

## О ВЫДЕЛЕНИИ РУБИДИЯ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКИХ ХАЛЬКОГЕНОВ

Рассмотрены основные направления кристаллизационных методов извлечения рубидия из нефелинового сырья и возможное использование для этой цели свойств комплексных галогенидов теллура.

The main trends in crystallization techniques of rubidium extraction from nepheline ores and the possibility to use properties of complex tellurium halides for this purpose are presented in this article.

Рубидий был открыт в 1861 г. немецкими химиками Бунзеном и Кирхгоффом. По свойствам рубидий является типично щелочным элементом, особенно близким к широко распространенному калию.

Основные направления использования рубидия – электроника, оптика, получение катализаторов для органического и неорганического синтеза.

Рубидий, как и другие щелочные металлы, образует небольшое количество малорастворимых соединений, из которых значительный интерес аналитиков и технологов вызывают галогенометаллатные соединения. Рассмотрим некоторые из них.

Гексахлорплатинат рубидия  $Rb_2[PtCl_6]$  – золотисто-желтое, мелкокристаллическое вещество кубической сингонии. Гексахлорплатинат рубидия термически устойчив. Медленное разложение заметно выше  $409-420\text{ }^\circ\text{C}$ ; при  $670-750\text{ }^\circ\text{C}$  оно ускоряется, но не заканчивается даже при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Многократная фракционированная кристаллизация именно этого соединения, у которого незначительная растворимость в воде, позволила впервые выделить рубидий в чистом виде. Из-за высокой стоимости платины и больших потерь при фракционировании использование соединения  $Rb_2[PtCl_6]$  возможно только в аналитической химии. Гексахлорплатинаты рубидия легко выделяются под действием растворимой платинохлори-

сто-водородной кислоты  $H_2[PtCl_6]$  на растворы солей рубидия.

Гексахлортеллуриат рубидия  $Rb_2[TeCl_6]$  отличается от комплексных платинатов значительно большей растворимостью.

Гексахлорстаннат рубидия  $Rb_2[SnCl_6]$  также имеет растворимость намного выше, чем гексахлорплатинат рубидия.

Эннеахлордистибат цезия  $Cs_3[Sb_2Cl_9]$  – соединение, широко используемое в технологии извлечения цезия из поллуцитов.

Растворимость некоторых хлорометаллатных соединений приведена в таблице [2, 3].

**Растворимость хлорометаллатных соединений,  
г/100г  $H_2O$**

Комплекс	Температура ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ )	Состав раствора
$K_2[PtCl_6]$	1,26	–
$Rb_2[PtCl_6]$	0,14	–
$Cs_2[PtCl_6]$	0,095	–
$Rb_2[TeCl_6]$	264	В 1,4 N-растворе HCl
$Cs_2[TeCl_6]$	7,8	В 2,74 N-растворе HCl
$Rb_2[SnCl_6]$	10,0	В крепкой соляно-кислой среде
$Cs_2[SnCl_6]$	4,4	– " –
$K_2[SnCl_6]$	64,0	– " –
$Cs_3[SbCl_6]$	0,365	В 0,197 N-растворе HCl

Существует способ выделения цезия в виде комплексной соли  $Cs_3[Sb_2Cl_9]$ . Для осаждения этого комплекса из солянокислых растворов очищенный раствор хлоридов щелочных металлов подкисляют соляной кислотой и к полученному раствору

добавляют раствор  $SbCl_3$ . Осадок, который представляет собой эннеахлордистибат цезия, отфильтровывают и промывают соляной кислотой.

В Кольском филиале АН РФ была разработана и опробована схема извлечения рубидия из поташных маточных растворов нефелинового производства, основанная на обогащении растворов рубидием при многоступенчатой кристаллизации поташа. Дальнейшие исследования в этом направлении показали возможность уменьшения числа стадий кристаллизации для получения обогащенного рубидием раствора в случае кристаллизации не поташа, а бикарбонатных солей щелочных металлов [4].

Хотя переход в бикарбонатную область и позволяет сократить число стадий кристаллизации (каждая естественно связана с потерей рубидия с кристаллами), однако возникает сложность упаривания бикарбонатных растворов в связи с высокой коррозионной активностью. Поэтому предлагается вариант обработки бикарбонатных растворов после кристаллизации и фильтрации щелочью для перехода в карбонатную область, которая позволяет вести упаривание раствора. После упаривания проводится газация углекислым газом для образования и кристаллизации очередной порции бикарбонатов.

После получения обогащенного по рубидию раствора (в нем отношение  $K_2O/Rb_2$  на уровне 3-5) приходится переходить в серно-кислую область для отделения рубидия от калия в виде алюморубидиевых квасцов. Детально растворимость в системе  $KAl(SO_4)_2 - RbAl(SO_4)_2 - H_2O$  и практические рекомендации по извлечению рубидия из серно-кислых растворов приводятся в работах Кольского филиала АН РФ.

Для формирования квасцов конечный бикарбонатный раствор после разбавления водой нейтрализуют серной кислотой до  $pH \sim 3$  и вводят сульфат алюминия. Осаждение квасцов проводится в две стадии: на 1-й стадии получают квасцы, обогащенные рубидием, а на 2-й стадии при введении дополнительного количества сульфата получают бедные рубидием квасцы, возвращаемые на 1-ю стадию. Обогащенные квасцы подвергают пятикратной перекристаллизации с получе-

нием алюморубидиевых квасцов марки «Ч», из которых получают другие соли рубидия.

В целом можно отметить, что предложенная технология весьма продолжительна, характеризуется большим числом перекристаллизаций. В результате имеем не очень удобный для получения индивидуальных солей рубидия продукт – квасцы. С физико-химической точки зрения это объясняется близостью свойств соединений калия и рубидия, которые положены в основу этой технологии.

В Ленинградском горном институте (80-е гг. XX в.) был разработан метод выделения рубидия из соляно-кислых растворов в виде его соединения с теллуром: гексахлортеллуриды рубидия. В СПГГИ(ТУ) было установлено, что растворимость  $Rb_2[TeCl_6]$  можно уменьшить повышением кислотности раствора с одновременным введением в раствор хлор-ионов [1]. Для этого наиболее удобной солью, как показали исследования, является хлористый кальций, который в отличие от  $NaCl$  в этих условиях не кристаллизуется. Эти принципы и были положены в основу разработанного нами метода извлечения рубидия из поташных маточных растворов нефелинового производства.

Теллур – довольно дорогой металл, но если добиться возможности его повторного использования, а также учесть легкость выделения теллура из растворов, и возможность сравнительно простого получения соли рубидия из гексахлортеллуриды рубидия, то этот вариант представляется нам перспективным.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. № 1023825. СССР. Способ извлечения рубидия и (или) цезия из кислых растворов / Ю.А.Зайцев, Н.И.Еремин, В.А.Липин и др. Оpubл. 18.01.1982.
2. Плющев В.Е. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть 1 / В.Е.Плющев, С.Б.Степина, П.И.Федоров. М.: Высшая школа, 1976.
3. Плющев В.Е. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия / В.Е.Плющев, Б.Д.Степин. М.: Химия, 1970.
4. Скиба Г.С. Исследование и разработка технологии извлечения соединений рубидия из поташных маточников глиноземного производства: Автореф. дис. ... канд. техн. наук / Кольский филиал АН СССР, г.Апатиты. 1979.

Научный руководитель д.т.н. проф. В.М.Сизяков