

中国科学院 应用化学研究所集刊

第十五集

科学出版社

1966 年

6

6

中国科学院应用化学研究所集刊

第十五集

编辑者 中国科学院
应用化学研究所集刊编审委员会

出版者 科学出版社

北京朝阳门内大街 117 号

北京市书刊出版业营业登记证出字第 061 号

印刷者 中国科学院印刷厂

发行者 新华书店北京发行所发行
各地新华书店经售

1966 年 1 月 第 一 版 开本 787×1092 1/16

1966 年 1 月 第一次印刷 印张: 4 3/4

印数: 0001—2,300 字数: 107,000

统一书号: 13031·2239

定 价: 0.75 元

本社书号: 3401·13-4

中国科学院应用化学研究所集刊

第十五集

目 录

熔盐电解法制备金属钽的研究·····	沈青囊、唐定骧、陈焕章 (1)
氟钽酸钾及其在氯化钾-氯化钠低共熔混合物中的分解电压的研究 ··· ·····	唐定骧、尹成东、赵连山、沈青囊 (11)
ABC 三核自旋系统图解法的推广——ABCX 四核自旋系统··	裘祖文、罗遵度 (19)
γ 射线辐照聚乙烯的X射线衍射的研究·····	余仲元、卢云锦 (25)
铜-邻苯二酚紫络合物的极谱研究 ·····	汪尔康、侯惠田 (30)
三氯硅烷的提纯 I. 以 $\text{Fe}^{59}\text{Cl}_3$ 作示踪指示剂检查部分水解的提纯效率 ·····	周荣琪、李天佑 (38)
分光光度法研究钼、钨与胭脂红酸络合物 ·····	姚克敏、谢延芬 (44)
高锰钢中微量希土的测定·····	王君仁 (49)
荧光X射线谱分析的灵敏度·····	卢云锦、王子尧、宋玉芝、苏德芳 (56)
化学光谱法中外加基体作用的研究····· ·····	张 锐、赵秀琴、莫胜钧、王素文、罗广荣 (62)
钨在缓冲溶液中的氢催化波·····	汪尔康、宋惠琴 (72)

COLLECTED PAPERS OF THE INSTITUTE OF APPLIED
CHEMISTRY, ACADEMIA SINICA

No. XV

CONTENTS

- Studies on the Electrolytic Production of Tantalum Metal from K_2TaF_7 -KCl-NaCl
Melts.....SHEN Tsing-Nang, TANG Ding-Hsiang & CHEN Huan-Zhang (1)
- Studies on the Decomposition Potentials of Fused Potassium Fluorotantalate and
Its Decomposition Potentials in Fused Eutectic Mixtures of Potassium and
Sodium Chlorides.....TANG
Ding-Hsiang, YIN Cheng-Dong, CHAO Lien-Shan & SHEN Tsing-Nang (11)
- An Extension of the Graphical Method of ABC Three Spin System—ABCX
Four Spin System.....CHIU Tsu-Wen & LO Zhun-Du (19)
- X-ray Diffraction Studies of γ -ray Irradiated Polyethylene
.....YÜ Zhung-Yuan & LU Yun-Chin (25)
- Polarographic Study on the Copper Complex of Pyrocatechol Violet
.....WANG Er-Kang & HOU Hui-Tien (30)
- Purification of Trichlorosilane I. Determination of the Purification Efficiency of
Partial Hydrolysis Using Radioactive $Fe^{59}Cl_3$
.....ZHOU Rong-Chi & LEE Tian-You (38)
- Spectrophotometric Study on the Complexes of Yttrium and Lanthanum with
Carminic Acid.....YAO Ke-Min & SHIEH Yen-Fen (44)
- Determination of Traces of Rare Earths in Manganese Steel ... WANG Jun-Ren (49)
- Sensitivity of X-ray Fluorescence Analysis
.....LU Yun-Chin, WANG Zi-Yao, SONG Yu-Zhi & SU De-Fang (56)
- Studies on the Effect of Added Matrix in the Chemical-Spectrographic Analysis
.....ZHANG
Rui, ZHAO Xiu-Qin, MO Sheng-Jun, WANG Su-Wen & LUO Guang-Rong (62)
- Polarographic Study on Catalytic Hydrogen Wave of Ruthenium in Buffer
Solutions WANG Er-Kang & SONG Hui-Qin (72)

熔盐电解法制备金属钽的研究*

沈青囊 唐定驤 陈焕章**

一、引言

钽具有多种优良性质,例如熔点高、电特性好和能吸收气体,可用来制造真空设备的部件并能保持真空管的高度真空。钽又有特殊的耐腐蚀性能,钽制造的冷凝器和热交换器等在化学工业上得到了重视。在超硬合金中含有钽的碳化物。因此,钽是近代工业中的重要材料之一。

在工业上制备金属钽的常用方法有二:(1)用金属钠热还原氟钽酸钾,和(2)熔盐电解法。后一方法比前一方法产生较纯的金属钽,由于熔盐电解法生产的金属钽含氧比较低。因此,我们对熔盐电解法制备金属钽予以格外的注意。

1929 年 Balke^[1]首先研究出用熔盐电解法制备金属钽;电解质由氧化钽和氟钽酸钾所组成。氧化钽的存在可避免阳极效应的发生。

1931 年 Driggs^[2]获得了类似的专利方法,但是 Driggs 和 Lilliendahl^[3]在较大型的实验中采用了人造石墨坩埚作阳极,钼或镍棒作阴极。在小型的实验中以镍坩埚作阴极。他们所用的电解质含有氟钽酸钾、氧化钽和氯化钾,但大多数的电解质中还含有氟化钾。在电解过程中,他们曾观察到完全由卤化物所组成的电解质常出现阳极效应;当后者出现时,加入少量氧化钽,阳极效应几乎立即被消除。他们就认为,氧化钽的作用差不多和氧化铝在冰晶石中的作用一样。金属钽的析出可能来自氧化钽而氟钽酸钾仅为氧化钽的溶剂。

Myers^[4]于 1946 年发表的论文中所提出的电解质组成是: 52.5(重量)% 氯化钾、33.5(重量)% 氟化钾、10(重量)% 氟钽酸钾和 4(重量)% 氧化钽。他研究了电解温度、电流密度对电流效率和产品粒度的影响,并分析了阳极气体组成。根据气体组成证明了电解制钽和电解制铝的历程(机理)是类似的。

1957 年 Drossbach 等^[5]报导了从 $KCl-NaCl-K_2TaF_7$ 熔体中电解析出钽的过程,并阐明了在敞开的电解槽中氟钽酸钾遭受到熔体中和空气中的痕量水分的作用而分解成含氧氟化物。他们首次提出了金属钽在阴极上的析出可分为两步进行的过程:(1) $Ta^{5+} \rightarrow Ta^{3+}$, 和 (2) $Ta^{3+} \rightarrow Ta$ 。虽然他们曾获得钽含量为 97.5—98.5% 的产品,但对不含氧化钽的熔体应用于工业生产的可能性则未曾进行研究。

新近,Остроушко 等^[6]详细地研究了由氯化钠、氯化钾、氟钽酸钾和氧化钽所组成的熔融电解质的组成变化、电解温度对阴极电流效率和产量的影响、以及在电解过程中电解质中的杂质含量和产品钽粉中的杂质含量的变化。他们所用的电解质的特点在于没有氟

* 1963 年 11 月曾在全国第一次电化学报告会上宣读, 编审会于 1964 年 12 月 15 日收到。

** 现在在北京工作。另外,赵国青同志参加了部分实验工作。

化钾和熔点低。

1936年 Kirk 等^[7]在 800℃ 测定氟钽酸钾在氯化钾中的分解电压时,在阴极上获得了钽的沉积并认为在电沉积钽时氧化钽不是必需的。

在本文中叙述了由氯化钾、氯化钠和氟钽酸钾所组成的熔体中制备纯金属钽的优良条件。实验证明,从不含氧化钽的熔体中电解制备金属钽不但是可能的,而且获得了较高纯度的产品。

二、实验部分

(一) 药品

氟钽酸钾系本所第五研究室供应的,为白色斜方形晶体。最初成品含 SiO_2 约 1%,其经四次重结晶的精制品仅含 SiO_2 0.2%。

氯化钾系分析纯试剂,氯化钠的纯度为 99.8%,经过再结晶后烘干。使用前都经过煅烧去除水分。

(二) 熔盐电解装置和线路

装置和线路图和在熔盐电解法制备金属锆的研究^[8]中所叙述的一样。

(三) 实验步骤

先将某一定配比的氯化钾、氯化钠和氟钽酸钾放入内径为 4 厘米的人造石墨坩埚中,然后将后者放置硅碳棒电炉内,通电加热。待电解质完全熔融后,用石墨棒搅匀。然后调整加热用的电流,使电解质达到需要的温度(温度变化范围为 $\pm 10^\circ\text{C}$),温度系用校正过的铂-铂铑(13% 铑)热电偶和高温计测量。将阳极导线插入坩埚壁上的钻孔中。复将阳极和阴极导线同硒整流器(24 伏,12—24 安)接上,并调整两极间的电压至 2 伏。随即垂直放下直径为 0.6 厘米的钨或铁棒阴极到熔体中;阴极棒用瓷管保护(防止氧化),其下端露出与熔体接触的面积为 8 平方厘米。阴极下端距石墨坩埚底 2 厘米。调整连接于硒整流器上的变压器,使直流电流达到给定的强度并保持恒定。当电解进行了某一定时间以后,即降低直流电压并停止电炉通电,使电解质冷却到 630°C 时取出阴极。这样可以减少金属钽的氧化,同时可使金属钽沉积牢固地附着于阴极上,不致脱落下来。然后,迅速地将带有钽沉积的阴极放入装有氯化钠的石墨坩埚中,并将足够的氯化铵迅速倾入石墨坩埚内,使金属钽表面上的熔盐立即凝固,以防止钽的氧化。待阴极沉积冷却后,即用水浸渍。

(四) 阴极钽沉积的处理

阴极钽沉积在水中处理,溶去附着的电解质以后,倾出溶液,再加水洗涤,如此重复数次。得到的金属钽粉用浓盐酸、浓硝酸和 10% 硫酸分别按顺序加热处理。然后用水洗净。最后分别用乙醇和乙醚处理。乙醚处理过的钽粉用热空气吹干。称钽粉重量以后,进行筛分和化学分析。

(五) 金属钽粉中钽含量的化学分析方法

准确称取 0.1 克金属钽粉于铂坩埚中, 加 15 毫升浓硝酸。用滴管慢慢加入氢氟酸 (1:4) 约 1 毫升。加热使之全部溶解后加 0.5 毫升 1:1 硫酸, 用热的 5% 盐酸洗至 200 毫升烧杯中。最后用 5% 盐酸稀释至 100 毫升, 加 20 毫升 5% 单宁溶液, 保温放置半小时。滤出沉淀, 用 0.5% 单宁-25% 盐酸热溶液洗净烧杯和沉淀。将滤纸和沉淀转移至已恒重的坩埚中, 干燥, 灰化, 灼烧成 Ta_2O_5 , 达恒重。

三、实验结果和讨论

在初步实验中, 我们曾采用镍坩埚和人造石墨坩埚作熔体的容器, 在电解时分别用作阴极和阳极。当进行 1—2 小时后, 曾发现镍坩埚被暴露于空气的部分遭受到阳极上放出的氯气和熔盐蒸气的腐蚀, 因此产品中也含有镍。除石墨坩埚未被熔盐浸润的部分能在相当高的温度下发生氧化外, 用它作熔体的容器是最适当的。

我们最初试用了几种不同组成的电解质, 发现从不含氧化钽的电解质中可以得到颗粒较粗的和品质较纯的金属钽粉, 以及较高的阴极电流效率。因此, 我们决定选用的电解质是由等重量的氯化钾和氯化钠作溶剂及某一定量的(除特别说明外, 一般为溶剂重量的 30%) 氟钽酸钾组成的。

我们研究了电解温度、电流密度、电解质组成和连续加料等电解条件(因素)对电解参数的影响, 现在分别叙述如下:

(一) 电解温度的影响

电解温度的高低直接影响电解质的物理化学性质如粘度、电导率、密度等。电解温度对于电解参数如产量、电流效率、产品的质量、电力消耗等都产生影响。所以, 我们首先研究了五种不同的电解温度(650, 700, 750, 800 和 850℃) 的影响。除变更电解温度外, 这一组所有实验都用同一的电解质组成、电流强度和电解时间等条件进行的。通过电解质的电量为理论量*的 75%。实验结果列于表 1。

表 1 电解温度的影响

电解质组成: KCl 60 克, NaCl 60 克和 K_2TaF_7 36 克; 阳极: 石墨坩埚, 和电解质接触面积为 109 平方厘米; 阴极: 钨棒; 电流密度: 阳极 0.055, 阴极 0.75 安/厘米²; 电流强度: 6 安; 电解时间: 1.5 小时。

电解温度 ℃	平均电压 伏	钽粉纯度 %	钽产率* %	电流效率 %	电力消耗 千瓦小时/公斤钽
650	3.4	99.5	58	77	3.2
700	3.0	99.3	57	77	2.9
750	2.8	99.6	57	77	2.7
800	2.6	99.1	53	70	2.7
850	2.5	99.4	50	68	2.8

$$* \text{ 钽产率} = \frac{\text{制得的钽粉重量(克)} \times \text{钽粉纯度(%)}}{\text{电解质中钽含量(克)}}$$

* 即理论上计算沉积电解质中全部钽所需的电量。

从表 1 可以看出,当电解温度在 650 到 750℃ 的范围以内时,金属钽的产率和电流效率没有显著的变化,其平均值分别为 57 和 77%。电解温度增高至 800 和 850℃ 时,钽的产率和电流效率均随之降低约十分之一。由于两极间的电压随温度的增高而递减,电力消耗就随之降低。但是增高电解温度却增加了氟钽酸钾的挥发和金属钽的损失,这是一个缺点。就获得的电解参数来讲,在这一组实验中以选择适中的温度 700℃ 为最恰当。

根据化学定量分析的结果,产品的钽含量达到 99% 以上。

关于粒度的大小,在 650℃ 制得的钽粉有 43% 大于 120 筛孔(0.125 毫米),在 800 和 850℃ 得到的产品差别不大,约 90% 大于 120 筛孔。

(二) 电流密度的影响

在这一系列实验中,电解质的组成与前一组所用的相同,变更了电流强度(从 4—16

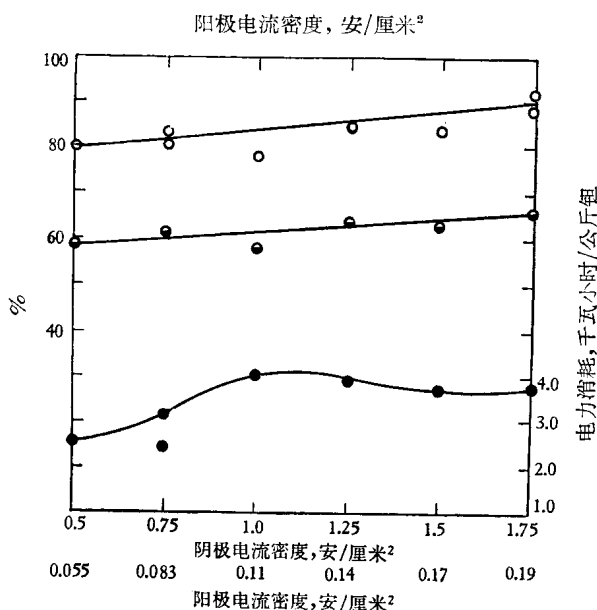


图 1 电流密度对钽产率、阴极电流效率和电力消耗的影响

电解质组成: KCl 60 克, NaCl 60 克和 K_2TaF_7 36 克;
 阳 极: 石墨坩埚,和电解质接触面积为 109 平方厘米;
 阴 极: 钨棒;电解温度: 700℃;通电量: 9 安小时。
 一○—阴极电流效率; 一●—钽产率。

0.5—0.75 安/厘米² 时, 80% 的金属钽粉大于 40 筛孔。当阴极电流密度增加到大 1 安/厘米² 时, 大于 40 筛孔的金属钽粉就随着减少, 大于和小于 120 筛孔的金属钽粉就随着相应地增加。阴极电流密度对金属钽粉粒度的影响与马竹清^[9]所得的结果是相似的。

(三) 电解质组成的影响

在温度为 700℃、电流强度为 6 安培和电解时间为 1.5 小时等条件下, 采用了 4 种不同组成的电解质(即由 60 克 KCl 和 60 克 NaCl 作溶剂, 其中分别加入 24, 36, 48 和 60 克 K_2TaF_7), 进行了实验。实验结果绘于图 3。

安)和相应的电解时间,使通过的电量等于 9 安小时,并采用了适中的电解温度 700℃。除电流密度为 2 安/厘米² 的一个实验结果外,其他 6 个实验结果绘于图 1。

从图 1 可以看出,当阴极电流密度在 0.5—1.75 安/厘米² 的范围以内时,电流效率变化的趋势是随着电流密度的增高而增加(从 80% 增加到 89.5%),钽产率也有类似的变化(从 59% 增高到 66%)。在使用的电流密度高达 2 安/厘米² 时,附着在阴极上的钽沉积并不牢固;当它从熔体中被取出时,一部分钽沉积坠入熔盐中。由此可见,使用高于 1.75 安/厘米² 的电流密度是不适宜的。

在温度为 700℃ 的一系列实验中,阴极电流密度的大小对产品的粒度有明显的影响(见图 2)。当电流密度为

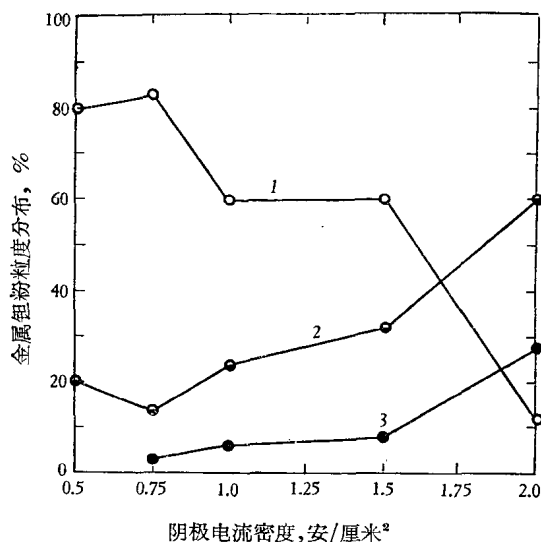


图2 阴极电流密度对钽粉粒度的影响

1—+40 筛孔；2—-40 + 120 筛孔；3—-120 筛孔。

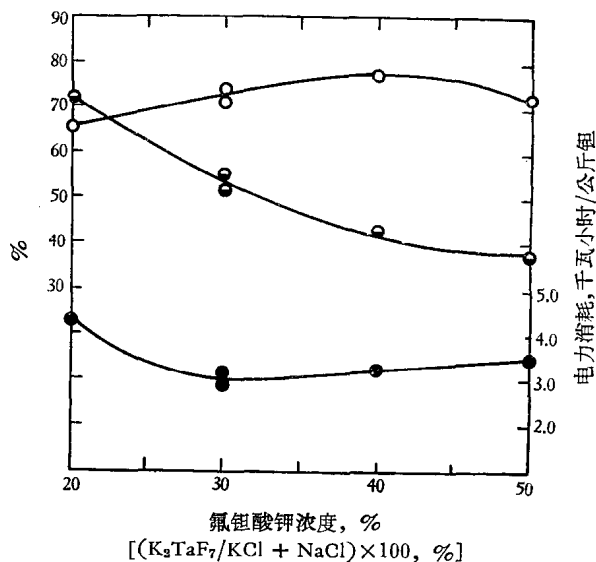
其余说明同图1注。

从图3可以看出,当用相等电量(9 安培小时)的电解和氟钽酸钾的浓度从20% 增加到40%时,阴极电流效率从65%增高到78%;但当氟钽酸钾的浓度进一步增加到50% 时,阴极电流效率反而稍有降低。从生产一公斤金属钽的电力消耗和产率来考虑,显然氟钽酸钾的浓度以30% 为适宜。

(四) 电解用电量的影响

在同一电流强度进行电解实验时,如变更电解时间,则通过电解质的电量就成正比例地变更。为了研究用电量对电解参数的影响,我们进行了5 种不同电解时间的实验,使通过电解质中的电量分别为理论上沉积电解质中全部钽所需的电量的25%,50%,75%,100% 和125%,其结果如图4 所示。

从图4 可以明显地看到,钽的产率随通过的电量的增大而增加,但当通过的电量为理论量的75% 以上时,钽的产率的增长速度就逐渐减低。当通过的电量为理论量的125% 时,产率可达到75%,相应的电力消耗为5.1 千瓦小时/公斤钽。

图3 电解质组成对阴极电流效率、钽产率和电力消耗的影响
电解质中的溶剂: KCl 60 克加 NaCl 60 克; 阳极: 石墨坩埚; 阴极: 铁棒; 电解温度: 700°C; 电流强度: 6 安; 电解时间: 1.5 小时。

—○—阴极电流效率; —●—钽产率。

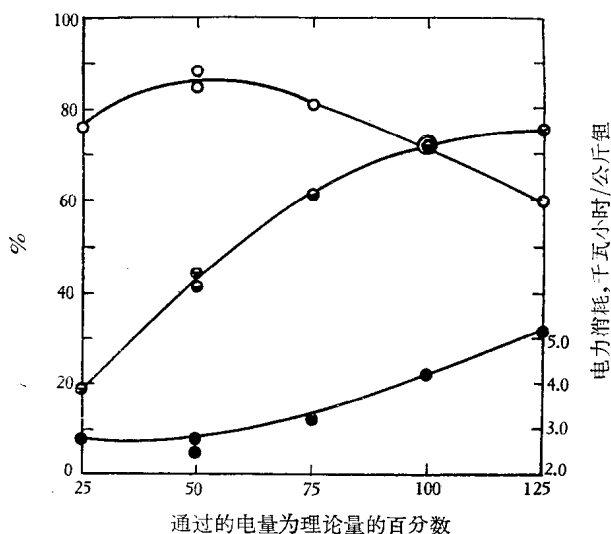


图4 电解用电量对钽产率、阴极电流效率和电力消耗的影响

电解质组成: KCl 60 克, NaCl 60 克和 K_2TaF_7 36 克; 阳极: 石墨坩埚;

阴极: 钨棒; 电流强度: 6 安; 电解温度: 700°C 。

—○—阴极电流效率; —●—钽产率。

(五) 连续加料的较长时间的电解实验

在连续加料的电解实验中, 我们仍采用了实验室内的同一类小型设备。第一次电解完毕后, 取出已有沉积的阴极。之后, 将第一次补充的电解质加入石墨坩埚中, 待电解质完全熔融并达到给定的温度(700°C)时, 放入另一干净的阴极再进行电解。电解进行一小时半后, 再取出有沉积的阴极。然后加入第二次补充的电解质, 并进行第三次电解。以同样的手续再重复补充加料和电解, 共得到了四次沉积。每次沉积分别用以前的方法处理。这一电解实验共进行了 6 小时, 整个实验的结果列于表 2。

表2 连续加料的较长时间的电解实验

阳极: 石墨坩埚; 阴极: 钨棒; 电流强度: 8 安; 阴极电流密度: 1 安/厘米²;

电解温度: 700°C ; 每次电解时间: 1.5 小时。

电解次数	电 解 质 组 成, 克				平均电压	产品累积值	钽产率 累积值	总电流 效率
		KCl	NaCl	K ₂ TaF ₇	伏	克	%	%
1	起始组成	60	60	36	3.6	10.7	19.3	61.6
2	第 1 次补充	20	20	29	3.9	23.9	43.0	
3	第 2 次补充	10	10	29	4.2	33.6	60.5	
4	第 3 次补充	10	10	29	5.1	40.1	72.0	
总 计		100	100	123	电力消耗		5.0千瓦小时/公斤钽	

在电解进行时, 氯离子在阳极上放电而成氯分子逸出, 同时钽离子在阴极放电析出, 成金属钽沉积。因此, 在电解进行时, 钽和氯的含量在电解质中就逐渐减少。换言之, 钾和钠的氟化物在电解质中的比例就相对地逐渐增加, 从而提高了电解质的熔点。从表 2 可以看出, 自第一次电解到第四次电解的平均电压顺次增高, 这是由于高熔点的氟化物增

多之故。在整个电解过程中,电解质的组成作了三次调整,起始的和最终的电解质的组成显然是差别较大的。根据计算,在第一次补充加料后的电解质组成中氟钽酸钾的含量比起始的为高,即大于30%。按照前述的电解质组成的影响和结果看来,在第二次电解获得了较高的产量,这是可以理解的。

(六) 金属钽粉的纯度

累积了 20 余次实验的金属钽粉混合在一起作成综合样品,然后筛分为 $-40+60$, $-60+100$, $-100+160$, $-160+270$ 和 -270 筛孔五部分。用发射光谱法分析了各个部分的金属杂质,其结果列于表 3。

表 3 金属钽粉综合样品中杂质的光谱分析结果(重量 %)

元 素	样 品 粒 度, 筛 孔				
	$-40+60$	$-60+100$	$-100+160$	$-160+270$	-270
Ag	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Al	—	—	0.006	0.007	0.015
Be + Co	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Cd	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013
Fe	0.095	0.11	0.15	0.16	0.16
Mg	0.0016	0.0016	0.0019	0.002	0.0023
Ni	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0018
Sb	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Si	0.22	0.22	0.26	0.35	0.42
Sn	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007
Ti	—	0.0023	0.0014	0.0022	0.004
V	0.002	0.0027	0.0027	0.0027	0.0034
杂质总含量	0.324	0.34	0.43	0.53	0.61
Fe + Si	0.315	0.33	0.41	0.51	0.58
Fe + Si 杂质总含量	0.97	0.97	0.96	0.96	0.95

注:表中“—”表示未检出。

观察表 3 的结果,发现了最有兴趣的特点:(1)在金属钽粉的每一个部分中的杂质以硅为最多,铁次之;(2)这两个杂质(硅和铁)含量和杂质总含量分别随金属钽粉的粒度的减小反而增加;杂质总含量为 0.32—0.61%;而硅和铁的含量占杂质总含量的 95—97%。

制得的金属钽粉曾分别用盐酸、硝酸和硫酸加热处理过。如果这样的处理能起提纯作用,钽粉愈细,被酸除去的杂质将愈多,其纯度就愈高。从分析结果表明,酸类仅能溶解钽粉表面上的可溶的杂质,而不能溶解其中的硅、铁等杂质。这些杂质可能在电解过程中和钽同时析出;由于杂质的存在并影响了沉积的粒度。值得提出的, Fink 等^[10]在熔盐电解制备金属钨的工作中曾观察到电解质中的杂质如 FeO 的存在愈多,获得的钨粉就愈细,但他们未曾分析钨粉中杂质铁的含量。

在钽粉中的杂质硅和铁可能来自氟钽酸钾和阴极上的瓷保护管。因此,我们采用了

经过四次重结晶提纯的氟钼酸钾和石墨套管作阴极保护管,进行了四次实验,制得的钼粉用发射光谱法测定了其中的杂质,所有结果见表4。

表4 用四次结晶的氟钼酸钾和石墨套管制得的金属钼粉的光谱分析结果(重量%)

元 素	金 属 钼 粉 样 品			
	60 号	61 号	62 号	63 号
Ag	<0.0001	<0.0001	—	—
Al	—	—	—	—
Be	—	—	—	—
Cd	—	—	—	—
Co	—	—	0.001	0.0015
Cr	0.012	0.012	0.008	0.011
Fe	0.012	0.027	0.041	0.013
Mg	0.002	0.0035	0.0058	—
Mn	<0.001	<0.001	0.013	0.017
Ni	<0.001	<0.001	—	—
Pb	0.0008	0.0007	0.0011	0.0095
Sb	—	—	—	—
Si	0.030	0.026	0.016	0.020
Sn	—	—	0.0007	0.0012
Ti	—	—	0.0025	0.003
V	<0.001	<0.001	—	—
杂质总含量	0.06	0.07	0.08	0.08
Fe + Si	0.042	0.053	0.057	0.033
$\frac{\text{Fe} + \text{Si}}{\text{杂质总含量}}$	0.70	0.76	0.71	0.40

从表4所列的数据,可以明显地看出,硅和铁的含量大大地减少了,这两个杂质的含量为0.033—0.057%。在四个纯金属钼粉中被测定的16个金属杂质的总含量为0.06—0.08%,其中硅和铁的含量占后者的40—76%。欲进一步提高金属钼的纯度应对杂质硅和铁予以特殊的注意。

关于添加氧化钼于氯化钾、氯化钠和氟钼酸钾的熔体中的电解,最初我们进行了相当多的实验,但是都未曾得到比较纯的金属钼粉。由于熔体中存在着氧化钼,因此,它可能直接或间接地沾污了钼的沉积。

从实验中获得的结果,我们提出了从不加氧化钼的氯化钾、氯化钠和氟钼酸钾的熔体中电解制备纯钼粉的简便方法。这一方法在工业上应用的可能性,还必须进一步进行扩大试验,加以验证。

金属钼粉中的非金属杂质如氧、氮和碳的含量未进行测定。因原料氟钼酸钾中仅含微量的铌,所以也没有测定钼粉中的铌含量。

四、摘 要

(1) 研究了由氯化钾、氯化钠和氟钼酸钾所组成的熔盐电解质电解制备金属钼粉的

各种电解条件对钽的产率、粒度、阴极电流效率和电力消耗等的影响。制备金属钽粉的最适当的电解条件是: 氟钽酸钾的重量为氯化钾和氯化钠(重量比为 1:1)的重量的 30—40%; 电解温度为 650—750°C; 阴极电流密度为 0.75—1.5 安/厘米²。

(2) 实验证明了, 用上述不含氧化钽的熔盐电解质和各种电解条件能获得满意的结果。当进行电解时, 阳极电流密度为阴极电流密度的七分之一范围以内(即等于从 0.055 到 0.22 安/厘米²)没有出现阳极效应。

(3) 在金属钽粉综合样品的 5 个不同粒度部分中, 由发射光谱测定的 13 个金属杂质的结果发现, 杂质含量以硅为最多, 铁次之。杂质总含量、硅和铁的含量分别随金属钽粉的粒度的减小而增加。杂质总含量为 0.32—0.61%。其中硅和铁占 95—97%。

(4) 用较纯的四次重结晶的氟钽酸钾和石墨作阴极保护套管于电解实验中, 发射光谱分析制得的纯金属钽粉样品中的 16 个杂质结果表明, 杂质总含量仅为 0.06—0.08%。其中硅和铁的含量占 40—76%。

致谢: 中国科学院金属研究所用发射光谱法分析了钽粉中的金属杂质。本所第五研究室供应了氟钽酸钾和氧化钽, 第一研究室发射光谱组测定了钽中的铌含量和光谱定性分析。任英和杜富英两同志做了化学分析。得到了他们的热情帮助, 特此致谢。

附记: 本文系根据 1960 年 2 月的工作报告删节而成, 其中文献介绍仅至该时为止。以后在无机物工艺快报(1960 年 6 月 3 日出版的第 5 期, 1—2 页)上看到了瑞士 Ciba 公司的日本特许公告 34-8803 (1959), 该专利叙述的电解质组成和我们所用的相似, 即其中不加五氧化二钽。

此外, 有关熔盐电解制备金属钽的文献尚有下列二类:

(1) 含五氧化二钽的熔盐电解: Константинов 等^[11,12]从 K_2TaF_7 , Ta_2O_5 , KCl 和 $NaCl$ 电解质中研究了电解质组成变化对钽粉质量的影响, 并发展了电解制备钽的工业方法。西村山治等^[13]探讨了熔盐电解质组成、电流密度和电解温度对电流效率和钽粉粒度的影响。Monnier 等^[14]从五氧化二钽和冰晶石所组成的熔体中进行了电解制备金属钽的研究。

(2) 含五氯化钽的熔盐电解: 在增田惠次^[15]的钽和铌的熔盐电解现状一文中介绍了 Union Carbide 公司^[16,17]和 Ciba 公司^[18-20]采用五氯化钽的熔盐电解于工业生产金属钽。在含氟化物的电解质中, 以五氯化钽作原料的连续电解法具有发展前途。

参 考 文 献

- [1] C. W. Balke, *U. S. Pat.*, No. 1,799,403 (April 7, 1931); *C. A.*, **25**, 2927 (1930).
- [2] F. H. Driggs, *U. S. Pat.*, No. 1,815,054 (July 21, 1931); *C. A.*, **25**, 5355 (1931).
- [3] F. H. Driggs and W. C. Lilliendahl, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 634 (1931).
- [4] R. H. Myers, *Proc. Australian Inst. Min. Met.*, **143**, 297 (1946); 日本化学会编, 实验化学讲座, **10**, 283 页, 丸善株式会社 (1957).
- [5] P. Drossbach and P. Petrick, *Z. Elektrochem.*, **61**, 410 (1957).
- [6] Ю. И. Остроушко, Т. А. Меерсон, Т. Ф. Силина и Р. Б. Штрапенина, *Цветная Металлы*, **12**, 38 (1958).
- [7] R. C. Kirk and W. E. Bradt, *Trans. Electrochem. Soc.*, **70**, 231 (1936).
- [8] 沈青囊、方金英, 中国科学院应用化学研究所集刊, 第十一集, 6—12 (1964).
- [9] C. C. Ma, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 342 (1952).
- [10] Colin G. Fink and C. C. Ma, *Trans. Electrochem. Soc.*, **84**, 55 (1943).
- [11] В. И. Константинов, С. И. Складенко и Е. А. Холобес, *Порошковая Металлургия*, **4**, 47 (1961).
- [12] В. И. Константинов, В. М. Амосов и Е. А. Холобес, *Порошковая Металлургия*, **5**, 42 (1961).
- [13] 西村山治、森山徐一郎和久岛亥三雄, 日本矿业会会志, **77**, No. 871, 57 (1961); 日本化学总览, **35**, 2095 (1961).

-
- [14] R. Monnier, P. Grandjean, J. Zahler, J. L. Blanc and T. Toia, *Helv. Chim. Acta*, **44**, 1862 (1961).
[15] 増田恵次, 电气化学(日本), **31**(9), 666 (1963).
[16] R. M. Sarla, *U. S. Pat.*, 3,030,285 (1962); *Brit. Pat.*, 824,316 (Nov. 25, 1959); *C. A.*, **51**, 9564G (1960).
[17] R. M. Sarla and E. O. Schneidersmann, *U. S. Pat.*, 2,957,816 (1960); *C. A.*, **55**, 1244E (1961).
[18] K. Huber, R. Chaperson and F. Kern (to Ciba Ltd.), *Brit. Pat.*, 873,844 (1961); *U. S. Pat.*, 2,956,936 (Oct. 18, 1960); *C. A.*, **55**, 4205C (1961).
[19] F. Kern (to Ciba Ltd.), *U. S. Pat.*, 2,981,666 (April 25, 1961); *C. A.*, **55**, 19560I (1961).
[20] Ciba Co., *Brit. Pat.*, 880,794 (Oct. 25, 1961); *C. A.*, **56**, 11365H (1962).

氟钽酸钾及其在氯化钾-氯化钠低共熔 混合物中的分解电压的研究*

唐定驤 尹成东 赵連山 沈青囊**

现时在工业上生产金属钽比较广泛的方法是熔盐电解法。在熔盐电解质中,除个别以氯化钽为溶质外,绝大多数都含有氟钽酸钾(K_2TaF_7)。 K_2TaF_7 在一些熔体中的分解电压前人曾经测定过,但得到的数值并不一致^[1,2]。我们从 K_2TaF_7 -KCl-NaCl 熔体中曾制得较纯的金属钽粉^[3]。为了阐明从这一熔体中制备金属钽的电解历程,因此我们首先进行了单纯的 K_2TaF_7 与 K_2TaF_7 -KCl-NaCl 熔体的分解电压的测定。至于单纯的 K_2TaF_7 的分解电压在本实验工作完成之前,尚未见诸文献。

最近看到了 Эфрос 等^[4]发表的论文,有关在 750°C 测定 K_2TaF_7 和 K_2TaF_7 在 KCl-NaCl 等分子混合物中的分解电压以及 NaF 和 KF 分别对 K_2TaF_7 的分解电压的影响。由于他们所用的测定条件和我们所用的不同,特别是,他们没有采用有间壁的电解容器,在测定分解电压之前又没有进行电解质的预电解。因此,他们测得的分解电压的数值比我们测得的为低。在本文的讨论部分将阐明我们的结果与文献中报导的数值产生分歧的原因。

实 驗 部 分

(一) 试料

KCl 和 NaCl 均为分析纯试剂。 K_2TaF_7 是自制的,系采用纯的含水 Ta_2O_5 (分析结果: Nb_2O_5 0.005—0.01%, $CuO < 0.001\%$, Fe_2O_3 0.012%, SiO_2 0.022%, $TiO_2 < 0.005\%$, 灼烧失重 20.24%) 作原料,使之溶于 HF 中,加适当量的 KF 于热溶液;冷却后,获得 K_2TaF_7 晶体。经过两次重结晶,制得大的针状的 K_2TaF_7 晶体,其组成经过分析为: Ta 40.06%, F 33.60% 和 K 20.08%。

(二) 实验装置

实验装置如图 1 所示。

按 Шейко 等^[5]的描述,将直径为 68 毫米和高为 100 毫米的纯石墨圆柱加工成测定熔盐分解电压的电解容器,其中有直径为 25 毫米和深度为 90 毫米的阴极室和阳极室各一个,两室之间有厚度为 3 毫米的石墨间壁相隔离,但其下部有一直径为 3 毫米的孔道以

* 本文于 1963 年 11 月 8 日在第一次电化学报告会上宣读。编审会于 1964 年 12 月 23 日收到。
本文的一部分系长春化学学院学生尹成东的毕业论文(1963 年 7 月)。

** 杜富英、刘素兰和谢云芬三位同志参加了,氟钽酸钾的制备和化学分析工作。

沟通两室内的电解质。将此容器放置石英管中,以钨针作阴极,用光谱纯石墨电极作阳

极。用校正过的铂-铂铑热电偶和高温计测量温度,加热电源预先经过稳压器,再以调压变压器调节电阻炉的温度使电解质达到需要的温度,其波动范围为 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 。直流电流和电压都是用精密级电表测量的。电压表是双量程的:0—3伏,0.02伏/刻度;0—5伏,0.05伏/刻度。

(三) 实验方法

将 KCl , NaCl 和 K_2TaF_7 分别置于真空烘箱中,在 100°C 左右干燥 4 小时。 KCl 与 NaCl 按等分子比混合,在 800°C 下熔融,冷却后磨碎备用。称取一定量的试料(总量一般为 78.6 克)混匀,装入石墨容器的阴、阳极室内(装料前,将联在橡皮塞上的阴、阳极分别插入阴、阳极室中)。然后把电解池和电极一起放入石英管内,先抽成真空至 0.05 毫米汞柱。加热到 100°C 维持 2 小时,在 $300\text{—}400^{\circ}\text{C}$ 维持 1 小时。用脱去了水分和氧气的氩气(原来纯度为 99.5%)冲洗。然后关闭气体出入系统,升温至所需要的温度。

在测定前,按 Шейко 等^[5]所提的方法,用一定的电压和电流密度以及一定的时间进行预电解,以除去熔体中的杂质和水分,使电极被电解产物所饱和,并使电极预先经过极化处理。在某一定温度下测定时,将外加电压由零上升至所需数值,同时记录电压与电流的读数,在坐标纸上画出 $I\text{—}V$ 曲线。电压复自上而下降到零,又记录电压与相应的电流读数,如此重复 4 到 6 次。把 $I\text{—}V$ 曲线的每一直线部分延长至 $I = 0$ 与 V 轴的交点,即得熔盐的分解电压值。用新鲜的电解质进行 2 至 3 次的重复实验,重现性良好,即在 0.05 伏范围以内。

按照上述装置和方法,我们测定了作为溶剂成分的 $\text{KCl}(800^{\circ}\text{C})$, $\text{NaCl}(820^{\circ}\text{C})$ 以及 $\text{KCl}\text{—}\text{NaCl}$ 等分子混合物(800°C)的分解电压,所得的结果分别为 3.21, 3.34 和 3.31 伏。这些数值与前人测定的和计算的理论值一致,这说明,测定方法是准确可靠的。

实验结果和讨论

(一) 单纯的 K_2TaF_7 的分解电压

崔炳燊^[2]曾提到,由于电解 K_2TaF_7 时极易发生阳极效应,以致未能得到关于 K_2TaF_7

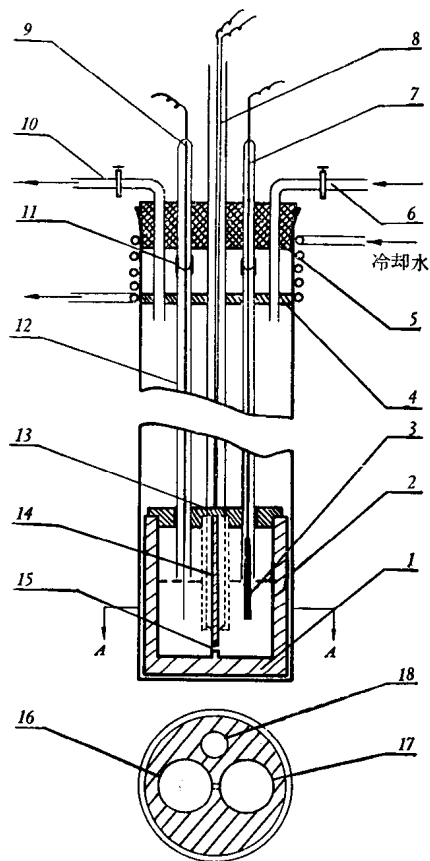


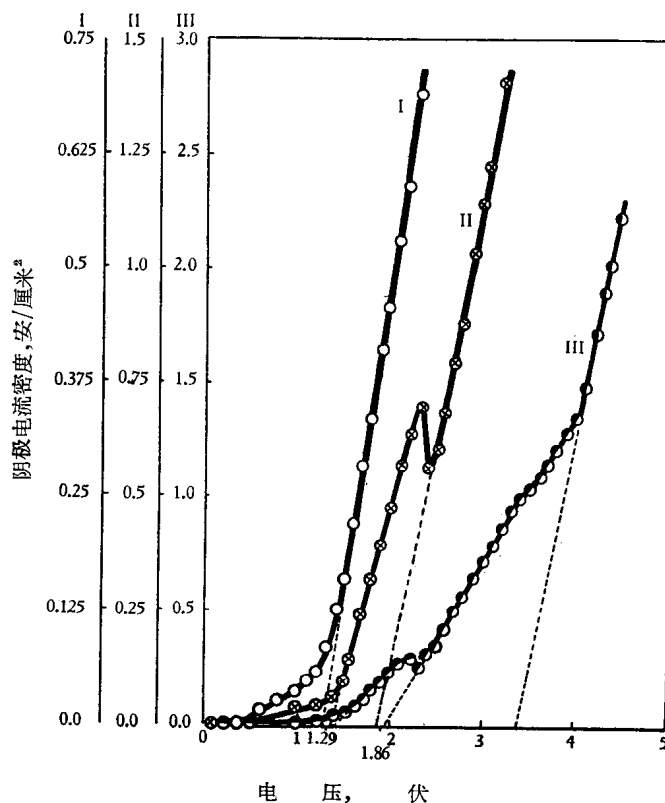
图1 电解装置示意图

1——石墨坩埚；2——石英管（直径75毫米，长400毫米）；3——石墨阳极；4——石墨挡热板；5——橡皮塞；6——氩气进口；7——阳极导体；8——热电偶；9——钨阴极；10——氩气出口；11——聚四氟乙烯管，用以连接瓷管和玻璃管（与钨棒密封）；12——瓷管；13——石墨盖；14——防止阴、阳极产物之间相互作用的隔壁；15——沟通阴、阳极室电解质的孔道；16——阴极室；17——阳极室；18——插热电偶的孔。

的可靠的分解电压值。为了避免阳极效应的出现,我们在测定时采用了直径为 10 毫米的光谱纯石墨电极作阳极,以直径为 0.3 毫米的针状钨丝作阴极,两电极浸入熔体的深度为 4 厘米。在氩气氛下成功地测定了熔融 K_2TaF_7 的分解电压。兹将测定的条件和结果列于表 1,并将典型的 $I-V$ 曲线绘于图 2。

表 1 K_2TaF_7 的分解电压的测定结果

预 电 解 条 件				K_2TaF_7 的 分 解 电 压		
温 度 ℃	极间电压 伏	阴极电流密度 安/厘米 ²	时 间 分	E_1 伏	E_2 伏	E_3 伏
800	2.4	0.7	60	1.23		
800	3.2	1.4	40	1.29	1.82	
800	4.5	2.3	20	1.35	1.89	3.25
K_2TaF_7 的 分 解 电 压 平 均 值				1.29	1.86	

图 2 K_2TaF_7 的分解电压与阴极电流密度的关系曲线

从表 1 和图 2 可以看出,出现了三个分解电压值,在 800℃ 时其平均值分别为: $E_1 = 1.29$, $E_2 = 1.86$ 和 $E_3 = 3.25$ 伏。

(二) K_2TaF_7 -KCl-NaCl 熔体的分解电压

我们所研究的熔体是由 5 分子 % 的 K_2TaF_7 和 95 分子 % 的等分子的 KCl-NaCl 组成