

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТАНТАЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Н. А. Изгарышев и А. Ф. Преде

Электрохимическая лаборатория Гиредмета, Москва

В предыдущей статье¹ мы описали наши опыты, приведшие к осаждению на катоде ниобия, причем тантал оставался в растворе в виде Ta_2O_5 . В настоящем же труде мы приведем описание найденных нами методов электроосаждения тантала, который, насколько нам известно, еще никогда не был выделен электролизом из водных растворов.

Первой нашей задачей было нахождение такого растворителя, который растворял бы достаточное количество Ta_2O_5 и давал бы электропроводные растворы.

Растворы готовились из продукта сплавления (сплав) 0,1 г Ta_2O_5 с 1 г пиросульфата калия; этот сплав растворялся затем в 25 см³ какого-либо растворителя. Пятиокись тантала получалась нами из минерала танталита. Электролиз производился с платиновым анодом и медным катодом с поверхностью в 5 см², действием тока с плотностью $d \doteq 0,2$ А/см². Первые ориентировочные опыты в течение 3 часов привели к качественным результатам, собранным в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Состав растворителя	Результаты электролиза	Состав растворителя	Результаты электролиза
Серная кислота конц. Хлорсульфоновая к-та 80% фосфорная к-та Раствор KCN	Темнобур. осадок Черный осадок Слабый налет Нет осадка	Раствор пирогаллола " фенола " гидразина " K ₂ S	Налет Налет Нет осадка Осадок сернистой меди
• KCNS Раствор маннита	Слабый налет	• глюкозы • гидроксил-мина	Металлич. осадок Налет
• резорцина • гидрохинона	Металл Слабый налет	• салицил. к-ты • сульфосалиц. к-ты	Металлич. осадок Налет
• шавелево-кислого аммония	Нет осадка	Глицерин • Раствор лимонной к-ты	Нет осадка Слабый налет

Так как выделение тантала имело место в растворах, содержащих глюкозу, салициловокислый калий и резорцин, то мы остановились на изучении соответствующих растворов, причем применяемые нами 25 см³ растворителя содержали определенный процент какого-либо из указанных трех веществ.

¹ Ж. О. Х. 3, 831 (1933).

Электролиз в растворах глюкозы

Перед электролизом было необходимо подкислить ванну лучше всего соляной кислотой, так чтобы на 25 см³ раствора приходилось 1—1,5 см³ кислоты уд. в. 1,19; при этих условиях на катоде выделяется светлосерый или блестящий металлический осадок, между тем как в присутствии кислот серной и фосфорной осаджения металла не наблюдается.

Качество и внешний вид металла, осадженного на катоде, зависит как от концентрации глюкозы, так и от плотности тока, как это видно из табл. 2, в которой приведены результаты электролиза в течение 3-х часов в 25 см³ раствора, в который было добавлено 1,2 см³ соляной кислоты.

ТАБЛИЦА 2

Концентрац. глюкозы %	$d_{кат}$ А/см ²	рН		Вес тантала на катоде в г	Внешний осадок
		До элек- тролиза	После электролиза		
50	0,05	—	—	Следы	—
50	0,20	—	—	0,0015	Светлосерый
50	0,80	—	—	0,0030	Темный порошок
25	0,05	5,96	5,80	0,0010	Матовосерый
25	0,20	5,90	5,70	0,0015	Светлосерый
25	0,80	6,10	5,82	0,0010	Светлосерый
12,5	0,05	—	—	Следы	—
12,5	0,20	—	—	—	—
12,5	0,80	—	—	0,0010	Светлосерый

Определение выхода тока показало, что лишь очень незначительная часть энергии используется на осаджение металла, как это видно из табл. 3, данные которой получены для 80°. Осаджение металла начинается не сразу после включения электрического тока, но через 1/2 часа. Через 6 часов выделение металла прекращается.

ТАБЛИЦА 3

Состав электролита	$d_{кат}$ А/см ²	Продолж. электро- лиза в часах	Кол. Си, осевшей в кулометре, г	Кол. осев- шего тан- тала г	Выход по току %
Обычный электролит: 25% глюкозы + 2,2 см ³ соляной кислоты	0,05	4	1,3	0,0005	0,07
	0,20	3	3,9	0,0015	0,06
	0,80	3	14,5	0,0010	0,01

Электролиз в растворе салициловокислого калия

Растворимость в салициловом растворе полученного сплава 0,1 г Ta₂O₅ с пиросульфатом калия незначительна, а потому в ванну для электролиза вводились твердые части, не растворившиеся в 25 см³ применяемого раствора. Во время электролиза, однако, содержание Та в растворе постепенно пополнялось за счет растворения твердого остатка. Наилучшие осадки Та получились на медном и танталовом катодах. Для всех наших дальнейших опытов применялся медный катод.

В табл. 4 приведены результаты электролиза в течение трех часов. При этом следует отметить ту особенность процесса, что осаждение металла на катоде начинается лишь через час, от начала электролиза.

ТАБЛИЦА 4

Концентрация салицилово- кислого калия %	d A/cm^2	Вес Та на катоде g	Внешний вид
50	0,05	Следы	—
50	0,20	0,0015	Св.-серый блестящ.
50	0,80	0,0030	" " матовый
25	0,05	Следы	—
25	0,20	0,0015	Св.-серый блестящ.
18	0,05	—	—
18	0,20	0,0019	Св.-серый блестящ.
18	0,80	0,0019	—
12,5	0,05	—	—
12,5	0,20	0,0009	Св.-серый блестящ.
12,5	0,80	0,0013	" " "

Прибавление едкого кали оказалось полезным, так как увеличивало растворимость Ta_2O_5 и хорошо влияло на свойство осадка, делая его более блестящим и крепко сцепляющимся с катодом. КОН прибавлялся как одновременно перед электролизом, так и после начала последнего.

Как видно из табл. 5, в которой приведены данные электролиза при 18% салицилата и при $d = 0,12 A/cm^2$, рН сильно уменьшается в результате электролиза, т. е. щелочность сильно понижается.

ТАБЛИЦА 5

рН		Кол. cm^3 раствора КОН	КОН g	Внешний вид осадка	Примечание
До электро- лиза	После электролиза				
12,24	7,32	5	0,5	Темно-сер. мат. Метал. блестящ.	КОН прибавлено до электролиза по 5 cm^3
13,29	7,28	5	2,0		
12,84	7,85	20	6,0	" "	По 5 cm^3 КОН в час
13,70	8,00	20	6,0	" "	КОН до электро- лиза

Определение выходов по току дало очень маленькие величины: так, при 80° и 0,4 A/cm^2 и электролизе в течение 3-х часов, процент использования тока оказался равным 0,008.

Чтобы выяснить, не влияет ли анодный процесс на течение катодного, были поставлены опыты с задиафрагмированными анодами, причем катодом служил испытуемый раствор, а анолитом раствор салициловокислого калия и сернистый натрий. При таких условиях катодное выделение тантала совершенно отсутствовало. Это наблюдение приводит к мысли, что сам по себе электролит не создает необхо-

димых условий для электролитического выделения тантала, и лишь после анодной обработки приобретает способность к электролитическому разложению с выделением тантала.

В случае более продолжительного электролиза количество выделяемого металла в единицу времени уменьшается и через 12 час. совсем прекращается.

Электролиз резорциновых растворов

В качестве материала для анода с наибольшим успехом применялись платина и графит. Свинец и никель не могут быть использованы, так как растворяются на аноде и затем осаждаются на катоде.

Табл. 6 дает нам результаты электролиза растворов при 70 — 80° в течение 3-х часов.

ТАБЛИЦА 6

Конц. резорцина %	d А/см ²	Напряжение V	Вес выделившегося осадка г
50	0,05	4,6	Следы
50	0,20	18,0	0,0020
50	0,80	—	0,0024
25	0,05	4,0	Следы
25	0,20	6,5	0,0015
25	0,80	16,0	0,0017
15	0,05	4,0	Следы
15	0,20	7,0	0,0008
15	0,80	14,0	0,0009

Осадки получены металлического вида, светлосерые блестящие. Выделение металла было замечено лишь через час после начала электролиза.

Дальнейшие опыты были проведены в течение 3-х часов при 0,2 А/см² и при 75 — 80° с добавлением либо HCl уд. веса 1,19, либо раствора едкого кали в различных количествах. Полученные результаты представлены в табл. 7.

ТАБЛИЦА 7

Напряжен. на клеммах V	Добавл. HCl		Добавл. КОН			Вес Ta на катоде г	Внешний вид осадка
	см ³	Время	Конц. в %	см ³	Время		
6,5	—	—	20	5	До эл-за	0,0032	Св.-сер. блест.
6,5	—	—	20	5	Чер. 1 ч.		
4,5	—	—	40	5	—		
4,0	—	—	40	20	До эл-за	0,0015	Серый матов.
3,5	1,5	До эл-за	—	—	—	0,0015	
3,5	1,5	Чер. 1 ч.	—	—	—	0,0020	
3,0	5,0	До эл-за	—	—	—	0,0025	

В электролитах, содержащих соляную кислоту, выделение металла на катоде становится заметным через 10 минут после начала электролиза, причем ванна обладает большою рассеивающею способностью и дает прочные матовые осадки. В этой

ванне нельзя было наблюдать прекращения выделения Та или даже уменьшения с течением времени скорости осаждения металла (скорость — колич. Та в единицу времени). Если к 25 см³ электролита прибавить 15 см³ соляной кислоты и в ванну каждый час вводить 8 см³ свежего раствора электролита, то при 0,2 А/см² в течение 30 часов выделяется каждые три часа в среднем 0,00143 г тантала, т. е. за все 30 часов — 0,0143 г. В качестве катода в равной степени может служить как медь, так и тантал; на Al, Fe, Zn, Pb получают лишь налеты.

Электролиз приходится прекратить вследствие того, что раствор, вероятно вследствие окисления резорцина, становится очень густым и на катоде образуется вязкая масса.

В присутствии свободной щелочи электролиз начинается через час; рассеивающая способность ванны очень мала.

Опыты по определению выходов по току при электролизе дали результаты, приведенные в табл. 8, причем электролиз 25 см³ раствора упомянутого состава с 1,5 см³ HCl шел 3 часа при 50°.

ТАБЛИЦА 8

$d_{\text{кат}} \text{ А/см}^2$	Кол. меди на катоде кулометра г	Колич. Та на катоде г	% использования тока
0,05	1,2	Следы	~ 0
0,20	3,6	0,0035	0,16
0,80	1,4	0,0024	0,01

Выхода на единицу тока оказались очень низкими. Не внесло улучшения в положение дел и наложение переменного тока на постоянный, а также введение в раствор следующих добавок: KF, KBr, KJ, NaNO₃, KClO₃, Br₂, (NH₄)₂S₂O₈, H₃BO₃. Окислители мы вводили по следующей причине. Мы установили факт, что осаждение металла имело место лишь в том случае, когда католит не был отделен диафрагмой от анолита, т. е. при условиях, благоприятствующих анодному окислению электролита. Можно было думать, что влияние окислителей заменит и усилит действие анодного окисления, сделав способным к выделению тантала весь электролит и тем самым увеличит выход по току. Однако наши ожидания не оправдались, так как окислители не оказали заметного действия.

Главнейшие выводы

Были испробованы различные типы растворов для выделения тантала электролитическим путем. Из них ближайшим образом были исследованы растворы с содержанием глюкозы, либо салициловокислого калия, либо резорцина, причем из всех трех оказалось возможным катодное осаждение тантала. Для первых двух типов растворов электролиз прекращался совсем через непродолжительное время при очень малых выходах по току с самого начала электролиза. Для резорциновых растворов такого прекращения осаждения металла не наблюдалось.

Осаждение металла происходит лишь при отсутствии диафрагмы между католитом и анолитом, а потому нужно думать, что электролит, полученный нами вышеописанным способом, еще не является пригодным для осаждения металла, но требует некоторого воздействия анодного процесса для того, чтобы служить целям электролиза. К тому же заключению приводит нас факт, что электроосаждение начинается не сразу после начала электролиза, но лишь по истечении некоторого времени, очевидно, необходимого для подготовки электролита.

В чем заключается сущность подготовки раствора и прекращения образования осадка нами еще не выяснено, но изучение причин осложнений является основной задачей в последующем периоде нашей работы. На данном же этапе наших исследований получены следующие результаты:

1. Найдены условия для электролитического осаждения тантала на катоде.
2. Найденный нами метод может быть применен для гальваностегического покрытия металлов.

Работа продолжается.

Поступило в Редакцию
16 марта 1934 г.