

М. Г. Манвелян, А. Г. Еганян

Исследование электроосаждения металлического галлия из алюминатных растворов

С о о б щ е н и е I

Вопрос получения металлического галлия непосредственно электролизом из алюминатных растворов, наряду с получением его из чистых хлоридных и галлатных растворов, интересует многих авторов.

Однако в литературе в недостаточной степени освещаются вопросы напряжения разложения и потенциалов выделения в зависимости от плотности тока, концентрации растворов, температуры и материала катода. В качестве катода в основном применяется ртуть.

Сатман и Нахтриб [1] выделяли металлический галлий из раствора галлата 0,01 м. Ga в 2,5 н. NaOH при плотности тока $D_k = 0,03 \text{ A/cm}^2$ и напряжении 4—6 вольт на вольфрамовом катоде. В качестве анода использовалась платина. По данным авторов, получаются массивные поликристаллические осадки также из растворов 0,05 н. HCl и 0,003 м. Ga на платиновом катоде при плотности тока от 0,013 A/cm² до 0,033 A/cm². Однако исследователей не интересовала природа покрытий, они использовали электроосажденный галлий с целью измерения потенциалов и при этом нашли, что стандартный электродный потенциал галлиум-ион-галлия в водном растворе при 25°C равен $0,550 \pm 0,005$ в.

Фрари [2] получал галлий 97% чистоты электролизом из щелочного раствора галлия, получаемого из смеси растворов алюмината и галлата щелочного металла на катоде из нержавеющей стали.

Получение галлия [3] при производстве глинозема по методу Байера основано на том, что окись галлия имеет более кислые свойства, чем окись алюминия. При фракционной карбонизации алюминатных щелоков содержание окиси галлия в окиси алюминия доходит до 3%. Затем осаждают смесь обеих гидроокисей и переводят их в хлориды. Разделение обоих хлоридов производится этиловым эфиром, в котором хлорид алюминия нерастворим. Металлический галлий получают электролизом чистого хлорида галлия.

Вальдо [4] предлагает раствор, направляемый на электролиз, с отношением растворимого алюминия к растворимому галлию не ниже 25:1 и не выше 100:1.

Гольдшмидт [5] считает возможным получать металлический галлий электролизом из смеси водных растворов алюмината и галлата натрия. В качестве катода используется ртуть как коллектор для получения металлического галлия.

Наконец, Бретек [6] извлекает галлий электролизом из алюминатных растворов, получаемых при производстве глинозема по способу Байера. Растворы берутся до или после декомпозиции по Байеру. Катод—ртуть; анод—никель. Температура 40—50°, $D_k = 0,45 \text{ A/cm}^2$ или выше, лишь бы потенциал катода не превышал 1,9 вольта. Кроме галлия выделяются ванадий и кремний.

Папп, Хейя, Овер [7] осаждают галлий из смеси алюмината и галлата натрия, растворенного в 10—14% растворе едкого натра, при плотности тока 0,8 A/cm². При исходном отношении Al:Ga выше 100 электролиз практически не идет. Нижшим пределом концентрации галлия при электролизе является 10 мг/л.

Настоящее исследование посвящается изучению электроосаждения галлия из щелочных алюминатных растворов, а также из растворов без алюминия с целью получения необходимых данных для изучения электроосаждения галлия из алюминатных растворов, полученных из нефелиновых снейнтов при их комплексной переработке.

Экспериментальная часть

Раствор GaCl_3 концентрации 0,003 м. Ga и 0,08 н. по HCl готовился растворением металлического галлия чистотой 99,99% по галлию в дважды перегнанной соляной кислоте, в колбе с обратным холодильником при нагревании [1].

Раствор $\text{NaGa}(\text{OH})_4$ 0,01 м. по Ga и 2,5—2,6 н. по NaOH готовился аналогично. Солянокислый раствор осаждался аммиаком. Полученный гидрат окиси галлия промывался горячей водой до исчезновения хлорид-иона, затем растворялся в 2,5 н. NaOH , не содержащем CO_2 . Содержание Ga в растворах проверялось комплексометрическим методом [8]. При приготовлении щелочного раствора галлата с содержанием Al мы придерживались указаний авторов [4, 9], что лучше всего выделить галлий из растворов с отношением Al:Ga большим, чем 25:1, и меньшим, чем 100:1, и что в интервале концентраций от 1 до 5 н. по NaOH и отношении $\text{Al}:\text{NaOH} = 1:3$ получают стойкие истинные растворы.

Для исследования служила установка (рис. 1), состоящая из двух частей: левая относится к цепи для проведения электролиза, правая—к компенсационной установке.

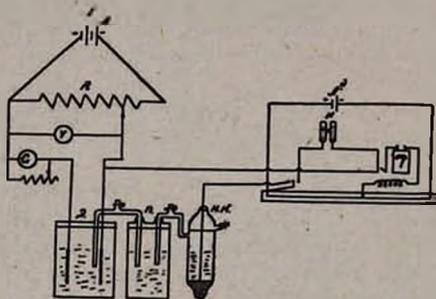


Рис. 1. Установка для проведения электролиза.

Измерение катодного потенциала производилось компенсационным методом при помощи потенциометра Рапса. Момент компенсации отмечался по нуль-гальванометру чувствительностью $5 \cdot 10^{-6}$ А. Поляризуемое напряжение накладывалось при помощи движкового реостата. Измерение силы тока производилось по миллиамперметру марки М-45.

Электролитической ячейкой служил химический стакан емкостью 100 мл, а электродом сравнения—насыщенный каломельный электрод. Electroды предварительно обрабатывались шлифовкой наждачной бумагой, обезжиривались в растворе NaOH , травились в растворе HCl .

Выход по току определяли по весу осажденного галлия на электроде и по разности концентраций начального и конечного электролита.

Значение напряжения разложения получено нами экстраполяцией кривых $J-V$ до тех пор, пока проведенная прямая не пересечет ось потенциала, при силе тока, равной нулю.

Таблица 1

Результаты измерения напряжения разложения и потенциалов выделения металлического галлия
в зависимости от материала катода

Наименование раствора	и			н			О т н о ш е н и е			Материал катода	Напряжение разложения		Разность потенциала наблюдается.	Разность потенциала, найд. по кривой	Соотв. сила тока в амперах	Пл. электр. в см ²	Д _к = А/см ²
	по Ga	по HCl	по NaOH	Ga(OH) ₃ NaOH	Al NaOH	Al Ga	№ вольт	t°С									
GaCl ₃	0,003	0,08	—	—	—	—	платина гладкая	1,80 н	13	0,84	—	0,049	0,756	0,065			
HCl	—	—	—	—	—	—		2,30									
GaCl ₃	0,003	0,08	—	—	—	—	вольфрам	2,21	29	0,75	—	0,0023	0,63	0,036			
HCl	—	—	—	—	—	—		2,3 н									
GaCl ₃	0,01	—	—	—	—	—	.	2,16	.	—	—	—	—	—			
NaGa(OH) ₄	—	—	2,5	0,004	—	—		2,37 н									
NaOH	—	—	2,5	—	—	—	.	2,46	23	—	0,699	0,064	0,756	0,0085			
NaGa(OH) ₄	—	—	2,6	0,01	—	—		2,65									
NaOH	—	—	2,6	—	—	—	платина	2,58	17	—	0,706	0,010	0,756	0,013			
NaGa(OH) ₄	—	—	2,6	—	—	—		2,05									
NaOH	—	—	2,6	—	—	—	.	2,10 н	21	—	0,860	0,009	0,50	0,018			
NaGa(OH) ₄	—	—	2,6	0,013	—	—		2,50									
NaOH	—	—	2,6	—	—	—	.	2,46	.	—	—	—	—	—			
Al—Ga	—	—	2,6	—	1,3	42:1		2,05 н									
NaOH	—	—	2,6	—	—	—	.	2,50	25—26	—	0,889	0,013	0,56	0,023			
Al—NaOH	—	—	2,6	—	1,3	—		2,46									
NaGa(OH) ₄	—	—	2,6	—	—	—	.	2,34	.	—	—	—	—	—			
NaGa(OH) ₄	—	—	2,6	—	—	—		2,10 н									
								2,50				0,889	0,012	0,30	0,040		

Результаты измерения

На рисунках 2—7 нами приведены кривые зависимости силы тока от напряжения ($J-V$) для растворов GaCl_3 , 0,003 м. по Ga и 0,08 н. по HCl , $\text{NaGa}(\text{OH})_4$, 0,01 м. по Ga и 2,5 н. по NaOH , для раствора Al—Ga с отношением $\text{Al}:\text{Ga} = 42:1$ и $\text{Al}:\text{NaOH} = 1:3$.

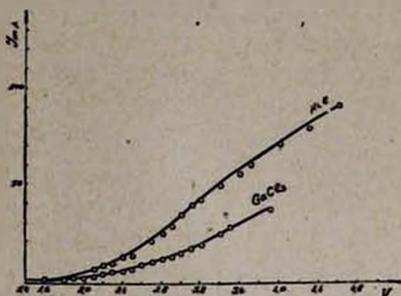


Рис. 2. Кривые $J-V$ для растворов GaCl_3 , 0,003 м. по Ga и 0,08 н. HCl . Катод—вольфрам, анод—платина.

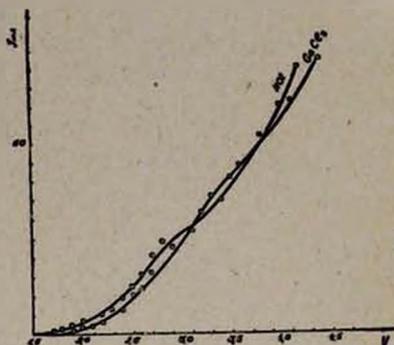


Рис. 3. Кривые $J-V$ для растворов GaCl_3 , 0,003 м. по Ga и 0,08 н. HCl . Катод и анод—платина.

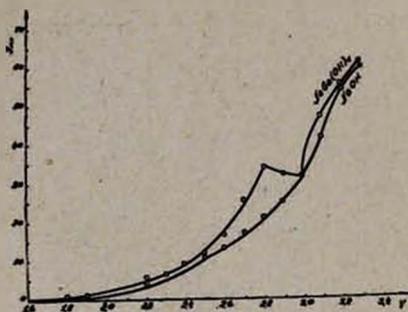


Рис. 4. Кривые $J-V$ для растворов $\text{NaGa}(\text{OH})_4$ и 2,5 н. NaOH . Катод—вольфрам, анод—платина.

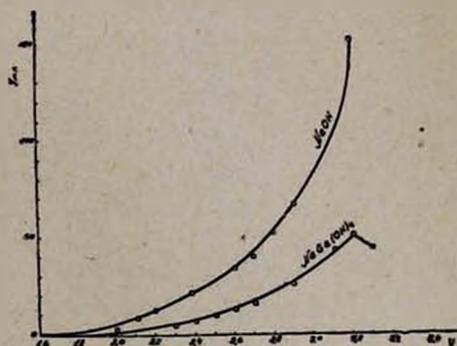


Рис. 5. Кривые $J-V$ для растворов $\text{NaGa}(\text{OH})_4$ и 2,5 н. NaOH . Катод и анод—платина.

для чистых растворов 0,08 н. HCl и 2,5 н. NaOH , а также для раствора Al— NaOH с отношением $\text{Al}:\text{NaOH} = 1:3$, на различных электродах (платине, вольфраме, железе Армко).

В таблице 1 приведены значения результатов измерения напряжения разложения, потенциалов выделения и плотностей тока.

Обсуждение результатов

Из таблицы 1 видно, что напряжение разложения для раствора GaCl_3 , 0,003 м. по Ga и 0,08 н. HCl на гладкой платине—1,8 и 2,3 вольта, а для чистого раствора 0,08 н. HCl 2,21 вольта.

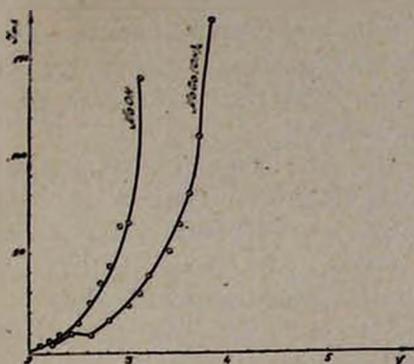


Рис. 6. Кривые $J-V$ для растворов $\text{NaGa}(\text{OH})_4$ и 2,5 н. NaOH . Катод—железо Армко, анод—платина.

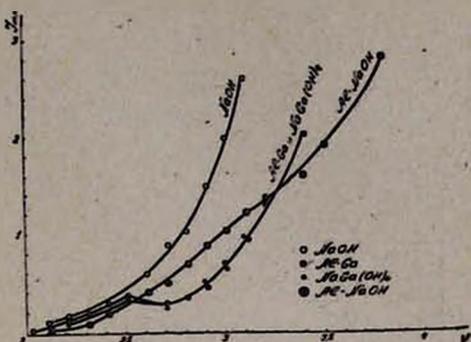


Рис. 7. Кривые $J-V$ для растворов Al-Ga . Катод—железо, анод—платина.

Напряжение разложения для раствора GaCl_3 0,003 м. Ga и 0,08 н. по HCl на вольфраме 2,23 и 2,4 в., а в растворе 0,08 н. HCl принимает значение 2,16 в. (рис. 2, 3).

Продуктами электролиза могут быть O_2 , Cl_2 , H_2 , Ga , а также кислородные кислоты хлора.

Напряжение разложения для раствора галлата 0,01 м. по Ga и 2,5—2,6 н. по NaOH на вольфрамовом катоде 2,37 и 2,47 вольта, а соответствующее значение для чистого раствора 2,5 н. NaOH доходит до 2,65 в.

Напряжение разложения для раствора галлата 0,01 м. по Ga и 2,5—2,6 н. по NaOH на гладкой платине — 2,58 в., а для чистого раствора 2,6 н. NaOH 2,05 в. (рис. 4, 5).

Напряжение разложения для раствора 0,01 м. по Ga и 2,6 н. по NaOH на железном катоде 2,10 и 2,50 в., а соответствующее значение для чистого раствора 2,6 н. NaOH 2,46 в. (рис. 6).

Напряжение разложения для раствора Al-Ga с отношениями $\text{Al}:\text{Ga} = 42$ и $\text{Al}:\text{NaOH} = 1:3$ на катоде из железа Армко 2,05 и 2,50 в. аналогично чистому раствору галлата натрия той же концентрации (рис. 7). Продуктами электролиза могут быть O_2 , O_3 , H_2 , Ga .

Значения напряжения разложения, полученные нами на основании экспериментальных данных экстраполированием кривых $J-V$, кажутся нам относительно высокими и недостаточно надежными.

Крмояном [10] в свое время было показано, что данные Леблана о напряжении разложения в случае растворов соляной кислоты ненадежны и что напряжение разложения может иметь реальный смысл только при определенной плотности тока, а следовательно, нельзя преуменьшать важности определения плотности тока при определении потенциала разложения.

Реальная величина потенциала разряда определяется нами методом поляризационных кривых для каждого электрода в отдельности.

На рисунках 8—13 представлены поляризационные кривые для тех же растворов при тех же условиях электролиза, откуда вычислены потенциалы выделения металлического галлия и плотности тока A/cm^2 на вольфраме, платине и железе Армко.

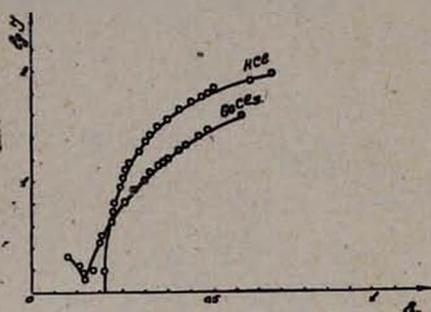


Рис. 8. Поляризационные кривые $IgJ-E_x$ для раствора $GaCl_3$, 0,003 м. по Ga и 0,08 н. HCl .

Катод—вольфрам, анод—платина.

на вольфрамовом катоде при потенциале 0,75 в. и плотности тока $0,036 A/cm^2$, а на платиновом катоде при потенциале 0,84 в. и плотности тока $0,065 A/cm^2$.

На поляризационной кривой катода $IgJ-E_x$ (рис. 10, 11, 12) при электролизе раствора галлата 0,01 м. по Ga и 2,5 н. по $NaOH$ наблюдается резкое изменение потенциалов в зависимости от логарифма силы тока при выделении галлия как на катоде из вольфрама, платины, так и из железа Армко.

При повышении потенциала на величину, соответствующую некоторому отрезку на абсциссе, сила тока оказывается постоянной (предельный ток). При дальнейшем повышении потенциала сила тока вновь возрастает. Соответствующая ей плотность тока—та, при которой выделяется галлий.

Металлический галлий выделяется при потенциале 0,699 в. и плотности тока $0,085 A/cm^2$ на вольфраме, на платине при потенциале 0,699 в. и плотности тока $0,013 A/cm^2$, а на железе Армко при потенциале 0,860 в. и плотности тока $0,018 A/cm^2$.

Наблюдается, что для установления потенциала выделения металлического галлия из растворов галлатов на вольфраме и платине требуется длительное время, как и в случае растворов $GaCl_3$, что, конечно, сказывается на выходе по току.

Из хода кривых поляризации катода $IgJ-E_x$ (рис. 8, 9) при электролизе раствора 0,003 м. по Ga и 0,08 н. по HCl на катодах из платины и вольфрама наблюдается относительно плавное изменение разности потенциалов в зависимости от силы тока на катоде. В данном случае потенциал выделения мы определяем визуально, по появлению на электродах продуктов электролиза. Металлический галлий из раствора $GaCl_3$, 0,003 м. по Ga и 0,08 н. по HCl выделяется

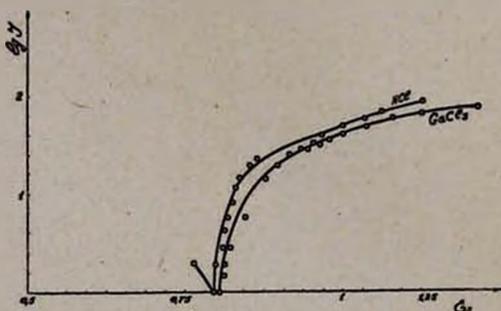


Рис. 9. Поляризационные кривые $IgJ-E_x$ для раствора $GaCl_3$, 0,003 м. по Ga и 0,08 н. HCl .

Катод и анод—платина.

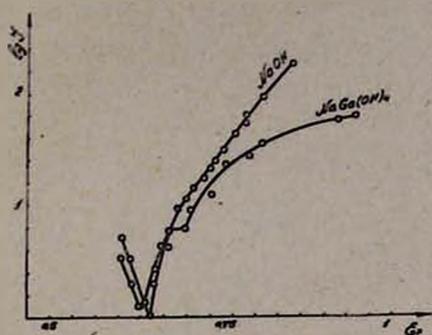


Рис. 10. Поляризационные кривые $lgJ-E_x$ для растворов $NaGa(OH)_4$ и 2,5 н. $NaOH$. Катод—вольфрам, анод—платина.

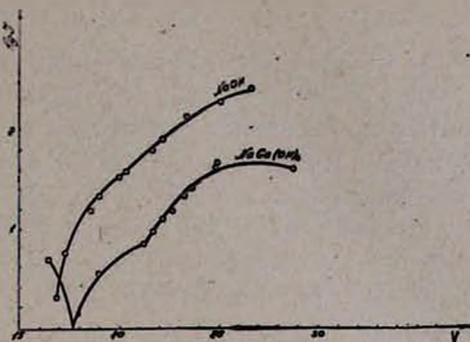


Рис. 11. Поляризационные кривые $lgJ-E_x$ для растворов $NaGa(OH)_4$ и 2,5 н. $NaOH$. Катод и анод—платина.

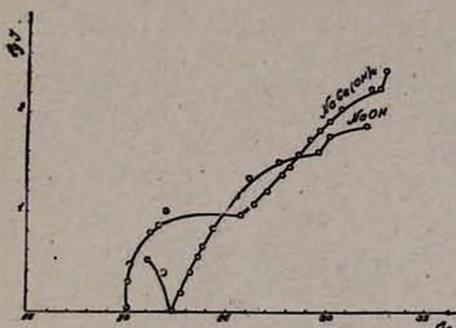


Рис. 12. Поляризационные кривые $lgJ-E_x$ для растворов $NaGa(OH)_4$ и 2,6 н. $NaOH$. Катод—железо, анод—платина.

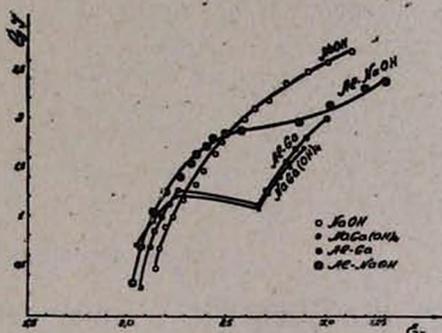


Рис. 13. Поляризационные кривые $lgJ-E_x$ для растворов $Al-Ga$. Катод—железо, анод—платина.

Наибольший выход по току получается на железном катоде Армко из растворов галлатов при температуре 75—80°C. Замечается понижение выхода по току с понижением плотности тока и температуры.

На поляризационной кривой $lgJ-E_x$ для щелочных алюминатных растворов (рис. 13) с содержанием Ga до 0,705 г/л, с отношением $Al:Ga = 42:1$ и $Al:NaOH = 1:3$ на железном катоде Армко резкому излому соответствует разность потенциалов 0,889 в. и плотность тока 0,023 А/см², при которых выделяется галлий, равные потенциалу выделения галлия из чистого раствора галлата той же концентрации щелочи при одинаковых условиях электролиза. Присутствие алюминия не сказывается на осаждении галлия. Наблюдается понижение выхода по току от 3,24 до 1,6% с повышением отношения $Al:Ga$ от 35:1 до 50:1.

В ы в о д ы

1. Изучено электроосаждение галлия из растворов GaCl_3 0,003 м. по Ga и 0,08 н. по HCl, $\text{NaGa}(\text{OH})_4$ 0,01 м. по Ga и 2,5—2,6 н. по NaOH и из щелочных алюминатных растворов с содержанием Ga при различных отношениях Al:Ga на вольфраме, платине и железе Армко при температурах 13—29° и 75—80°.

2. Определены напряжения разложения тех же растворов, и установлено, что напряжение разложения раствора Al:Ga соответствует напряжению разложения раствора галлата при тех же условиях электролиза на железном катоде Армко.

3. Определены потенциалы выделения и плотности тока в $\text{A}/\text{см}^2$ металлического галлия из кислых, галлатных, а также из растворов Al—Ga на различных электродах. Установлено, что металлический галлий выделяется из раствора Al:Ga с содержанием Ga до 0,705 г/л. с отношением Al:Ga = 42:1 и Al:NaOH = 1:3 при потенциале 0,889 в. и плотности тока 0,023 $\text{A}/\text{см}^2$, равных потенциалу выделения галлия из чистого раствора галлата при одинаковых условиях электролиза на железном катоде Армко.

4. Установлено, что при электролизе растворов Al—Ga выход по току уменьшается с увеличением отношения Al:Ga от 35:1 до 50:1

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 8 IV 1960

Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Գ. Եղանյան

ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐԻՑ ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ԳԱԼԻՈՒՄԻ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻԿ ՆԱՏԵՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ ա ղ ո ղ ու մ 1

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա հետազոտությունը նվիրված է հիմնալին ալյումինատային լուծույթներից, ինչպես նաև ալյումինիում չպարունակող լուծույթներից Ga-ի էլեկտրոլիտիկ նստեցմանը, նպատակ ունենալով ստանալ նեֆելինային սի-նիտների կոմպլեքսային վերամշակման ժամանակ ստացվող ալյումինատային լուծույթներից Ga-ի էլեկտրոլիտիկ նստեցման ուսումնասիրության համար անհրաժեշտ տվյալներ:

Գրականության մեջ բավարար չեն լուսարանված քայքայման լարվածությունները և անջատման պոտենցիալները՝ կախված հոսանքի խտությունից, լուծույթի կոնցենտրացիայից, ջերմաստիճանից և կաթոդի նյութից: Որպես կաթոդ հիմնականում կիրառվել է սնդիկը:

Քայքայման լարվածության արժեքները մենք ստացել ենք J—V կորերի արտարկումով, մինչև տարված ուղին հատի պոտենցիալի առանցքը, որի ժամանակ հոսանքի ուժը՝ $J=0$ -ի հետևյալ լուծույթների համար՝ GaCl_3 —0,003 մոլային ըստ Ga-ի և 0,08 ն. ըստ HCl-ի, $\text{NaGa}(\text{OH})_4$ —0,01 մոլային ըստ Ga-ի և 2,5 ն. ըստ NaOH-ի գալիում-ալյումինատային

լուծույթների համար $Al:Ga = 42:1$ և $Al:NaOH = 1:3$ հարաբերություններով, 0,08 ն. HCl-ի, 2,5 ն. NaOH և $Al:NaOH = 1:3$ մաքուր լուծույթների համար, տարբեր էլեկտրոդների վրա (պլատին, ուֆրամ և «Արմկո» երկաթ) 13—29° և 75—80°Ց ջերմաստիճաններում (աղյուսակ 1):

Հետազոտությունը կատարվել է մի սխեմայով (նկ. 1), որը բաղկացած է երկու շղթաներից՝ էլեկտրոլիզ կատարելու և կոմպենսացիոն մեթոդով (Ռապսի պոտենցիոմետրի միջոցով) կաթոդի պոտենցիալը չափելու համար: Որպես համեմատական էլեկտրոդ ծառայել է հագեցած կալոմելալին էլեկտրոդը, էլեկտրոդները (պլատին, ուֆրամ, «Արմկո» երկաթ) նախօրոք հղկվել են, լուղազրկվել և դաղվել:

Ելքն ըստ հոսանքի որոշվել է ինչպես նստած մետաղի կշռով, նույնպես և էլեկտրոլիտի սկզբնական և վերջնական կոնցենտրացիաների տարբերություններով:

Պեսք է նշել, որ $Al:Ga = 42:1$ և $Al:NaOH = 1:3$ հարաբերությամբ լուծույթի համար քալքայման լարվածությունը «Արմկո» երկաթե կաթոդի վրա 2,05 և 2,5 v է, որը համապատասխանում է նույն կոնցենտրացիայի մաքուր նատրիումի գալատալին լուծույթի քալքայման լարվածությանը: էլեկտրոլիզի պրոդուկտներ կարող են լինել O_2 , O_3 , H_2 և Ga

Որովհետև քալքայման լարվածության տվյալները (աղյուսակ 1), որոնք ստացվել են J—V կորերի արտարկումով, մեզ թվում են համեմատաբար բարձր և ոչ այնքան վստահելի, այդ պատճառով քալքայման լարվածության որոշման համար դիմել ենք ավելի ուշալ մեթոդի՝ որոշակի հոսանքի խտության դեպքում քվեռացման կորերի մեթոդին, լուրաքանչյուր էլեկտրոդի համար առանձին—առանձին:

Այսպիսով որոշվել է մետաղական գալիումի անջատման պոտենցիալը և հոսանքի խտությունը A/cm^2 թթվալին, գալատալին, ինչպես և ալյումինատալին լուծույթներից, տարբեր էլեկտրոդների վրա (պլատին, ուֆրամ, «Արմկո» երկաթ) միևնույն պայմաններում և հաստատվել է, որ մետաղական Ga-ը $Al:Ga = 42:1$ և $Al:NaOH = 1:3$ լուծույթից անջատվում է 0,889v պոտենցիալի և 0,023 A/cm^2 հոսանքի խտության դեպքում, որը համապատասխանում է մաքուր գալատալին լուծույթներից էլեկտրոլիզի միևնույն պայմաններում «Արմկո» երկաթե կաթոդի վրա Ga-ի անջատման պոտենցիալին և հաստատվել է, որ ելքը ըստ հոսանքի նվազում է $Al:Ga$ հարաբերությունը 35:1-ից մինչև 50:1 մեծանալիս:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. M. Sattman, N. N. Nachtrieb, J. Electrochem. Soc. 100, 127 (1953).
2. Англ. пат. 674,036; Пат. США 2,582,376. 15/1 1952 (cl. 204—105); Official Gazette U. S. Patent Office, v. 654, 15/1, 3, p. 757 (1952).
3. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie 3 (1956), b. 7, s. 754.
4. Англ. пат. 674,036; 674,039; 674,104. 18/IV 1952 [C. A. 46, 8550a (1952)]; Пат. США 2,582,377; 2,582,378. 15/1 1952 (cl. 209—105); Official Gazette U. S. Patent Office, v. 654, 3, p. 757 (1952).
5. V. M. Goldschmidt, Geochemistry. Oxford University Press, London, 1954, 330.
6. P. La Breteque, These Université d'Alx Marseille Lausanne, Impr. Vandoise 1955, 151; P. La Breteque, De Journal of Metals 11, 1528 (1956); P. La Breteque C. r. 243, 258 (1956).

7. E. Papp, A. Hejja, J. Oveges, Acta Technica Acad. Sci. Hungar. 14, b. 1—2 (1956).
8. Черкашин, Зав. лаб. 3, 276 (1955).
9. М. Г. Манвелян, Т. В. Крмоян, Л. Г. Шагинян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 305 (1957).
10. Т. В. Крмоян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 7, 3 (1954).