

ОБ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИОБИЯ. II

Н. А. Изгарышев и Г. Е. Каплан

Лаборатория электрохимии Гиредмета, Москва

В предыдущей статье одного из нас и А. Ф. Преде¹ были изложены результаты экспериментов по осаждению электролизом металлического ниобия на катоде.

Дальнейшие наши опыты, поставленные в целях выяснения пригодности метода для технических целей, вскрыли целый ряд новых осложнений как в процессе приготовления электролита, так и в процессе самого электролиза. Оказалось, что соединения типа Nb_2O_5 во время электролиза частично, повидимому, переходят в такие продукты, которые не осаждаются таннином, вследствие чего ниобий остается не обнаруженным в растворах. Поэтому были поставлены новые эксперименты в целях более детального изучения оптимальных условий получения электролитов, а также было изучено распределение Nb между отдельными фазами системы: электролит, катодный осадок, шламы, после чего был сведен полный баланс для ниобия, осажденного и укрывшегося от катодного осаждения.

Щелочной способ приготовления электролита

Для растворения была применена обычно получаемая смесь ниобия и тантала, которая по сплавлению с пиросульфатом калия и разложении сплава водой, давала вещество, содержащее 45,7% Nb_2O_5 и 54,3% Ta_2O_5 . Чтобы дальнейшее растворение в KOH шло гладко и воспроизводимо, совершенно необходимо вести сплавление с пиросульфатом, постепенно нагревая в течение около 30 мин. таким образом, чтобы сплав сделался совершенно однородным и прозрачным. При этом нужно отметить, что Nb_2O_5 и Ta_2O_5 не обнаруживают индивидуальной сепаратной растворимости, но переходят в раствор наподобие некоторого химического соединения в указанных процентных отношениях. Разложение сплава нужно вести холодной водой возможно быстро и при возможно низкой температуре; дальнейшее растворение в 20% щелочи при 30—40° также требует большой скорости. Из табл. 1 видно, что максимум растворимости смеси при растворении около 1—1½ г смеси в 10 см³ 20% KOH наблюдается в случае, если сплавление с пиросульфатом производилось при 750° (12 г в 100 см³ щелочи).

Первоначально полученные нами предварительные данные растворимости оказались слишком малыми по следующим причинам: сперва о наступлении равновесия судили по первому появлению мути и нерастворенных частей, но впоследствии обнаружилось, что эта муть вызывается образованием некоторого „побочного“ соединения, между тем как „главное“ соединение продолжает растворяться.

¹ Ж. О. Х. З, 837 (1933).

Оптимум концентрации растворяющей щелочи, при котором в раствор переходит наибольшее количество смеси, соответствует 20% КОН, как это видно из табл. 2.

ТАБЛИЦА 1

Температура сплавления °С	Содерж. в растворе (10 см ³) в г	Содерж. в остатке в
650	0,9876	0,3436
750	1,200	0,0260
850	0,7834	0,3219
950	0,0723	1,1325

ТАБЛИЦА 2
Температура растворения 30—40°

Конц. КОН в %	Колич. смеси в 10 см ³ раствора в г
10	0,3541
20	1,2620
30	0,9982
40	0,8543

Электролиз

При электролизе главное внимание было обращено на изменение количества осаждаемого вещества в единицу времени по мере хода процесса.

Количество осевшего ниобия определялось двумя параллельными способами: непосредственным взвешиванием на катоде и из раствора после растворения осадка азотной кислотой; при этом подтвердилось, что осадок состоит из чистого ниобия.

Ход накопления ниобия на катоде во времени представлен в табл. 3, причем анализ производился для каждого процесса 4 раза, каждый раз через 3 часа. После взвешивания в электролит каждый раз вводились новые катоды (медные), температура 105°.

ТАБЛИЦА 3

Плотность тока $d = 0,1$ А/см². Катодная поверхность 10 см². Объем 50 см³

№№	Сод. смеси в 100 см ³ 20% КОН в г	Вольты	Увеличение веса катода			
			В первые 3 ч. в г	Вторые 3 ч. в г	Третьи 3 ч. в г	Четвертые 3 ч. в г
1	15	2,3	0,0427	0,0011	0,0006	0,0000
2	15	2,3	0,0493	0,0020	0,0007	0,0000
3	4	2,1	0,0038	0,0021	0,0011	0,0007
4	4	2,1	0,0045	0,0026	0,0012	0,0006

Эксперимент показывает, что с течением электролиза скорость осаждения Nb уменьшается и становится либо равной нулю, либо близкой к нему, причем общая прибыль веса для № 1 и 2 — 0,0444 и 0,052 г, а для № 3 и 4 — 0,0077 и 0,0089 г. Как мы увидим дальше, значительная часть ниобия остается в растворе, неоткрытая непосредственно обычными аналитическими приемами.

Прибавление декстрина, желатинны, глицерина, резорцина, гидрохинона не ускоряет процесса, но первые три улучшают качество осадка, делая его светлым и блестящим. Прибавление 4 г (к 100 см³) бромистого и фтористого калия сильно ускоряло процесс осаждения, но не увеличивало заметно конечный вес осадка (табл. 4).

Металл садится на катоде ровным светлым хорошо держащимся слоем.

Нужно отметить, что при работе с плотностями тока большими, чем 0,1 А осадки получались черные и порошкообразные. Если производить электролиз при условиях, отмеченных в табл. 3 и 4 (опыты 3 и 4), но при этом шире менять кон-

ТАБЛИЦА 4

Плотность тока $d = 0,1 \text{ А/см}^2$. Катодная поверхность 10 см^2 . Объем 50 см^3

№ опыта	Количество смеси в 100 см^3 20% КОН в г	Общее количество катодного осадка в г	Время, когда прекратилось выделение, в часах	Добавка
1	15	0,057	2,5	KF — 2 г
2	15	0,052	4,5	KBr — 2 „
3	1/4	0,008	3,5	KF — 2 „
4	1/4	0,009	5	KBr — 2 „

центрацию смеси, то оказывается, что в то время, когда из 20% щелочи выделяется 0,0077 г ниобия, из 30% осаждается 0,0087 г, а из 40% — 0,0113 г.

Для того чтобы установить, как распределяется ниобий и тантал в отдельных частях электролизуемой системы, производился следующий анализ катодного осадка раствора и осадка, выпавшего из раствора во время электролиза (шламм). При анализе мы исходим из того обстоятельства, что Nb и Ta находятся в растворе вероятно в виде промежуточных, но устойчивых комплексов либо продуктов восстановления пентавалентных металлов, причем эти соединения не открываются непосредственно обычными аналитическими приемами.

Свежий раствор выпаривался досуха, причем к нему добавлялась серная кислота, после чего сухой остаток сплавлялся с пиросульфатом калия и растворялся щавелевокислым аммонием, а потом анализировался по Шеллеру и Поуэллу.¹

Полученный катодный осадок растворялся в азотной кислоте. Раствор выпаривался досуха, остаток сплавлялся с пиросульфатом калия и сплав растворялся в винной кислоте. Из раствора сероводородом выделялись примеси меди и других тяжелых металлов. Смесь окислов осаждалась из раствора аммиаком, а затем осадок сплавлялся и анализировался обычным способом. Отработанный электролит осаждался серной кислотой (1:3), после чего осадок Nb и Ta сплавлялся с пиросульфатом и затем анализировался, как обычно, а фильтрат после аммиака исследовался, так же как свежий раствор. При этом нужно отметить, что соотношение между Nb и Ta, осаждаемыми серной кислотой, несколько меняется в зависимости от способа введения серной кислоты и ее количества, которое может быть увеличено до такого предела, когда все же новое образование осадка прекращается. Аналогично анализировался осадок, выпадавший во время электролиза из раствора (шламм).

Баланс одного из разбавленных щелочных растворов

1 г смеси растворялся в 75 см^3 20% КОН; электролиз шел до полного прекращения катодного осаждения при плотности тока $d = 0,1 \text{ А/см}^2$ и поверхности катода равной 10 см^2 ; объем — 50 см^3 . Результаты представлены в табл. 5.

¹ См. вышеуказанную статью.

Числа нижнего итогового ряда совпадают в пределах ошибок опыта с соответствующими величинами для свежего раствора.

ТАБЛИЦА 5

В растворе	Пересчитано на Nb_2O_5 в г	Пересчитано на Ta_2O_5 в г
В катодном осадке в пересчете на окиси	0,020	—
В осадке, выпавшем во время электролиза	0,022	0,124
В осадке от серной кислоты	0,399	0,412
В фильтрате после серной кислоты	0,031	—
Итого	0,472	0,536
В свежем растворе до электролиза	0,482	0,541

Баланс крепкого раствора

При электролизе раствора 7,6 г смеси в 50 см³ того же раствора при тех же условиях получены данные, приведенные в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

	В виде Nb_2O_5 г	В виде Ta_2O_5 г
В катодном осадке в пересчете на окиси	0,078	—
В осадке, выпавшем во время электролиза	0,054	0,113
В осадке от серной кислоты	3,623	3,800
В фильтрате после серной кислоты	0,023	—
Итого	3,778	3,913
В свежем растворе до электролиза	3,761	3,938

Из всех наших данных следует, что добиться более или менее полного выделения ниобия в виде металла из раствора оказалось невозможным. Однако после регенерации растворов применение их для дальнейшего электролиза вполне возможно, так как имеющийся ниобий после выделения из раствора в виде окислов, после сплавления с пиросульфатом и растворения в щелочи получается вновь в прежнем состоянии, обнаруживаемом непосредственно аналитически и поддающемся электролизу.

Лимоннокислый способ

Для всех опытов растворы готовились следующим образом: 1 г смеси сплавлялся с 20 г пиросульфата калия и сплав растворялся в 75 см³ воды, содержащей 30 г лимонной кислоты. Электролиз шел сперва при $d = 0,5 \text{ А/см}^2$, а затем при $d = 0,2 \text{ А/см}^2$; катоды были медные, а аноды платиновые. В данном случае была уточнена техника сплавления смеси и растворение сплава, причем получились результаты, приведенные в табл. 7, в которой во втором столбце приведены отношения количества смеси к количеству пиросульфата, примененного для сплавления.

ТАБЛИЦА 7

№ опыта	Отношение смеси к колич. пиросульфата	Конц. лимонной кислоты в 100 см ³ в г	Конц. смеси в 100 см ³ в г
1	1:10	30	4,87
2	1:10	40	4,2
3	1:10	50	5,6
4	1:5	30	10,1
5	1:5	40	11,6
6	1:5	50	10,9

При электролизе, как уже было указано в предыдущей статье, осадки ниобия получаются блестящие и прочно сидящие на катоде, однако в случае лимоннокислых растворов не наблюдается прекращения осаждения при наличии ниобия в растворе, но скорость образования осадка в общем дает заметное отклонение величины для различных контрольных опытов.

В качестве примера приведем табл. 8.

ТАБЛИЦА 8

Отношение окислов к пиросульфату 1:10; конц. кислоты — 30 г в 75 см³; площадь катода 10 см²; $d = 0,1 \text{ А/см}^2$

Время в часах	Увеличение веса а г
6	0,0029
6	0,0021
6	0,0018
6	0,0015
6	0,0011
6	0,0010
Итого 36	0,0104

Из таблицы следует, что скорость процесса представлена уменьшающимися величинами. Особенно характерно то, что в электролите, уже подвергнувшемся электролизу и постоявшем ночь без тока, скорость осаждения заметно возрастает. Для объяснения этого явления следует предположить, что и в данном случае при электролизе кроме восстановления ниобатов до металла идут побочные процессы их восстановления до иных низших степеней окисления, или образование особых комплексов, на аноде или катоде, из которых металл не выделяется электролизом; при стоянии без тока на воздухе эти комплексы вновь регенерируются и начинают принимать участие в катодном процессе; при этих условиях за 36 час. выделяется 0,0104 г ниобия.

В данном случае для анализа электролиза не нужно было прибегать к упариванию раствора, но часть ниобия и тантала осаждалась таннином и отфильтровывалась. После разрушения лимонной кислоты смесью крепкой серной и азотной кислоты остатки окислов выделялись из раствора аммиаком, после чего окислы анализировались обычно. Получившийся баланс приведен в табл. 9.

ТАБЛИЦА 9

	Ниобий (пересчет на Nb_2O_5) в г	Тантал (пересчет на Ta_2O_5) в г
Металл на катоде	0,030	—
В электролите после электролиза — 36 ч.	0,365	0,420
Потери	0,004	0,011
Итого	0,399	0,431
До электролиза в растворе . .	0,399	0,431

Электролиз щавелевокислых растворов

Электролиз щавелевокислых растворов не выделяет всего ниобия на катоде, но электролит в ходе процесса изменяется таким образом, что не дает реакции с таннином и ионов, способных разряжаться на катоде с образованием металла. Осадок получается светлый и прочный. Приготовление электролита производилось следующим образом. После сплавления 2 г смеси с 20 г пиросульфата сплав растворялся в 150 $см^3$ насыщенного раствора щавелевокислого аммония. Электролиз велся при $d = 0,15$ А/ $см^2$ и при 75°. Перед электролизом к раствору добавлялось 10 $см^3$ щавелевокислого аммония, а затем каждый час по 5 $см^3$ того же раствора.

Для определения ниобия в растворе, подвергшемся электролизу, необходима его обработка смесью серной и азотной кислот. После высаживания ниобия аммиаком он определяется обычным способом. Соединение тантала выделяется таннином непосредственно при нейтральной реакции раствора.

В результате анализов получился баланс, приведенный в табл. 10.

ТАБЛИЦА 10

	Содерж. ниобия (в пересчет на Nb_2O_5) в г	Содерж. тантала (в пересчете на Ta_2O_5) в г
Осадок на катоде	0,0098	—
Металлы в растворе	0,705	0,868
Ошибки	0,0082	0,022
Итого	0,7230	0,890
В растворе до электролиза . .	0,7230	0,890

Выводы

1. Была уточнена методика приготовления растворов для электролиза.
2. Было установлено, что при электролизе щелочных и щавелевокислых растворов частично ниобий выделяется на катоде, частично же ниобат превращается в соединения, из которых ниобий не выделяется электролизом.

В лимоннокислых растворах это явление не резко выражено по причине саморегенерации растворов.

3. Был изучен детально вопрос, как распределяются ниобий и тантал между электролитом, осадком на катоде и осадками в ванне.

Поступило в Редакцию
16 марта 1934 г.