АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ЦУЙ БИН-СИНЬ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ТАНТАЛА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИЗА РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

Автореферат диссертации,
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
Доктор химических наук Н. П. ЛУЖНАЯ
Кандидат технических наук В. И. КОНСТАНТИНОВ

Москва — 1962

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

50729 -
АВ.

На правах рукописи

ЦУЙ БИН-СИНЬ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ТАНТАЛА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИЗА РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

Автореферат диссертации,
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
Доктор химических наук Н. П. ЛУЖНАЯ
Кандидат технических наук В. И. КОНСТАНТИНОВ

БИБЛИОТЕКА
Отделения Химических
наук АН СССР

Москва — 1962

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва».

Защита предполагается в

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата

Ученый секретарь ИОНХ канд. хим. наук *М. А. Глушкова*

ВВЕДЕНИЕ

Тантал, как один из тугоплавких металлов, находит все более широкое применение в различных отраслях промышленности и современной техники. В связи с этим, ставится вопрос об увеличении производства тантала и об изыскании новых, более экономичных и простых путей в области технологии его получения. Наиболее распространенным промышленным методом получения металлического тантала является электролиз расплавленных фтористых и хлористых солей, например, электролиз расплава K_2TaF_7, KF и KCl с растворенной в нем Ta_2O_5. Применение этого способа с тридцатых годов до последнего времени в технологии получения тантала позволило достигнуть значительных успехов.

Для научного обоснования и дальнейшего улучшения условий электролитического получения тантала необходимо знание физико-химических и электрохимических свойств применяемых электролитов, данные о которых в литературе очень скудны; большинство работ в этой области носит чисто эмпирический характер. Толкование тех или иных вопросов процесса электролиза часто основано на недостаточном опытном материале. В силу этого в области электролитического получения тантала существует определенный разрыв между технологией и состоянием теоретических исследований, что естественно тормозит дальнейшее совершенствование технологических процессов.

В литературе высказано несколько предположений о механизме процесса электролитического получения тантала. По мнению одних авторов при электролизе первичному разложению подвергается Ta_2O_5 либо K_2TaF_7; по мнению других — K_2TaOF_5 или $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$. Однако, эти гипотезы мало обоснованы, существенный недостаток их заключается в том, что четырехкомпонентный электролит (K_2TaF_7, KCl, KF, Ta_2O_5) рассматривается в большинстве случаев как механическая смесь, причем не учитывается способность KCl и KF вступать в химическое взаимодействие в расплаве.

Настоящая работа посвящена изучению некоторых химических и электрохимических процессов при электролизе расплава K_2TaF_7, KCl, KF и Ta_2O_5 и в связи с этим, уточнению

оптимальных составов электролита для производства тантала.

С целью изыскания наиболее рационального электролита для получения тантала, в задачи данной работы входило также изучение ряда систем, включающих K_2TaF_7, Ta_2O_5, KCl, NaCl и NaF.

Кроме того в работе на основании полученных данных рассмотрены некоторые вопросы о комплексных соединениях тантала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика исследования

При изучении двойных и тройных систем основным методом исследований служил визуально-политермический метод с одновременным снятием кривых охлаждения. Плавление образцов производилось в атмосфере аргона в никелевых тиглях на специальной вакуумной установке. Температура измерялась с точностью не менее $\pm 2°$ при помощи Pt—PtRh термопары и потенциометра типа ПП. В качестве вспомогательных методов использовались химический, рентгенографический и кристаллооптический методы анализа.

Определение напряжения разложения расплавленных солей осуществлялось методом снятия I—V кривых. Определения производились в графитовом электролизере (с крышкой), анодное и катодное пространство которого отделялось друг от друга графитовым стаканчиком-перегородкой с отверстием (ϕ 1 мм) на дне. Материалом катода служил никель, а материалом анода — платина или графит. После предварительного электролиза в течение 10—20 минут при 3—4 в и 0,5—0,8 А производились измерения зависимости силы тока от напряжения как при повышающемся, так и при понижающемся напряжении. Воспроизводимость повторных измерений (3—6 I—V кривых) обычно колебалась в пределах $\pm 0{,}03$ в.

1. Исследование чистого K_2TaF_7

Важное значение K_2TaF_7 в технологии получения тантала, а также наличие в литературе больших расхождений значений температуры плавления K_2TaF_7 по различным определениям и недостаточно обоснованных утверждений о неустойчивости K_2TaF_7 в расплаве на воздухе, сделало необходимым проведение в первую очередь исследования данного соединения.

Визуальное наблюдение, хорошо совпадающее с данными термограмм, снятых на фоторегистрирующем пирометре Н. С. Курнакова (ПК-55) с дифференциальной записью, показало, что как в атмосфере аргона, так и на воздухе K_2TaF_7

плавится при 775±2°, а его полиморфное превращение происходит при 741±2°. При этом после трех плавлений K_2TaF_7 на воздухе в платиновом тигле температура плавления и состав соли не изменяются. Расчет полученных нами рентгенограмм показал, что решетка K_2TaF_7 после плавления при 830° с выдержкой 10 минут не отличается от решетки исходной соли. После плавления соли с выдержкой 20 минут при 800° на воздухе, потеря веса составила только 1,42%.

Вышеуказанное свидетельствует о том, что, вопреки мнению П. Дроссбаха и П. Петрика, жидкая фаза K_2TaF_7 при его плавлении на воздухе относительно устойчива. Однако, пары K_2TaF_7 легко разлагаются влагой воздуха с образованием более тугоплавких оксифторотанталатов калия. Кроме того, возможно, что на самой поверхности расплавленного K_2TaF_7 также происходит некоторое разложение соли влагой воздуха.

2. Исследование тройной взаимной системы из фторидов и хлоридов калия и тантала

Вследствие ряда экспериментальных трудностей мы ограничились изучением части системы K, Ta || F, Cl, в которую входит, в основном, тройная система KF—KCl—K_2TaF_7, имеющая значение для электролитического получения тантала.

Двойные системы

Система KCl—KF изучена ранее У. Плато, также И. Э. Краузе и др.

Системы K_2TaF_7—KCl и K_2TaF_7—KF исследовались Т. Иути, Т. Мацусима и К. Оно. Однако, наши данные несколько отличаются от литературных. По полученным нами данным, в указанных системах образуются соединения $K_2TaF_7 \cdot KCl$ (N = =1,434) и $K_2TaF_7 \cdot KF$ (Ng=1,423; Nm=1,420; Np=1,416), плавящиеся конгруэнтно при 776°. Вследствие полиморфного превращения K_2TaF_7, обнаружен эффект при 741°, отвечающий кристаллизации обеих модификаций K_2TaF_7. Последнее явление в работе Т. Иути и др. вообще не отмечено, т. к. по их данным температура плавления K_2TaF_7 равна 726°. Оба соединения занимают различные по величине области первичной кристаллизации. Для $K_2TaF_7 \cdot KCl$ эта область составляет 66,4% от общей длины оси состава, а для $K_2TaF_7 \cdot KF$ — 53,0%. Кроме того, температуры плавления эвтектик (712° и 700°) в системе K_2TaF_7—KCl ниже, чем температуры плавления эвтектик (717° и 727°) в системе K_2TaF_7—KF.

Тройная система KF—KCl—K_2TaF_7

Для определения конфигурации системы было исследовано 13 внутренних разрезов. Поверхность ликвидуса системы вклю-

чает 6 полей, соответствующих первичной кристаллизации KCl, KF, $K_2TaF_7 \cdot KCl$, $K_2TaF_7 \cdot KF$, α—K_2TaF_7 и β—K_2TaF_7. Поля кристаллизации обоих соединений занимают 69,5% общей площади поверхности ликвидуса, причем поле $K_2TaF_7 \cdot KCl$ занимает площадь в 6,7 раз больше, чем поле $K_2TaF_7 \cdot KF$. Кроме того, как и в двойных системах, области первичных выделений обоих соединений, близлежащие к сечению $K_2TaF_7 \cdot KCl$—$K_2TaF_7 \cdot KF$, характеризуются малой крутизной поверхности ликвидуса, и образуют как бы хребет с пологой вершиной с перевальной точкой при 763° и 42,0 мол.% KF, 8,0 мол.% KCl и 50,0 мол.% K_2TaF_7. Все это, наряду с вышеизложенным, указывает на относительно бóльшую способность KCl к образованию соединения с K_2TaF_7 внутри системы KF—KCl—K_2TaF_7 и на бóльшую устойчивость его.

Следует отметить, что хотя компоненты данной системы являются энергичными комплексообразователями, образуемые ими комплексные соединения обладают явной склонностью к диссоциации в расплавленном состоянии.

Линии совместной кристаллизации пересекаются в 3 нонвариантных точках: E_1—тройная эвтектика, при 580° и 41,5 мол.% KF, 51,5 мол.% KCl и 7,0 мол.% K_2TaF_7; P—перитектическая точка, при 678° и 62,0 мол.% KF, 19,0 мол.% KCl и 19,0 мол.% K_2TaF_7; и E_2—тройная эвтетика, при 710° и 11,6 мол.% KF, 8,7 мол.% KCl и 79,7 мол.% K_2TaF_7.

Посредством триангуляции система KF—KCl—K_2TaF_7 разбивается на две самостоятельные вторичные системы: тройную систему $K_2TaF_7 \cdot KF$—$K_2TaF_7 \cdot KCl$—K_2TaF_7 и тройную взаимную систему, определяемую реакцией обмена:

$$KCl + K_2TaF_7 \cdot KF \rightleftarrows KF + K_2TaF_7 \cdot KCl \qquad (1)$$

Стабильной диагональю данной вторичной взаимной системы является сечение KF—$K_2TaF_7 \cdot KCl$, на котором находится переходная точка P, что свидетельствует о полуобратимости данной вторичной тройной взаимной системы.

Сечение KF—$K_2TaF_7 \cdot KCl$ делит указанную взаимную систему на два фазовых треугольника: KF—$K_2TaF_7 \cdot KCl$—$K_2TaF_7 \cdot KF$ и KF—KCl—$K_2TaF_7 \cdot KCl$, в левой области последнего находятся все составы электролита (KF, KCl, K_2TaF_7, без учета Ta_2O_5), рекомендованные различными авторами для электролитического получения тантала.

Тройная взаимная система K, Ta‖ F, Cl

Для доказательства того, что систему KF—KCl—K_2TaF_7 можно рассматривать как самостоятельную вторичную систему, было исследовано два разреза в их продолжении вне тре-

угольника $KF—KCl—K_2TaF_7$ при добавлении $KTaF_6$ к KCl и K_2TaF_7.

Согласно частично построенной диаграмме состояния системы K, Ta ‖ F, Cl, действительно существует тройное соединение состава $KCl \cdot 2KF \cdot TaF_5$ (или $K_2TaF_7 \cdot KCl$), что подтверждается ходом изотерм, кольцеобразно замыкающих купол, отвечающий соединению. Следовательно, сечение $(KCl)_5—K_2TaF_7$ является стабильной двойной системой, в которой не имеется продуктов обмена. Сечение же $(KF)_5—TaCl_5$ является нестабильной диагональю взаимной системы K, Ta ‖ F, Cl, т. к. на ней выделяются $K_2TaF_7 \cdot KCl$ и KCl, являющиеся продуктами реакции обмена между KF и $TaCl_5$.

3. Исследование растворимости и взаимодействия фаз в системах из Ta_2O_5, фторидов и хлоридов калия и тантала

Двойные системы

Системы $KCl—Ta_2O_5$ и $KF—Ta_2O_5$. С помощью методов термического анализа и изотермического насыщения (в течение 1 часа) с последующим химическим анализом жидкой фазы расплава на содержание Ta_2O_5 нами было установлено, что добавление ~ 2 вес.% Ta_2O_5 к KCl не влияет на температуру кристаллизации последнего (770°); при 950° растворимость Ta_2O_5 в KCl составляет 0,04% (вес.).

Однако, по частично построенной диаграмме плавкости системы $KF—Ta_2O_5$, в противоположность литературным данным, согласно которым Ta_2O_5 в KF нерастворима, удалось установить, что растворимость Ta_2O_5 в KF очень велика и достигает 35 вес.% при 1122°. Эвтектическая точка лежит при 853° и 1,8 вес.% Ta_2O_5.

Интересно отметить, что в заэвтектической области системы $KF—Ta_2O_5$ первично выделяется не Ta_2O_5, а блестящие темносиние кубические кристаллы с показателем преломления $N > 1{,}780$. Химический и рентгенофазовый анализ показали, что данное вещество представляет собою $KTaO_3$. Вследствие того, что взаимодействие между Ta_2O_5 и KF происходит без изменения веса, и независимо от атмосферы (на воздухе или в атмосфере аргона), возможно, по-видимому, разложение Ta_2O_5 фтористым калием по реакции:

$$3KF + Ta_2O_5 = KTaO_3 + K_2TaO_2F_3 \qquad (2)$$

Система $K_2TaF_7—Ta_2O_5$, исследованная нами до 27,5 мол.% Ta_2O_5, дает эвтектику при 580° и 16,5 мол.% Ta_2O_5. В заэвтектической области системы первично выделяются белые волокнистые кристаллы $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$, обладающие показателями

преломления Ng=1,714, Np=1,555 и прямым погасанием света. Результаты химического анализа кристаллов точно отвечают теоретическому составу соли.

Системы $KCl—Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$ и $K_2TaF_7 \cdot KCl—Ta_2O_5$. Для всестороннего рассмотрения поведения Ta_2O_5 в электролите, содержащем KF, $K_2TaF_7 \cdot KCl$ и KCl, представляет интерес изучение взаимоотношений между двумя последними соединениями и Ta_2O_5 или $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$. Наши опыты показали, что даже 1 вес.% $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$ не растворяется в KCl до 1000° и почти не влияет на температуру кристаллизации соли. Однако, 25 мол.% Ta_2O_5 полностью растворяется в расплаве $K_2TaF_7 \cdot KCl$. При этом обращает на себя внимание тот факт, что при охлаждении из расплава первично выкристаллизовывается соединение, кристаллы которого ничем не отличаются от полученных в системе $K_2TaF_7—Ta_2O_5$ белых, волокнистых кристаллов $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$.

Все это явно указывает на то, что взаимодействие между $K_2TaF_7 \cdot KCl$ и Ta_2O_5 происходит по следующей необратимой реакции обмена:

$$2(K_2TaF_7 \cdot KCl) + Ta_2O_5 \rightarrow Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7 + 2KCl. \qquad (3)$$

Исследование части тройной взаимной системы K, Ta || F,O

С целью разрешения вопроса о том, какой процесс является решающим в электролите, состоящем из K_2TaF_7, KCl, KF и Ta_2O_5,—взаимодействие ли между KF и $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$, или взаимодействие непосредственно между KF и Ta_2O_5, была исследована интересующая нас часть системы K, Ta || F, O, которая ограничена четырехугольником $KF—K_2TaF_7—KF—A—B$, где точка A отвечает составу 20 мол.% Ta_2O_5, 40 мол.% KF и 40 мол.% K_2TaF_7; B—составу 15 мол.% Ta_2O_5, 70 мол.% KF и 15 мол.% K_2TaF_7.

Диаграмма поверхности ликвидуса, построенная на основании изучения 8 внутренних разрезов в указанной области, характеризуется 5 полями первичной кристаллизации, соответствующими выделению KF, $K_2TaF_7 \cdot KF$, $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$, $K_3TaO_2F_4$ и $K_2TaO_2F_3$ и двумя нонвариантными точками: E—тройная эвтектика, при 718° и 2,0 мол.% Ta_2O_5, 77,5 мол.% KF и 20,5 мол.% K_2TaF_7, в которой кристаллизуются KF, $K_2TaF_7 \cdot KF$ и $K_3TaO_2F_4$; P—переходная точка, при 764° и 4,5 мол.% Ta_2O_5, 87,0 мол.% KF и 8,5 мол.% K_2TaF_7, в которой растворяется твердая фаза $K_2TaO_2F_3$ и выделяются кристаллы KF и $K_3TaO_2F_4$.

Существование соединения $K_3TaO_2F_4$, плавящегося инконгруэнтно при 820°, было установлено по ходу изотерм соответ-

ствующей части поверхности ликвидуса, а состав соединения $K_2TaO_2F_3$ установлен нами предположительно.

Ввиду того, что исследуемая система является трехкомпонентной, вышеуказанные 5 веществ не могут сосуществовать в расплаве одновременно. Они должны взаимодействовать между собой по двум независимым реакциям:

$$2(Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7) + 16KF = 3(K_2TaF_7 \cdot KF) + 5K_3TaO_2F_4 \quad (4)$$

$$K_3TaO_2F_4 = KF + K_2TaO_2F_3 \quad (5)$$

В действительности, при добавлении $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$ к KF можно получить $K_3TaO_2F_4$. Это указывает на то, что не только Ta_2O_5 по реакции (2), но и $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$ по реакции (4) разлагается фтористым калием с образованием окисфторотанталатов калия типа $K_nTaO_2F_m$.

Поскольку вначале Ta_2O_5 взаимодействует с K_2TaF_7 с большей интенсивностью, чем с KF, то реакция (4) определяет в первую очередь растворимость $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$ и, следовательно, растворимость Ta_2O_5 и ее форму существования в электролите. Благодаря реакции (4), растворимость $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$ в KF достигает 60 мол.% при 868°.

4. Исследование напряжения разложения расплавленных солей

Напряжение разложения индивидуальных солей

Вследствие трудности постановки эксперимента (например, в работе Ф. Ф. Григоренко и Ю. К. Делимарского для NaF снятие I—V кривых производилось только до 0,4 ампера), все литературные данные для фторидов щелочных металлов значительно занижены.

В настоящей работе по определению напряжения разложения KCl, KF и NaF в качестве катода была использована никелевая проволока, в качестве анода—графитовый стержень. С целью предотвращения анодного эффекта поверхность анода была взята значительно большей, чем поверхность катода (6,0 $см^2$ и ~0,7 $см^2$ — соответственно). Были сняты I—V кривые (в основном, «сверху вниз») от 3,5—4,5 в и 0,8—0,9 А до низких их величин после предварительного электролиза в течение 10—15 мин.

Для сравнения, наряду с литературными данными, приведены полученные нами результаты измерений в таблице 1.

Необходимо отметить, что в отличие от электролиза KCl, поверхность графитового анода после электролиза фторидов явно разрушалась от действия фтора. Следовательно, полученные величины напряжения разложения для фторидов не отно-

сятся к разложению MeF (Me=Na, K), а соответствуют, по-видимому, следующей суммарной реакции:

$$4MeF + C = 4Me + CF_4$$

Таблица 1

Вещество	Температура, °С	Величины напряжения разложения по данным различных авторов в вольтах					Вычисленные термодинамически (в вольтах)
		Л. Камби и Довото	Р. Кирк и У. Брэдт	В. С. Молчанов	Ф. Ф. Гриценко и Ю. К. Делимарский	Наши данные	
KCl	800	3,366	3,34	3,22	—	3,34	3,54
KF	860	—	2,01	—	—	—	—
„	900	2,00	—	2,13	—	—	—
„	1000	—	—	—	2,54	3,04	4,53
NaF	968	1,73	—	2,63	—	—	—
„	1000	—	—	—	2,76	3,31*	4,9 или 4,667
„	1050	—	—	—	2,63*	3,18	—
CF_4	1000	По реакции: $CF_4 = C + 2F_2$					1,28

* Вычислено с использованием среднего температурного коэффициента: $2,5 \cdot 10^{-3}$ в/град.

С учетом протекания этой реакции, полученные нами данные по напряжению разложения KF и NaF хорошо согласуются с вычисленными термодинамически. Эти данные значительно выше сильно расходящихся литературных данных. В случае же KCl, вследствие высокого значения критической анодной плотности тока для этой соли и сравнительной легкости создания более или менее обратимого хлорного электрода, полученные различными авторами величины напряжения разложения KCl хорошо совпадают между собой, а также с данными, вычисленными термодинамически.

Напряжение разложения в системах

Для каждой исследуемой системы состав образца и температура электролиза были выбраны при помощи диаграмм состояния сответствующих систем. Полученные нами данные, а также некоторые литературные и вычисленные значения величин приводятся в таблице 2.

Таблица 2

Система	Материал анода	Напряжение разложения (в вольтах) при различных темпер. (в °С)										Температурный коэффициент, в/град.
		700	750	800	850	860	880	900	910	1000	1050	
$KCl - K_2TaF_7$	Графит	—	—	2,10 (1,47) [1]	2,02	—	—	—	—	—	—	—
$KF - K_2TaF_7$	»	—	—	—	1,59 (1,34) [2]	—	1,51	1,48	1,44	—	—	0,0023
$KF - Ta_2O_5$	»	—	—	—	—	(1,96) [1]	—	—	—	1,04	0,98	—
$K_2TaF_7 - Ta_2O_5$	Pt	2,12	2,08	1,94 (1,66) [3]	1,85	—	—	—	—	—	—	0,0018
» $K_2TaF_7 - Ta_2O_5$	Графит	—	1,42 (1,06; 1,03) [4]	1,37 (1,49; 2,46) [1]	—	—	—	—	—	—	—	—
выделение Ta и K	Pt	3,06	2,99	2,92	2,83	—	—	2,75	—	—	—	0,0017
»	Графит	—	2,54	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$KF - K_2TaF_7 - Ta_2O_5$	Pt	—	—	—	—	1,95	1,87	1,84	—	—	—	0,0025
»	Графит	—	—	—	1,42 (1,10; 1,03) [1]	—	—	—	—	—	—	—

[1]) Данные Р. Кирка и У. Брэдта.

[2]) Вычисленное значение $E_{\text{депол.}}$ по реакции $C + 2F_2 = CF_4$ при 850°.

[3]) Вычисленное значение $E_{\text{ц. р.}}$ по реакции $Ta_2O_5 = 2Ta + \frac{5}{2}O_2$ при 800°

[4]) Вычисленные значения: $E_{\text{депол.}}$ (1,06 и 1,10в) по реакции $2C + O_2 = 2CO_2$.
$E_{\text{депол.}}$ (1,03в) по реакции $C + O_2 = CO_2$ при указанной температуре.

Система KCl—K_2TaF_7 (0,025 мол) характеризуется наиболее высоким напряжением разложения по сравнению с остальными кроме случая, когда на катоде совместно выделяются тантал и калий. Электролиз шел без анодного эффекта. После электролиза, при исследовании электродов под микроскопом было обнаружено, что на катоде тантал осаждался в виде дендритов; на поверхности графитового анода, подобно случаю электролиза чистого KCl, не наблюдалось его разрушения.

Вышеуказанное свидетельствует о том, что при электролизе разряд F^- на аноде не имеет места, т. е. разложению подвергается, видимо, соединение $K_2TaF_7 \cdot KCl$, существующее в электролите. Обращает на себя внимание также тот факт, что после электролиза католит приобретал значительную гигроскопичность, а анолит наоборот был негигроскопичным, причем по индикаторной бумаге мокрая поверхность католита давала слабую щелочную реакцию (pH=7,5—8,5), что отвечает чистому KF. Водный же раствор католита показывает слабокислую реакцию (pH=6,5—5,0), как это наблюдалось для исходной смеси KCl и K_2TaF_7 до электролиза. Это обстоятельство качественно может служить доказательством того, что во время электролиза, в катодном пространстве накапливается KF за счет переноса иона K^+ от анодного пространства к катодному, а также наличия электроэндосмотического явления.

Система KF—K_2TaF_7 (0,05 мол.), в отличие от предыдущей системы, обладает значительно более низким напряжением разложения из-за анодной деполяризации: четкое разъедание поверхности анода от фтора. На катоде были получены мелкие, плохо сцепляемые с катодом порошки. Рентгенофазовый анализ катодного продукта, обработанного горячей смесью H_2SO_4 и HNO_3, и HCl и HNO_3, показал, что этот порошок является чистым металлическим порошком тантала. В связи с этим, данные П. Дроссбаха и П. Петрика, показывающие, что на полученных ими рентгенограммах для катодного осадка после электролиза расплава, содержащего KF и K_2TaF_7 линии металлического тантала отсутствуют, (а, следовательно и их мнение о крайней неблагоприятности применения KF для электролитического получения тантала) вызывают сомнения.

Система KF—Ta_2O_5 (насыщен.). При изучении напряжения разложения Кирком и Брэдтом была получена величина 2,01 в для KF и 1,96 в для смеси KF (50 г) и Ta_2O_5 (2 г) при 860°. Авторы объяснили отсутствие заметного влияния Ta_2O_5 на напряжение разложения KF тем, что либо на Ta_2O_5 не действует ток, либо напряжение разложения Ta_2O_5 выше, чем у растворителя (KF). По нашим данным эти утверждения неверны. Прежде всего необходимо отметить, что, согласно диаграмме

плавкости данной системы, при 860° большая часть кислородсодержащего соединения тантала уже выделилась из жидкой фазы.

Далее по нашим данным, добавление Ta_2O_5 к KF снижало напряжение разложения от 3,04 в до 1,04 в при 1000°. В результате электролиза на катоде осаждались легкие черного цвета порошки без металлического блеска, с механической примесью $KTaO_3$. На полученных нами рентгенограммах катодного осадка, обработанного смесью кислот, наблюдаются линии TaO_2 и $KTaO_3$. Вследствие наличия линий последнего, трудно было установить отсутствие линий металлического тантала. Учитывая очень высокую устойчивость и характер структуры $KTaO_3$, выделение TaO_2 на катоде происходит, по-видимому, за счет разложения $K_2TaO_2F_3$, а не $KTaO_3$ (см. реакцию (2)).

В системе K_2TaF_7—Ta_2O_5 (0,217 мол.), с использованием платинового и графитового анода, нами исследовано напряжение разложения в зависимости от температуры как при низких катодных плотностях тока (0—0,3 А/см^2), отвечающих выделению тантала, так и при более высоких катодных плотностях тока (до 1,5 А/см^2), отвечающих совместному выделению тантала и калия.

В данной системе более характерным, чем в предыдущих системах, является появление двух перегибов на полученных I—V кривых. Второй (верхний) перегиб полностью проявляется тогда, когда катодная плотность тока достаточно велика, но при этом, первый (нижний) перегиб менее характерен и его трудно установить. В двух сериях экспериментов, проведенных отдельно на большом и на маленьком катоде, на платиновом аноде выделялся только кислород, на катоде получен металлический тантал.

С применением платинового катода (проволока) и графитового анода Кирк и Брэдт также получили две величины напряжения разложения (1,49 и 2,46 в) по ходу I—V кривых при электролизе смеси KCl, K_2TaF_7 и Ta_2O_5 и силе тока до 2,5 А на ванне. Авторы утверждают, что значение 1,49в отвечает разложению смеси KCl и K_2TaF_7, а 2,46в—разложению Ta_2O_5. По нашим данным это не является верным. Из сопоставления данных Кирка и Брэдта и наших данных, видно, что низкие значения (1,49 и 1,37в) должны соответствовать выделению тантала на катоде, а высокие значения (2,46в при 800°, 2,54 при 750°)—совместному выделению тантала и калия.

Из вышеизложенного следует, что при обычной катодной плотности тока (0,15—0,3 А/см^2) для электролитического получения тантала, первичный катодный процесс определяется раз-

рядом Ta^{5+}, а не K^+. (разряд последнего иногда предполагался Дроссбахом).

Что касается мнений об очередности разложения K_2TaF_7 (Дроссбах), KCl и K_2TaF_7 (Крик и Брэдт) или Ta_2O_5 (Ф. Дриггс и У. Лилиендаль, Ю. И. Остроушко и др.) необходимо отметить, что, во-первых, разряд F^- требует большей энергии, чем разряд $O^=$, и в действительности выделение фтора в указанных условиях не имеет места. При разряде F^- можно было бы ожидать разрушения платинового анода, но проведенные опыты показывают, что разрушения платинового анода совершенно не наблюдается. Кроме того, из диаграммы состояния системы K_2TaF_7—Ta_2O_5 следует, что в данном расплаве не существует свободной Ta_2O_5. Наконец, по термодинамическим расчетам, для разложения Ta_2O_5 (на инертных электродах) при 800° требуется только 1,66в, на самом деле, приложенное извне минимальное напряжение для осуществления электролиза достигает 1,94в.

Очевидно, в анодном процессе при электролизе указанных систем ни K_2TaF_7 ни Ta_2O_5 не участвуют, а главную роль здесь играет соединение $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$. Разряд кислородсодержащих ионов последнего является первичным анодным процессом, если концентрация $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$ в расплаве не ниже определенного предела. В противном случае будет наблюдаться совместное выделение кислорода, хлора или фтора. С целью проверки сказанного, проводился электролиз смеси 11,0 г KCl, 7,0 г KF, 7,5 г K_2TaF_7 и 2,5 г Ta_2O_5. При этом наблюдалось необычное явление: ток и напряжение на ванне были неустойчивы, и после электролиза в течение 30 мин. платиновый анод частично растворился. Это свидетельствует о том, что разряд Cl^- и F^- совместно с разрядом кислородсодержащих анионов начинается тогда, когда концентрация соединения $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$ в расплаве значительно уменьшается, или анодная плотность тока слишком повышается.

Система KF—K_2TaF_7 (0,133 мол.) — Ta_2O_5 (0,067 мол.). Как видно из табл. 2, полученные данные, выраженные в $E = 1{,}94 - 0{,}0025$ ($t = 860°$), немного выше, чем в системе K_2TaF_7—Ta_2O_5 и немного ниже, чем в системе KCl—K_2TaF_7. Подобно предыдущей системе, полученные I—V кривые также характеризуются двумя перегибами. По частично построенной диаграмме плавкости системы K, Ta ‖ F, O, данный состав расплава находится в поле первичной кристаллизации $K_3TaO_2F_4$ с присутствием свободного KF и $K_2TaF_7 \cdot KF$, но при температурах опыта $K_3TaO_2F_4$ неустойчив и уступает место $K_2TaO_2F_3$. Поскольку реакция (4) протекает самопроизвольно слева направо с выделением тепла, разложение $K_3TaO_2F_4$ или $K_2TaO_2F_3$

требует бо́льшей энергии, чем разложение $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$. В результате электролиза, тантал осаждался на катоде, а кислород выделялся на аноде (Pt) без растворения последнего.

По мнению Г. Миллера (а также Дроссбаха), анодный процесс определяется разрядом аниона $TaOF_5^{2-}$ с выделением кислорода на инертном аноде. Однако, эти взгляды опровергаются проведенным нами термическим анализом системы K, Ta || F, O, показавшим, что в исследованной области системы, включающей почти все известные практические составы электролита (без учета KCl) для получения тантала, соединение K_2TaOF_5 (или K_3TaOF_6) в расплаве не существует.

Таким образом, как в наших опытах, так и в обычных условиях электролиза, главным фактором, определяющим механизм анодного процесса, является разложение оксифторотанталатов калия типа $K_nTaO_2F_m$ (n=2 или 3, m=3 или 4 в зависимости от температуры и состава электролита), а не Ta_2O_5, K_2TaOF_5(K_3TaOF_6), $KTaO_3$ и $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$. Последнее имеет значение только тогда, когда состав электролита (без учета KCl) находится не в треугольнике $K_3TaO_2F_4$ — $K_2TaF_7 \cdot KF$—KF, а в треугольнике $K_3TaO_2F_4$—Ta_2O_5·$2K_2TaF_7$—$K_2TaF_7 \cdot KF$.

Интересно еще отметить, что как в данной, так и в предыдущей системе, экспериментально полученное значение «напряжения разложения» с применением графитового анода (см. табл. 2) является более высоким, чем в том случае, когда окисление углерода протекает до CO (около 1,02 в при 750° и 0,87 в при 850°), и даже более высоким, чем то, которое отвечает получению на аноде чистого CO_2 (около 1,05 в при 750° и 0,94 при 850°), однако более низким, чем при электролизе с выделением газообразного кислорода на платиновом аноде (2,08 в при 750° и 1,97 в при 850°). Таким образом, деполяризация в результате окисления углерода не достигает расчетной величины (примерно 1,03—1,10 в), а значительно ниже ее (0,55—0,66 в). В этом отношении, картина, очевидно, будет такой же, как и при электролизе криолитоглиноземных расплавов. Причина такого явления, т. е. механизм возникновения перенапряжения на угольном аноде в алюминиевой ванне, хорошо изучена С. И. Ремпелем с сотрудниками, а также В. П. Машовцем и др.

5. Исследование систем, включающих K_2TaF_7, KCl, NaCl, Ta_2O_5 и NaF

Учитывая значительную гигроскопичность KF и его высокую себестоимость, был исследован ряд систем с целью изы-

скания более перспективного электролита для получения тантала.

Двойные системы

Были исследованы впервые следующие двойные системы.

Система K_2TaF_7—NaF. Было найдено, что система является стабильной системой с простой эвтектикой, лежащей при 662° и 34,0 мол.% NaF.

Система K_2TaF_7—NaCl определена как нестабильная система. Кривая ликвидуса характеризуется четырьмя ветвями: β—K_2TaF_7, α—K_2TaF_7, ветвь выделения продукта обмена между K_2TaF_7 и NaCl (кубические изотропные кристаллы с показателем преломления ниже 1,40, вероятно NaF) и NaCl, пересекающимися при 741° и 5,5 мол.% NaCl, 689° и 17,5 мол.% NaCl и 576° и 72,5 мол.% NaCl.

Системы NaCl—Ta_2O_5 и NaF—Ta_2O_5. Добавление Ta_2O_5 к NaCl не влияет на температуру кристаллизации NaCl. Растворимость Ta_2O_5 в NaCl при 950° составляет 0,013%. Однако, по построенному участку диаграммы плавкости системы NaF—Ta_2O_5, растворимость Ta_2O_5 в NaF достигает 3 вес.% Ta_2O_5 при 1128°. Эвтектическая точка лежит при 993° и 1,5 вес.% Ta_2O_5. В заэвтектической области первично выделяется не Ta_2O_5, а белые кубические кристаллы ($N_m > 1{,}780$) $NaTaO_3$, что подтверждается химическим и рентгенофазовым анализом. Указанное свидетельствует о том, что KF и NaF взаимодействуют с Ta_2O_5 однотипно (см. реакцию (2)), но с различной реакционной способностью.

Тройная система NaF—KCl—K_2TaF_7

По четверной взаимной системе Na, K, Ta || F, Cl возможно несколько вариантов комбинаций компонентов для составления электролита для получения тантала. Например: 1) KF—NaCl—K_2TaF_7, 2) NaF—NaCl—K_2TaF_7, 3) KCl—NaCl—K_2TaF_7, 4) KF—KCl—K_2TaF_7, 5) KF—NaF—K_2TaF_7 и 6) NaF—KCl—K_2TaF_7. Однако, из данных В. Д. Полякова и наших видно, что системы 1), 2), 3) являются нестабильными сечениями системы Na, K, Ta || F, Cl. Из трех стабильных сечений (4), 5), 6)), система 4) сейчас используется в практике и исследована нами (см. раздел 2); из двух других систем наиболее интересной системой является система 6).

Построенная по данным изучения 8 внутренних разрезов, диаграмма состояния системы NaF—KCl—K_2TaF_7 включает 5 полей, отвечающих первичной кристаллизации NaF, KCl, $K_2TaF_7 \cdot KCl$, α—K_2TaF_7 и β—K_2TaF_7. $K_2TaF_7 \cdot KCl$ и NaF занимают 41,8% и 43,9% общей площади поверхности ликвидуса,

соответственно. Стабильное сечение $NaF—K_2TaF_7 \cdot KCl$, на котором находится перевальная точка (при 686° и 36,0 мол.% NaF, 32,0 мол.% KCl и 32,0 мол.% K_2TaF_7) делит данную систему на два самостоятельных фазовых треугольника: 1) $NaF—KCl—K_2TaF_7 \cdot KCl$ с тройной эвтектикой при 617° и 23,0 мол.% NaF, 66,0 мол.% KCl и 11,0 мол.% K_2TaF_7, 2) $NaF—K_2TaF_7—K_2TaF_7 \cdot KCl$ с тройной эвтектикой при 652° и 31,5 мол.% NaF, 4,0 мол.% KCl и 64,5 мол.% K_2TaF_7.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

О взаимодействии между KCl, KF, K_2TaF_7 и Ta_2O_5 в электролите

На основании изучения ряда двойных и, частично, тройных взаимных (K, Ta ‖ F, Cl и K, Ta ‖ F, O) систем, следует, что в обычном электролите (например, 17,5% K_2TaF_7, 55% KCl, 27,5% KF и 1– 3% Ta_2O_5 (вес.) для электролитического получения тантала, до электролиза между исходными компонентами протекают следующие химические реакции:

1) До добавления Ta_2O_5 в электролит, имеет место реакция

$$K_2TaF_7 + KCl = K_2TaF_7 \cdot KCl \qquad (6)$$

Вследствие этого в электролите существуют KF, KCl и $K_2TaF_7 \cdot KCl$, и нет свободного K_2TaF_7 и $K_2TaF_7 \cdot KF$.

2) При добавлении Ta_2O_5 в электролит, сразу же до конца идет реакция обмена (3), причем продукт реакции обмена $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$ не растворяется в KCl.

3) Вследствие наличия большого количества KF, как только появляется $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$, идет разложение последнего по реакции (4), и в зависимости от температуры и состава электролита можно ожидать еще реакции (5).

4) В избытке KCl между KCl и продуктом разложения реакции (4) — $K_2TaF_7 \cdot KF$ протекает реакция обмена (1).

Таким образом, в результате химических взаимодействий изменяется форма существования исходного K_2TaF_7 и Ta_2O_5 в расплаве. В обычном электролите (с низким содержанием Ta_2O_5) не существует свободных K_2TaF_7, Ta_2O_5, а также K_2TaOF_5 (или K_3TaOF_6) и $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$. В электролите при температурах электролиза (750—850°) существуют $K_2TaF_7 \cdot KCl$,, $K_3TaO_2F_4$ или $K_2TaO_2F_3$ (наряду с KCl и KF). Этими соединениями и определяется процесс электролиза.

Об электрохимических процессах при электролизе

Проведенное исследование напряжения разложения расплавленных солей, наряду с данными физико-химического ана-

лиза, дает возможность судить об электрохимических процессах в электролите при получении тантала.

1) При нормальных условиях электролиза имеет место:

на катоде: $Ta^{5+} + 5e \rightarrow Ta$

на аноде (инертном), если $t° < 820°$

$$[TaO_2F_4]^{3-} - 4e = O_2 + [TaF_4]^+$$

$$[TaF_4]^+ + 3F^- = [TaF_7]^{2-}.$$

Суммарной реакцией является реакция:

$$5K_3TaO_2F_4 = 4Ta + 13KF + K_2TaF_7 + 5O_2. \qquad (7)$$

При использовании угольного анода, происходит окисление его по реакциям: $C + O_2 = CO_2$ и $2C + O_2 = 2CO$.

Если применяется электролизер с перегородкой, то вследствие разряда Ta^{5+} на катоде, $[TaO_2F_4]^{3-}$ на аноде и переноса K^+ от анодного пространства к катодному, а F^- от катодного к анодному, в катодном пространстве накапливается KF, а в анодном K_2TaF_7 (см. реакцию (7)), последний опять соединяется с KCl по реакции (6).

Как следует из реакции (7) и (6), в результате разложения $5K_3TaO_2F_4$ на электродах получаются 4Ta и $5O_2$, отвечающие расходу $2Ta_2O_5$, а в электролите — $K_2TaF_7 \cdot KCl$ и 13 KF, которые возвращаются обратно в процесс и взаимодействуют с новыми порциями Ta_2O_5, добавляемыми в электролит при наступлении анодного эффекта. Таким образом, при электролизе электрохимически расходуется только Ta_2O_5.

2) Если в электролите концентрация $K_3TaO_2F_4$ ($K_2TaO_2F_3$) значительно увеличивается или содержание $K_2TaF_7 \cdot KCl$ слишком уменьшается и становится ниже определенного предела, то на катоде, наряду с осаждением металлического тантала, возможно и выделение TaO_2 по реакции:

$$K_3TaO_2F_4 + K^+ + e = TaO_2 + 4KF \qquad \text{(см. стр. 14)}$$

При повышенной плотности тока на электродах, также возможно одновременное выделение на катоде тантала и калия, а на аноде — CO, CO_2, Cl_2 даже CF_4.

Указанное явление приводит к ухудшению качества электролитического тантала, понижению выхода по току и к нарушению режима электролиза.

3) Для обеспечения нормального течения электролиза с получением качественного электролитического порошка тантала недопустимо изменение величин $n_1 = \frac{K_2TaF_7}{Ta_2O_5}$, $n_2 = \frac{KF}{KCl}$ и $n_3 = \frac{n_1}{n_2}$ в электролите в широком диапазоне (что имеет место

по литературным данным). Указанные значения должны быть более или менее ограничены. Оптимальные значения этих величин могут быть найдены с помощью изученных нами диаграмм состояния соответствующих систем.

О возможности применения электролита из NaF, KCl, K_2TaF_7, Ta_2O_5 для электролитического получения тантала

Данный электролит характеризуется негигроскопичностью своих компонентов, в частности NaF (с небольшим молекулярным весом), его сравнительно низкой стоимостью и невысокой температурой плавления тройной эвтектики (617°) системы $NaF—KCl—K_2TaF_7$, а также тем, что по отношению к Ta_2O_5, NaF в сущности не отличается от KF. Поэтому, принципиально возможно использование этого электролита для электролитического получения тантала. Оптимальный состав электролита и температуру электролиза можно определить, пользуясь диаграммой состояния системы $NaF—KCl—K_2TaF_7$.

О некоторых комплексных соединениях тантала

Для тантала характерно не только образование комплексных фторотанталатов калия типа $nKF \cdot TaF_5$ (n=1, 2, 3), но и комплексного хлор-фторотанталата калия тройного типа $KCl \cdot 2KF \cdot TaF_5$ (или $K_2TaF_7 \cdot KCl$). Причем, по нашим данным, как в двойных, так и в тройной взаимной (K, Ta || F, Cl) системах, $K_2TaF_7 \cdot KCl$ образуется легче и обладает большей устойчивостью, чем $K_2TaF_7 \cdot KF$. Этот факт, а также течение реакций обмена (1) и (3), различие в кристаллооптических характеристиках и различие дебаеграмм. $K_2TaF_7 \cdot KCl$ и $K_2TaF_7 \cdot KF$, наводит на мысль о том, что структуры обоих соединений различны. Например, если верна формула $K_3[TaF_8]$ (для натриевой соли известна формула $Na_3[TaF_8]$), то для $K_2TaF_7 \cdot KCl$, по-видимому, более вероятна не формула $K_3[TaClF_7]$, а формула $K_3[TaF_7]Cl$.

Из сопоставления систем $K_2TaF_7—MeF$ и $K_2TaF_7—MeCl$ (Me=Na, K) видно, что когда Me=K, соединения в этих системах образуются, однако, если Me=Na, то первая система теряет способность к комплексообразованию, а во второй системе даже происходит обменное разложение, что подтверждает общую закономерность для комплексных соединений: с увеличением ионного радиуса по ряду Li, Na, K, Rb, Cs повышается активность комплексообразования.

Кроме того, для тантала, помимо различных танталатов, характерно и образование различных оксифторотанталатов, в частности, $K_2TaO_2F_3$ и $K_3TaO_2F_4$, последнее соединение в лите-

ратуре не описано. Ta_2O_5, как ангидрид тантала, не только способен к взаимодействию со щелочами с образованием самых устойчивых своих солей — танталатов, в частности метатанталатов ($MeTaO_3$), но и энергично соединяется с фторотанталатами калия (K_2TaF_7, $K_2TaF_7 \cdot KF$ и $K_2TaF_7 \cdot KCl$). Ta_2O_5 также легко разлагается фторидами щелочных металлов с образованием метатанталатов и оксифторотанталатов (см. реакцию (2)). Все это говорит о явном кислом характере Ta_2O_5, с одной стороны, и большой склонности к комплексообразованию при действии иона фтора — с другой.

ВЫВОДЫ

1. Определены температура плавления чистого K_2TaF_7 (775±2°) и температура его полиморфного превращения (741±2°). Установлено, что жидкая фаза K_2TaF_7 при его плавлении относительно устойчива на воздухе, а пары соли легко разлагаются влагой воздуха с образованием более тугоплавких соединений.

2. Построены диаграммы плавкости систем K_2TaF_7—MeF и K_2TaF_7—MeCl (где Me=Na, K). Показано, что когда Me=K, образуются соединения $K_2TaF_7 \cdot KF$ и $K_2TaF_7 \cdot KCl$, плавящиеся конгруэнтно при 776°, в то время, как в случае Me=Na, первая система образует простую эвтектику, а вторая нестабильна из-за обменного разложения между K_2TaF_7 и NaCl.

3. Частично построена диаграмма состояния системы K, Ta ‖ F, Cl включающая, в основном, тройную систему KF—KCl—K_2TaF_7. Установлено, что в системе K, Ta ‖ F, Cl существует плавящееся конгруэнтно тройное соединение $KCl \cdot 2KF \cdot TaF_5$ (или $K_2TaF_7 \cdot KCl$). Определены границы 6 полей первичной кристаллизации и 3 тройные нонвариантные точки в системе KF—KCl—K_2TaF_7.

4. Исследована растворимость и взаимодействие фаз в системе MeF—Ta_2O_5, MeCl—Ta_2O_5, K_2TaF_7—Ta_2O_5, $K_2TaF_7 \cdot KCl$—Ta_2O_5, (где Me=Na, K) и KCl—$Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$. Показано, что Ta_2O_5 и $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$ в хлористых солях очень мало растворимы, но Ta_2O_5 хорошо растворяется во фторотанталатах с образованием соединения $Ta_2O_5 \cdot 2K_2TaF_7$, и разлагается фторидами щелочных металлов с выделением $MeTaO_3$.

5. Построена диаграмма плавкости части системы K, Ta‖F, O. В исследованной области, включающей 5 полей первичного выделения и 2 нонвариантные точки, по ходу изотерм поверхности ликвидуса установлено существование соединений $K_2TaO_2F_3$ и $K_3TaO_2F_4$, последнее, не описанное в литературе, плавится инконгруэнтно при 820°.

6. На основании проведенных исследований выяснено химическое взаимодействие между четырьмя компонентами KCl, KF, K_2TaF_7 и Ta_2O_5 и установлена конечная форма существования исходного K_2TaF_7 и Ta_2O_5 в обычном электролите, применяемом для электролитического получения тантала.

7. Определены напряжения разложения как для индивидуальных солей KCl, KF, NaF, так и в системах KCl—K_2TaF_7, KF—K_2TaF_7, KF—Ta_2O_5, K_2TaF_7—Ta_2O_5 и KF—K_2TaF_7—Ta_2O_5 в зависимости от температуры и материала анода (Pt, графит). Экспериментально полученные данные сопоставлены с литературными и вычисленными термодинамически. В некоторых случаях, дано предварительное объяснение причины их совпадения или расхождения.

8. На основании результатов, полученных методами физико-химического анализа и электрохимических исследований, критически обсуждены некоторые теоретические взгляды на механизм электролиза при получени тантала, и предложена схема возможного механизма процессов при электролизе.

9. Построена диаграмма состояния тройной системы NaF—KCl—K_2TaF_7. Определены границы 5 полей первичной кристаллизации и две тройные эвтектики в данной системе. Показано, что замена KF на NaF в электролите для получения тантала принципиально возможна.

10. Даны рекомендации как по уточнению оптимальных промышленных составов электролита, состоящего из K_2TaF_7, Ta_2O_5, KCl и KF, так и по применению электролита из K_2TaF_7, Ta_2O_5, KCl и NaF с возможными оптимальными составами, что может служить основой для дальнейшего улучшения условий электролитического получения тантала.

БИБЛИОТЕКА
Отделения Химических
наук АН СССР

Т-04037 Зак. 842 Тир. 160

Типография Заготиздата, Москва, Шелепиха, 4-я ул., д. 1а