ф. И. Каасова, И. И. Фридляндера. М.: Металлургия, 1972, 552 С.
476. Дриц М. Е., Торопова Л. С., Нагорничных Г. Л. // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1983, № 3, С. 111–112.
477. Пановко В. М., Быков Ю. Г. // Физика и химия обработки материалов, 1982, № 2, С. 76–79.
478. Торопова Л. С., Быков Ю. Г., Лазаренко В. М., Платов Ю. М. // ФММ, 1982, Т. 54, Вып. 1, С. 201–203.
479. Дриц М. Е., Торопова Л. С., Быков Ю. Г. и др. Металлургия и металловедение цветных сплавов. Сб. статей. М.: Наука, 1982, С. 213–223.
480. Дриц М. Е., Быков Ю. Г., Торопова Л. С. Пластичность металлов и сплавов с особыми свойствами: Сб. статей/Под ред. Н. В. Агеева. М.: Наука, 1982, С. 132–137.
481. Дриц М. Е., Торопова Л. С., Быков Ю. Г. Пластичность металлов и сплавов с особыми свойствами: Сб. статей/Под ред. Н. В. Агеева. М.: Наука, 1982, С. 137–142.
482. Дриц М. Е., Торопова Л. С., Быков Ю. Г. // МТМ, 1983, № 7, С. 60–63.
483. Платов Ю. М., Вотинов С. Н., Дриц М. Е. и др. Физом, 1981, № 1, С. 53–55.
484. Дриц М. Е., Свидерская З. А., Никитина Н. И. Физико-химия редких металлов: Сб. статей/Под ред. И. В. Тананаева. М.: Наука, 1972, С. 196–204.
485. Haley T. J., Komatsu N., Mavis L. a. o. // J. Pharmaceut. Sci., 1962, Vol. 51, P. 1043–1045.
486. Токсикология редких металлов/Под ред. З. И. Изразльсона. М.: Госмедиздат. 1963, 336 С.
487. Вредные вещества в промышленности: Изд. 7-е, перераб. и доп./Под ред. Н. В. Лазарева. Л.: Химия, 1977, 608 С.
488. Фейгин Б. Г. // Гигиена труда и профзаболевания, 1985, № 4, С. 39–40.

Производственное издание

Борис Георгиевич Коршунов
Александр Маркович Резник
Сергей Александрович Семенов

СКАНДИЙ

Редактор издательства Л. М. Элькинд
Художественный редактор А. А. Якубенко
Технический редактор Е. К. Астафьева
Корректор Л. М. Зинченко
Обложка художника Л. С. Вендрова

Подписано в печать 29.05.87 Т — 13214 ИБ № 3052
Бумага офсетная № 2 Печать офсетная Формат бумаги 60 × 90 1/16
Уч.-изд. л. 12,88 Тираж 800 экз. Усл. печ. л. 11,5 Усл. кр.-отт. 11,75
Заказ 2011 Цена 65 к. Изд. № 1319

Набрано в издательстве "Металлургия"
на НПО оператором И. В. Витте

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Металлургия", 119857, ГСП, Москва, Г-34,
2-й Обыденский пер., д. 14.

Московская типография № 9 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли,
109033, г. Москва, Волочаевская ул., д. 40.