

ОБ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИОБИЯ
И ЕГО ОТДЕЛЕНИИ ОТ ТАНТАЛА

Н. А. Изгарышев и А. Ф. Преде¹

Из двух спутников — тантала и ниобия, всегда неразлучно встречающихся в минералах, первый уже обратил на себя значительное внимание, получив применение в следующих случаях.

Тантал некоторое время конкурировал с вольфрамом в производстве волосков электрических ламп. Будучи вводим в различные сплавы, он в некоторых случаях сильно повышает их качество. Таким образом можно увеличить твердость сталей и получить кислотоупорный и ковкий сплав с никкелем; при сплавлении тантала с медью получается сплав с хорошими механическими свойствами, стойкий по отношению к коррозии, по внешнему виду напоминающий золото.

Сам металлический тантал обнаружил очень большую стойкость по отношению к серной и соляной кислотам, как концентрированным, так и разбавленным, а также по отношению к растворам многих органических кислот, например уксусной, муравьиной, карболовой и т. д.

Стойкость тантала дает возможность его применения для нерастворимых анодов. Кроме того, его пассивность дает возможность применения его в качестве электродов для электролитических выпрямителей.

Что касается ниобия, то в литературе также встречаются отдельные указания о возможности его применения в тех же направлениях, что и тантала. Однако, нам не встречалось сколько-нибудь более точных указаний по данному вопросу.

При получении того и другого металла первое значительное препятствие представляет трудность их разделения. До настоящего времени получение металлов и разделение смеси окислов осуществлялось следующими путями:

Непосредственное получение обоих металлов электролизом было выполнено из расплавленных фторотанталатов и фторониобатов, причем металлы получались в виде порошка, едва ли чистого. По методу Мариньяка,² принцип разделения основывается на различной растворимости фторотанталатов и фторониобатов в воде, причем при работе этим методом требуется значительное количество плавиковой кислоты.

Метод Sears'a³ основан на различной растворимости окислов тантала и ниобия в серной кислоте; он также не дает достаточно простого решения вопроса, так как на растворимость сильно влияют условия предварительной обработки окислов. Для аналитических целей наиболее применим метод Schoeller'a и Pawell,⁴ основанный на различной гидролитической диссоциации тантало-оксалата и ниобия-оксалата в слабокислом растворе танина.

¹ При участии Г. Е. Каплана.

² Marignac. *Analyst*, 47, 533 (1922).

³ Sears. *Journ. Am. Ch. Soc.* 51, 122 (1929).

⁴ Schoeller und Pawell, *Analyst* 50, 485 (1925).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нашей целью являлось электрохимическое разделение обоих металлов с целью их дальнейшего использования, каждого в отдельности.

Первым шагом на этом пути служит конечно получение подходящего электролита, причем после предварительных неудачных попыток, в частности с применением карбонатов калия и натрия, мы разработали:

1) метод щелочный, основанный на применении в качестве растворителя едкого кали и

2) кислый метод с применением щавелевой и лимонной кислот.

Общим для всех методов являлось получение первичной смеси окислов этих металлов и сплавление их с пиросульфатом калия.

В качестве исходного сырья могут служить следующие минералы:¹

	Танталит по Джонстону	Танталит по Г предмету	Цейлонский колумит	Мнасско-са- марскит	Цейлонско- фергузанит
Ta ₂ O ₅	76,34	78,69	7,30	1,36	1,51
Nb ₂ O ₅	7,54		67,36	47,47	46,06
FeO	13,90	7,24	9,22	2,05	0,43
Fe ₂ O ₃			11,02	12,61	41,22
Y ₂ O ₃	1,42	9,31	10,30	3,31	0,82
Ce ₂ O ₃				11,60	3,92
U ₃ O ₈	0,70	0,30	0,36	0,96	
MnO			0,73		
SnO				0,14	
MgO				6,05	2,48
ThO ₂					0,07
TiO ₂		4,07		0,5	
SnO ₂		следы		1,36	
SiO ₂				4,35	
WO ₃					
ZrO ₂					

Определение Та и Nb в „смеси“ окислов, полученных из руды „танталита“

Анализ смеси окислов на содержание в них тантала и ниобия производился по методу Schoeller'a и Pawell'я дробным осаждением таннином. Этот метод основан на различном отношении к таннину оксало-танталовой и оксало-ниобиевой кислот в кислом растворе. Первая устойчива лишь в присутствии некоторого количества свободной кислоты; последняя гораздо более устойчива. Цвет осадка с танталом серно-желтый, а с ниобием яснооранжевый и достаточно интенсивный, чтобы обнаружить его присутствие в танталовом осадке.

Сплавляют 0,25—0,5 г смеси с 3—6 г пиросульфата калия. Сплав выщелачивают горячим насыщенным раствором щавелевокислого аммония, содержащим 2—4 г соли. Если есть осадок, то его отфильтровывают, промывают горячей водой, вновь сплавляют и выщелачивают, как первый раз. Фильтраты соединяют и разбавляют так, чтобы в 100 см³ раствора содержалось приблизительно 0,1 г окислов. После нагревания до кипения фильтраты обрабатываются 10 см³ свежеприготовлен-

¹ См. S. J. Johnstone. The rare earth industry, 560 (1918).

ного 2% раствора таннина. Если при быстром кипячении не образуется ни мути, ни осадка, то прибавляют 0,5-н. раствора аммиака, медленно, при помешивании и кипячении, пока не получится мути. Оранжевый или красный цвет указывает на высокое содержание Nb, в то время как серно-желтый цвет указывает на присутствие по крайней мере $\frac{1}{3}$ тантала в первоначальной смеси. Прибавляют больше раствора таннина и затем насыщенный раствор NH_4Cl , содержащий 5 г твердой соли, и кипятят 5—10 минут. Дальнейшая обработка зависит от того, преобладают ли Nb или Ta, или же оба элемента присутствуют в приблизительно равном количестве.

В танталите тантал и ниобий присутствуют в значительных количествах; поэтому дальнейшее разделение производилось следующим образом: серно-желтому осадку позволяют осесть, декантируют горячую жидкость через фильтр, затем переносят осадок на него и промывают 2% раствором NH_4Cl . Фильтрат и промывные воды упаривают до $\frac{3}{4}$ первоначального объема, прибавляют несколько cm^3 раствора таннина, продолжают кипячение и приливают по каплям, 0,5-н. раствора NH_4OH , пока вокруг падающей капли не начинает образовываться оранжевая окраска. Дают стоять на водяной бане в течение 1—2 часов, фильтруют, промывают как раньше указано, прокачивают и определяют как Ta_2O_5 . К фильтрату прибавляют 0,05-н. NH_4OH до образования ясно-оранжевого осадка. Его отфильтровывают, промывают как раньше указано и вновь сплавляют для повторения операции отделения. После выделения Ta и промежуточного осадка, из фильтрата, при дальнейшем прибавлении NH_4OH , выпадает оранжево-красный осадок ниобия. Его отфильтровывают, промывают, прокачивают и определяют как Nb_2O_5 . К количеству Ta_2O_5 , полученного из первой фракции, и Nb_2O_5 , полученного из последней фракции, присоединяют окислы Ta и Nb, полученные разделением промежуточной фракции.

По этому методу проверялась полнота выделения ниобия электролизом из щелочных, лимоннокислых и шавелевокислых растворов.

Щелочной способ

Полученный продукт сплавления смеси с пиросульфатом калия выщелачивался холодной водой, после чего промытая таким образом интересующая нас „смесь“ растворялась в горячем растворе едкого калия. Как количественные соотношения, так и подробности растворения имели большое значение.

Самые лучшие результаты были получены при следующих условиях опыта.

Полученная „смесь“ окислов (в двух граммах „смеси“ Ta_2O_5 —1,1280 г и Nb_2O_5 —0,872 г) сплавления с семикратным количеством пиросульфата калия до получения совершенно гомогенной жидкости. После промывки застывшей массы водою, оба металла извлекались горячим раствором едкого калия, причем для первых опытов раствор промывался действием литра 20%-ного раствора едкого калия на 15 г смеси. Из этого раствора при электролизе стал получаться на катоде металлический ниобий, нарастание которого однако не увеличивалось с течением времени электролиза, но останавливалось после образования тонких слоев осадка. Это последнее явление вероятнее всего можно объяснить пассивированием ниобия, вследствие образования кроющих пленок, которые должны состоять из окислов этого металла, если судить по аналогии с другими случаями пассивирования металлов: железа, никеля, хрома и др.

Так как окислы ниобия растворимы в щелочах, то для удаления пассивирующей пленки окислов и активирования осадка был применен больший избыток KOH , причем по опытам Г. Е. Каплана активирование действительно имеет место при употреблении 40%-ного раствора едкого калия. В случае применения такого электролита открылась возможность наращивания толстых осадков.

Наиболее прочные, ровные и светлые осадки были получены при условии добавки к указанному электролиту декстрина в количестве 1—1,5%, который по видимому является оптимальным, так как меньшие концентрации добавок не оказы-

вают достаточного влияния, а большие задерживают и даже прекращают выделение металла. Кроме декстрина были испытаны также и некоторые другие добавки, уже так или иначе известные в качестве агентов, влияющих на характер осадка; но при наших условиях работы они не дали достаточно благоприятного эффекта. К числу таких относятся желатин и глицерин.

В качестве материала для катодов наилучшим оказалась медь; на платине и железе осадки садились много хуже. В качестве анода применялась платина. Электролиз производился обычным способом в стеклянных лабораторных ваннах, причем перемешивание производилось само собою выделяющимися газами. В результате электролиза на катоде осаждался чистый ниобий, который можно было выделить почти количественно, причем в растворе оставались очень небольшие количества этого металла ($\sim 0,095\%$ ко всей смеси). Тантал же целиком оставался в растворе и после электролиза легко выделялся в виде Ta_2O_5 подкислением серной кислотой.

После предварительного выяснения качественной стороны вопроса было исследовано также влияние на качество осадка и на процент использования тока (выход по току) концентрации электролита, температуры, плотности тока и времени осаждения. Результаты, по экспериментам Г. Е. Каплана, приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

№№ опытов	Время электролиза в мин.	Плотность тока в A/cm^2	Сила тока в амперах	Напряжение на клеммах в вольт.	Температура	Количество добавки декстрина	Внешний вид осадка
1	165	0,15	3	3,5	80	3	Темнокоричневый налет, смываемый водой
2	290	0,15	3	3,5	80	3	То же
3	310	0,15	3	3,2	103	10	То же
4	330	0,25	6	4,0	103	3	То же
5	300	0,25	6	4,0	103	10	Тонкий порошкообразный налет на катоде, темный налет на аноде.
6	300	0,35	8	4,0	103	3	То же
7	300	0,35	7,5	3,8	103	10	То же
8	210	0,25	6	4	103	3	Осадок серый, но держится более прочно по сравнению с предыдущими опытами.
9	160	0,25	6	4	103	10	То же
10	170	0,25	6	4	103	3	Осадок блестящий металлический
11	240	0,26	6	4	103	3	
12	265	0,25	6,5	4	103	3	
13	240	0,25	6	4	103	3	То же

Табл. 2 (стр. 835) показывает, что выхода по току очень незначительны, так как повидимому большая часть энергии идет на выделение кислорода и водорода, щелочность же раствора, или, вернее, величина pH остается практически постоянной.

Из табл. 1 и 2 можно усмотреть, что наилучшие результаты для накопления толстых осадков получились при следующих условиях: плотность тока $d = 0,25 A/cm^2$, температура $\sim 100^\circ$, раствор смеси в 40% едкого кали, декстрина 3 г. Осадок при этом получается блестящий и плотносидящий на катоде, равномерно нарастающий по мере течения электролиза. Согласно последним опытам Г. Е. Каплана наилучшими условиями для блестящих и прочных гальваностегических покрытий являются следующие: 2 г в $150 cm^3 10\%$ раствора КОН, $t^\circ 103^\circ$, плотность тока 0,1 ампер на cm^2 . Добавлена желатина.

ТАБЛИЦА 2
Концентрация ионов через 13,84

№№ опытов	Время элек- троллиза в час.	Плотность тока в $A/cm^2 = d$	Сила тока в амперах	Напряжение на клеммах в вольтах	Температура	Увеличение веса пласт. с 3 час.	Увеличение веса в куло- метре за 3 ч. в г	Выход тока в %	Концентрация водор. ионов при постоянном выделе- нии (pH)
16	3	0,3	3	3,3	107	0,0070	9,2	0,13	13,90
17	4	0,1	2	2,3	103	0,0100	5,35	0,32	13,85
18	4	0,6	6	4,3	110	0,0063	19,6	0,06	13,87
19	3	0,3	3	4,5	20	0,0008	—	—	13,85
20	3	0,3	3	3,5	50	0,0013	—	—	13,83
21	3	0,3	3	3,2	103	0,0051	—	—	13,86

Кислотный способ

А. Электролиз шавелевокислых растворов. Электролит приго- товлялся следующим образом: 1 г „смеси“ сплавлялся с пятикратным количеством пиросульфата и выщелачивался 75 см³ насыщенного раствора шавелевокислого аммония, после чего, перед электролизом, прибавлялось 75 см³ насыщенного рас- твора шавелевой кислоты. Ту же кислоту необходимо вводить также и во время электролиза, примерно по 5 см³ за час при плотности тока 0,14 А/см²; при боль- шей плотности тока приходится соответственно увеличивать количество шавелевой кислоты; в противном случае на катоде начинают выпадать гидраты окислов ниобия и тантала вследствие понижения кис- лотности рН.

ТАБЛИЦА 3

№№	Плотность тока в А см ²	Количество см ³ шавелевой кислоты	Объем рас- твора в ванне
1	0,14	5	150 см ³
2	0,20	10	—
3	0,30	20	—
4	0,40	30	—

В табл. 3 приведены количе- ства шавелевой кислоты, добавляе- мой при различных плотностях тока: При электролизе получались очень хорошие блестящие и плотно- сидящие осадки ниобия, при соответ- ствующих условиях начисто выделяе- мого из раствора, в котором оста- вался тантал.

Наилучшие результаты получи- лись при плотности тока 0,1-0,3 А/см²;

при меньшей плотности тока трудно достичь полного выделения ниобия, а в случае больших плотностей на катоде образовывается порошкообразный осадок коричне- вого цвета. Температура электролиза должна быть не ниже 75—80°.

Полнота осаждения ниобия на катоде обращает внимание на возможность при- менить наш шавелевокислый способ для целей электроанализа, а поэтому особое внимание было уделено выяснению того, при каких условиях ниобий нацело выде- лится на катоде.

Все соответствующие данные содержатся в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что для полноты осаждения ниобия требуется минимум вре- мени: 1 час 45 минут.

Б. Электролиз лимоннокислых растворов. Приготовление рас- твора велось таким образом, что 1 г смеси Ta₂O₅ и Nb₂O₅ сплавлялся с 7-кратным количеством пиросульфата калия и сплав выщелачивался 100 см³ горячего раствора, содержащего 60 г лимонной кислоты. Оптимальной плотностью тока является $d = 0,15$ А/см². Температура ниже 80° неприемлема, так как окислы обоих метал- лов выпадают в осадок.

ТАБЛИЦА 4

Состав электролита: 2,6 г смеси окислов в 200 см³ насыщенного раствора шавелевокислого аммония. Поверхность катода 24 см²; расстояние между электродами 5 см. Температура ванны 75–80°

№№	Продолжит. электролиза в мин.	Плотность тока в А/см ² поверхности катода	Напряжение на клеммах в вольтах	Прибавки насыщ. р-ра шавелевой к-ты в 1 час в см ³	Содержание ниобия в растворе после эл-за
1	240	0,14	4	5	Нет
2	20)	0,14	3	—	"
3	120	0,12	2,5	—	"
4	90	0,12	3,0	—	"
5	60	0,12	3	—	Есть
6	60	0,5	3,5	3	Нет
7	45	0,25	4	—	Есть
8	60	0,30	3,8	—	"
9	105	0,40	5	20	Нет
10	60	0,4	5	—	Есть

Подробности по вопросу о полноте выделения в зависимости от времени электролиза и прочих условий приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Состав электролита: 1 г смеси окислов в 100 см³ раствора лимонной кислоты. Поверхность раствора 24 см²; расстояние между электродами 5 см

№№	Продолжит. эл-за в мин.	Плотность тока в А/см ² поверхн. катода	Напряжен. на клеммах в вольтах	Колич. лим. к-ты в г в 100 см ³ воды	Содержание в р-ре после эл-за.
1	270	0,14	6	60	Нет
2	210	0,14	6	—	"
3	180	0,14	6	—	"
4	120	0,14	6	—	Есть

ТАБЛИЦА 6

Плотность тока А/см ²	Состав электролита	Продолжительность электролиза	Количество осевшего Nb
0,05	2 г с ок. в 150 см ³ лимонной кислоты концентр. 30 г кисл. в 200 см ³ Н ₂ О	До включения кулометра 3 часа Через 1 час после включения кулометра Через 2 часа после включ. кулометра Через 3 часа после включ. кулометра	— — 0,0002 0,0008

(Продолжение)

Плотность тока А/см ²	Состав электролита	Продолжительность электролиза	Количество осевшего Nb
0,15	2 г с ок. в 150 см ³ лимонной кислоты концентр. 30 г кисл. в 200 см ³ Н ₂ О	Через 1 час после включ. кулометра	0,0003
		Через 2 часа после включ. кулометра	0,0009
		Через 3 часа после включ. кулометра	0,0309
0,15	То же	Через 1 час после включ. кулометра	0,0009
		Через 2 часа после включ. кулометра	0,0019
		Через 3 часа после включ. кулометра	0,0696
0,05	0,5 г Nb ₂ O ₅ в 38,5 см ³ щавелевокислого аммония + 2 см ³ щав. кисл.	Через 1 час после включ. кулометра	—
		Через 2 часа после включ. кулометра	—
		Через 3 часа после включ. кулометра	0,0004
0,15	То же	Через 1 час после включ. кулометра	0,0088
		Через 2 часа после включ. кулометра	0,0690

При продолжении электролиза выпал большой осадок на катоде.

Табл. 6 показывает выхода по току при электролизе щавелевокислых и лимоннокислых растворов.

Очень характерным обстоятельством является то, что осаждение металла начинается лишь через некоторое время после введения электротока (через 1,5 часа). По мере хода электролиза выхода увеличиваются.

Главные результаты

1. Была выработана методика получения смеси окислов ниобия и тантала из различных сырых материалов.

2. Была выработана методика получения электролитов, содержащих ниобий и тантал, причем наилучшими оказались следующие способы: щелочные (40%-ный раствор КОН), щавелевокислый и лимоннокислый.

3. При электролизе трех указанных типов раствора удалось получить на катоде металлические осадки ниобия, блестящие, очень прочные при соблюдении соответствующих условий. Тантал нацело оставался в растворе и мог быть выделен после электролиза в виде Ta₂O₅.

4. Метод электролиза щелочных растворов может быть применен для получения чистого металлического ниобия и для гальваностегического покрытия им металлов.

Небольшие выходы тока не могут при этом служить значительным препятствием, так как стоимость электроэнергии должна быть очень незначительна по сравнению со стоимостью сырья и продукта, который конечно не может получить массового применения.

5. Судя по предварительным данным, ниобиевые покрытия являются стойкими по отношению к коррозии в различных средах, включая минеральные кислоты. Испытания продолжаются.

6. Электролиз кислых растворов оказался пригодным для электролиза смесей, содержащих оба металла. Были выработаны наиболее благоприятные условия электролиза.

7. Необходимо отметить, что осаждение ниобия из кислых растворов начинается не сразу, но по прошествии некоторого времени. Повидимому за этот период из комплексов высшей валентности образуются ионы низшей валентности, которые и принимают участие в электролизе.

8. Работа продолжается в направлении улучшения методики получения тантала электролизом и изучения вопроса о применениях ниобия.

Поступило в Редакцию
14 апреля 1933 г.