

**РЕЗЮМЕ.** Показано, що полімерний матеріал, який містить іммобілізований краун-ефір DB18C6, здатний зв'язувати Pt (II) з хлоридних водних розчинів. Процес протікає шляхом утворення комплексних іонних пар і трійників катіону іммобілізованого  $[K(DB18C6)]^+$  з платиновмісним аніоном  $[PtCl_4]^{2-}$ . Проведено порівняння взаємодії розчинів  $K_2PtCl_4$  і  $K_2PdCl_4$  з полімернозв'язаним DB18C6. На відміну від Pd (II), Pt (II) не утворює поліядерних місткових структур. Отримані значення констант сорбції Pd (II) і Pt (II), які свідчать про більш міцне зв'язування платиновмісних аніонів у порівнянні з паладійвмісними.

**SUMMARY.** It has been shown that polymeric material containing immobilized crownether DB18C6 can bind Pt (II) from chloride aqueous solutions forming the complex ion pairs and trizds of  $[K(DB18C6)]^+$  cation with platinum containing anion  $[PtCl_4]^{2-}$ . The interaction of  $K_2PtCl_4$  and  $K_2PdCl_4$  solutions with polymer bound DB18C6 has been compared. Unlike Pd (II), Pt (II) does not form polynuclear bridge structures. The obtained constants of Pd (II) and Pt (II) sorbtion with polymer bound DB18C6 are indicative of more strong bond of platinum containing anions in comparison with those palladium containing.

1. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. -М.: Мир, 1986.
2. Таланова Г. Г., Яцимирский К. Б., Зицманис А. Х. // Докл. АН СССР. -1991. -319, № 5. -С. 1145—1148.
3. Таланова Г. Г., Козачкова А. Н., Яцимирский К. Б. и др. // Координац. химия. -1996. -22, № 4. -С. 273—278.
4. Smith K. M., Martell A. F. Critical Stability Constants. Vol. 5. -N.Y.: Plenum Press, 1982. -P. 419.
5. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. -М.: Мир, 1971. -С. 362.
6. Standard potentials in aqueous solution. / Ed. A. I. Bard, R. Parsons, Y. Jordan. -N. Y., Basel: Marcel Dekker, 1985. -P. 834.
7. Ас. 1288186 СССР // А. Х. Зицманис, М. К. Клявиниш, А. С. Роска и др. -Открытия. Изобрет. -1987, № 5. -С. 86.
8. Билмиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. -М.: Мир, 1969. -Ч. 2. - С. 242.
9. Гинзбург С. И., Гладышевская К. А., Езерская Н. А. и др. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. -М.: Наука, 1965. -С. 163.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского  
НАН Украины, Киев

Поступила 20.06.97

УДК 541.135 + 546.56

И. А. Шека, Л. Ф. Козин, А. А. Никитин, Ю. В. Неделькин

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАФИНИРОВАНИЯ ТАЛЛИЯ ДО ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ С ТВЕРДЫМИ И ЖИДКИМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Исследованы условия электролитического рафинирования таллия до высокой чистоты с твердыми и жидкими амальгамными электродами в электролитах, обеспечивающих глубокое удаление примесей. Изучено электрохимическое поведение таллия и сопутствующих примесей в хлорноокислом, аммонийно-фторидном и аммонийно-кремнефторидном растворах на твердых таллиевых электродах и в фосфорноокислом, аммонийно-азотноокислом и аммонийно-хлорноокислом электролитах на жидких амальгамных электродах. Обсуждены результаты глубокой очистки таллия. Особое внимание уделено одностадийным и многостадийным электрохимическим процессам рафинирования, позволяющим получать в промышленных условиях высокочистый таллий, содержащий 99.9999—99.999994 % (мас.) основного вещества.

Научно-технический прогресс многих отраслей науки, техники и промышленности тесно связан с достижениями в разработке технологий получения сверхчистых металлов и металлоидов, которые используют для синтеза материалов и сплавов с заданными свойствами, применяемых в полупроводниковых квантовых генераторах, электронной технике, атомной энергетике, магнитометрах, низкотемпературных термоэлементах, фотоэлектросопротивлениях, счетно-решающих устройствах, электронно-вычислительных машинах новых поколений и др. К стеклообразным полупровод-

© И. А. Шека, Л. Ф. Козин, А. А. Никитин, Ю. В. Неделькин, 1997

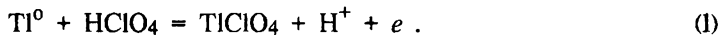
никовым материалам, используемым в приборостроении, относятся соединения таллия с мышьяком, германием и халькогенидами ( $Tl_3AsS_3$ ,  $TlAsS_2$ ,  $Tl_3AsSe_3$ ,  $TlAsTe_2$ ,  $Tl_4GeSe_4$ ,  $Tl_2GeSe_3$ ,  $Tl_2Ge_2Se_5$ ,  $TlBSe_2$ ,  $Tl_4B_2Se_5$  и др.) [1, 2]. В оптических устройствах широко используются монокристаллы твердых растворов высокочистых галогенидов таллия КРС-5 ( $TlBr-TlI$ ), КРС-6 ( $TlCl-TlBr$ ) [3, 4]. На получение монокристаллов КРС расходуется около 70 % мирового производства таллия (12—14 т). Открытие высокотемпературной сверхпроводящей керамики на основе таллия:  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10-x}$  (с температурой перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c = 125$  К,  $TlBa_2CaCu_2O_{7-x}$ ,  $T_c = 103$  К,  $Tl_{1.86}BaCaCu_3O_{7.8-x}$ ,  $T_c = 120$  К (с нулевым сопротивлением при 100 К) привело к разработке технологий рафинирования таллия и других металлов до сверхвысокой чистоты.

При извлечении таллия из промпродуктов металлургических производств сочетают гидрометаллургические способы обогащения с получением концентратов и на конечной стадии — чернового таллия, который подвергают электрохимическому рафинированию до высокой чистоты. Технологические процессы рафинирования таллия до высокой чистоты разработаны недостаточно. Целью данной работы является разработка электрохимических методов рафинирования таллия до высокой чистоты с твердыми и жидкими электродами.

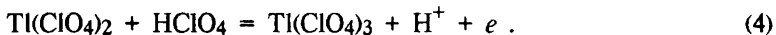
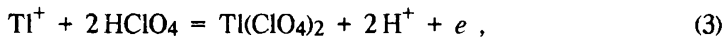
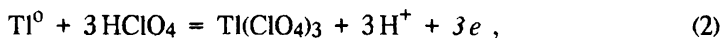
**Твердые электроды.** Рафинирование таллия до высокой чистоты с твердыми электродами проводили по методологии, описанной в работе [5]. В электрохимическом ряду напряжений таллий находится рядом с Sn, Pb, Ni, Co—Tl—In, Cd, Fe [6]. Поэтому отделение этих примесей от таллия затруднительно. Таллий образует одно- и трехвалентные ионы с потенциалами полуреакций:  $E_{Tl^+/Tl}^0 = -0.336$  В,  $E_{Tl^{3+}/Tl}^0 = +1.280$  В [6]. Потенциал полуреакций таллия (I) слабо зависит от природы электролита, поскольку ионы таллия (I) не проявляют заметной тенденции к комплексообразованию. В связи с этим электрохимические потенциалы ионов таллия практически не изменяются в растворах многих (индифферентных) электролитов. Потенциалы же сопутствующих примесей сильно зависят от природы лигандов. Изменяя состав электролита можно а priori задавать разделительную способность электрохимической системы  $Tl/Tl^+(Me_iMe_j)$  — электролит [7] (где  $Me_iMe_j$  — сопутствующие таллию примеси).

Перхлораты, сульфаты, нитраты, фториды и формиат таллия хорошо растворимы в воде и используются в практике рафинирования таллия до высокой чистоты [8—10]. Фторид таллия обладает наибольшей растворимостью в воде (245 и 285 г на 100 г воды при 298 и 323 К соответственно [11]). Хорошо растворим в воде и гексафторосиликат таллия ( $Tl_2SiF_6 \cdot H_2O$ ) [11]. При электролизе растворов таллия (I) с нерастворимыми анодами на электроде (графит, стеклографит, платина, родий, иридий) протекает анодная реакция окисления ионов  $Tl^+$  до ионов  $Tl^{3+}$ . При электролизе перхлоратных растворов с твердыми таллиевыми анодами, как показали наши исследования, валентность образующихся ионов таллия зависит от плотности анодного тока: при низких плотностях образуются ионы  $Tl^+$ , а при высоких —  $Tl^{3+}$ . На рис. 1 приведены поляризационные кривые разряда и ионизации таллия в хлорнокислом (катодная кривая 1, анодная кривая 1'), аммонийно-фторидном (кривые 2, 2') и аммонийно-кремнефторидном электролитах (кривые 3, 3') на металлическом твердом таллиевом электроде. Как видно, наступление предельного тока на катодных  $i, E$ -кривых наблюдается во всех электролитах. Наступление предельного анодного тока зависит от природы электролита. В аммонийно-фторидном и аммонийно-кремнефторидном электролитах предельный анодный ток не проявляется. В перхлоратном электролите при потенциале анода  $E_{равн} = -0.267$  В (отн. н. в. э.) наступает анодный предельный ток. На анодной поляризационной

кривой можно выделить три участка. На участке А—В при анодной поляризации протекает реакция образования одновалентных ионов таллия



На участке CD могут протекать параллельно как реакция (1), так и реакции окисления таллия до трехвалентного состояния:

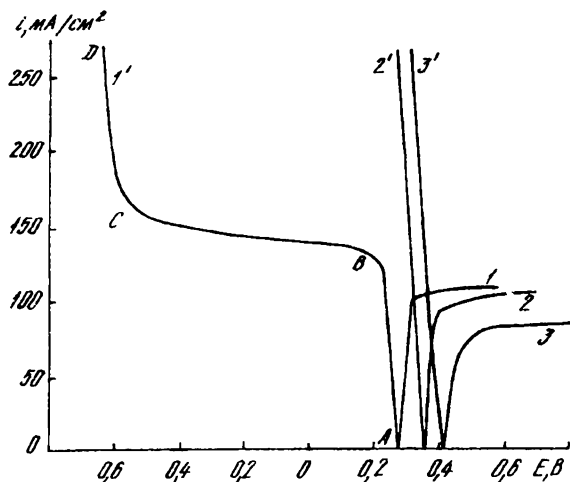


Образующийся по реакции (3) диперхлорат таллия может вступать в реакцию диспропорционирования (ДПП)

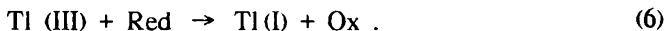


протекающую с высокой скоростью. Константа скорости реакции ДПП ионов  $\text{Tl}^{2+}$  в 1 М растворе  $\text{HClO}_4$  равна  $6.0 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  [12]. Кинетика и механизм электроокисления ионов  $\text{Tl}$  (I) и электровосстановления ионов  $\text{Tl}$  (III) с сопутствующими реакциями диспропорционирования интермедиата  $\text{Tl}^{2+}$  рассмотрены в работе [12].

Рис. 1. Разряд и ионизация таллия на твердом таллиевом электроде в перхлоратном, аммонийно-фторидном и аммонийно-кремнефторидном электролитах (М) при 298 К: 1, 1' — 0.25  $\text{TlClO}_4$ , 0.1  $\text{HClO}_4$ ; 2, 2' — 1.0  $\text{TlF}$ , 1.0  $\text{NH}_4\text{F}$ ; 3, 3' — 0.5  $\text{Tl}_2\text{SiF}_6$ , 0.5  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , 0.1  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ .



Исследования также показали, что при анодном растворении таллия в растворах с низкой кислотностью на его поверхности образуется гидроксид  $\text{Tl}(\text{OH})_3$  (рН 1.3), дегидратирующийся в  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , который покрывает анод. Образование на твердом аноде оксида таллия  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  затрудняет проведение процесса электролитического рафинирования таллия. Нами для предотвращения образования оксидов таллия (III) в электролит вводился 0.5 % (мас.) пептон, гидросиламин, аскорбиновая кислота и др. Пептон связывал атомарный кислород, выделяющийся на аноде, и тем самым предотвращал окисление одновалентного иона таллия  $\text{Tl}^+$ . Гидросиламин и аскорбиновая кислота участвовали в окислительно-восстановительных реакциях



Рафинировали таллий электролизом с твердыми анодами в перхлоратном электролите состава: 20 г/л  $\text{TlClO}_4$ , 10 г/л  $\text{HClO}_4$ . Рафинированию подвергали черновой таллий, содержащий следующие количества примесей % (мас.): Cd  $4 \cdot 10^{-2}$ ; Pb  $4.3 \cdot 10^{-3}$ ; Cu  $3.0 \cdot 10^{-3}$ ; Zn  $2.0 \cdot 10^{-3}$ . Электролитическое рафинирование проводили при анодной плотности тока  $20 \text{ mA/cm}^2$  и температуре  $40^\circ\text{C}$ . Исследования показали, что отрафинированный таллий содержит практически то же количество примесей, что и исходный черновой таллий % (мас.): Cd  $2 \cdot 10^{-3}$ ; Pb  $3.9 \cdot 10^{-3}$ ; Cu  $1.6 \cdot 10^{-3}$ ; Zn  $1.0 \cdot 10^{-3}$ . Коэффициенты разделены  $\alpha = Q_{\text{исх}}/Q_{\text{кон}}$  (где  $Q_{\text{исх}}$  и  $Q_{\text{кон}}$  — исходные и конечные

содержания примесей в рафинируемом таллии) в этом случае составили для кадмия, свинца, меди и цинка 20; 1.1; 1.8 и 2.0 соответственно. Применение диафрагмы из кислотнстойкой ткани привело к увеличению коэффициента разделения  $\alpha$  свинца (22.8), цинка (7.5), меди (8.9), железа (10). Последнее свидетельствует, что многие примеси включаются в осадки в результате катафоретического переноса частиц конгломератов примесей. Действительно, эффективность рафинирования повышается, если электролиз проводить в электролизере с разделенными с помощью анионообменной мембраны анодными и катодными камерами. Электролит анодной камеры в этом случае отводили и подвергали гидрохимической очистке, в которой в качестве осадителя гидроксидов использовали TiOH, после отстаивания и коагуляции электролит фильтровали через пористую перегородку со слоем активированного угля КАУ-2 и подавали в катодную секцию. Активированный уголь сорбировал золи несоагулированных гидроксидов примесей и полностью удалял из растворов пептон. Поэтому для получения качественных катодных осадков в электролит дополнительно вводили пептон. В этом случае содержание примесей в катодных осадках, по данным химико-спектрального анализа, составило ( $n \cdot 10^{-4}$  % (мас.): Cd, Sn — 1; Pb — 2; Cu — 2.4; Bi, Ni, Ga, In, Zn — меньше 0.1 каждого. Содержание основного металла в катодных осадках таллия достигало 99.99945 % (мас.).

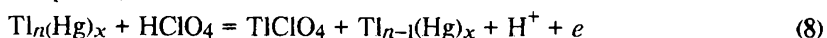
**Жидкие амальгамные электроды.** На высокую эффективность рафинирования индия, галлия, кадмия, цинка, свинца, висмута, олова электролизом с жидкими амальгамными электродами нами указывалось в работах [13, 14]. Таллию уделено мало внимания. Таллий обладает высокой растворимостью в ртути ( $S = 43.7$  % (ат.) при 298 К и 47.1 % при 323 К) и является вторым металлом после индия ( $S = 70.27$  % (ат.) при 298 К), к которому можно успешно применить принципы амальгамной металлургии. Зависимость растворимости таллия в ртути от температуры описывается уравнением [15]

$$\lg x_1 = 0.0133 - \frac{111.11}{T}, \quad (7)$$

где  $x_1$  — атомная доля таллия.

Строение диаграммы состояния системы Tl—Hg и термодинамические свойства компонентов этой системы обобщены в работах [15, 16]. В этой системе образуется одно конгруэнтно плавящееся при 287.5 К соединение Tl<sub>2</sub>Hg<sub>5</sub>. При содержании таллия 8.55 % (ат.) в системе Tl—Hg образуется эвтектика с  $T_{\text{пл}}^{\text{э}} = 213$  К. Растворение таллия в ртути сопровождается экзотермическим эффектом:  $\Delta H_{\text{макс}} = -1.29$  кДж/моль при 283 К [15].

**Одностадийный электролиз.** Результаты изучения электрохимических свойств амальгам таллия приведены в работах [12, 16]. Наиболее эффективными электролитами для рафинирования таллия с амальгамными электродами, как показали наши исследования, являются перхлоратные, фосфорнокислые, аммонийно-перхлоратные, фторидные, кремнефторидные и др. Потенциал амальгамы таллия слабо зависит от состава электролита в присутствии лигандов. Наоборот, ионы металлов-примесей, сопутствующие таллию, склонны к комплексообразованию, и поэтому потенциалы их амальгам зависят от состава электролита. На рис. 2 приведены поляризационные  $i, E$ -кривые амальгам таллия (20 % (ат.)) в электролите 0.2 моль/л  $\text{TiClO}_4 + n \cdot \text{моль/л}$   $\text{HClO}_4$  при различных концентрациях хлорной кислоты (на стационарных электродах при 298 К). Методика снятия поляризационных кривых описана в работе [12]. Видно, что на анодных и катодных кривых наблюдаются предельные плотности тока, причем, чем выше концентрация хлорной кислоты, тем при более низких плотностях тока наблюдаются предельные плотности тока. Зависимость  $\lg i_{\text{пред}} - \lg |\text{HClO}_4|$  линейна. Порядок анодной реакции



по хлорной кислоте равен единице. Наступление анодного предельного тока обусловлено ограниченной растворимостью перхлората таллия в электролите. В данном случае концентрационная поляризация вызвана изменением концентрации таллия в амальгаме и соли в приэлектродном слое электродита, т.е. наблюдаемый эффект — суммарная величина двух диффузионных процессов.

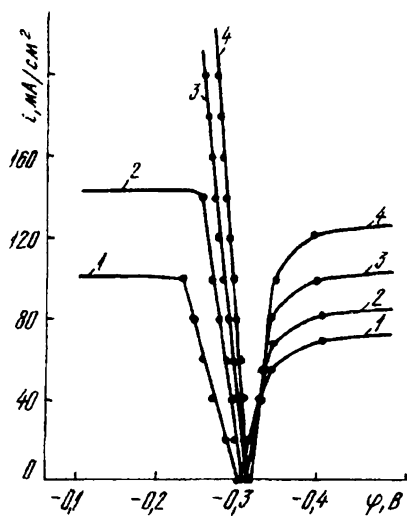
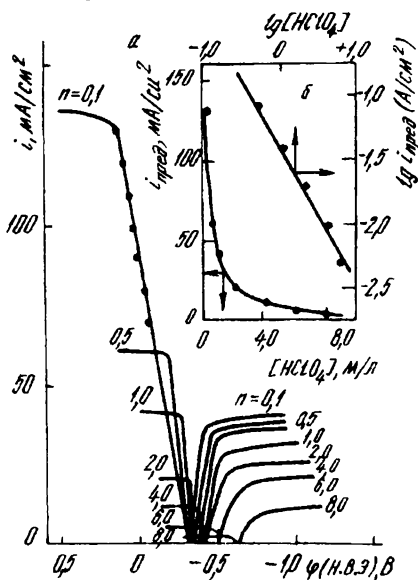


Рис. 2. Поляризационные кривые разряда и ионизации таллиевых амальгам (20 % (ат.) Тl) при различных концентрациях хлорной кислоты в электролите состава 0.2 М  $\text{TlClO}_4 + n \cdot \text{M HClO}_4$  (а) и зависимость предельного анодного тока от концентрации  $\text{HClO}_4$  (б).  $T = 298 \text{ K}$ .

Рис. 3. Влияние температуры на ход поляризационных кривых разряда-ионизации таллиевой амальгамы (20 % (ат.) Тl) в электролите состава (М):  $\text{TlClO}_4 - 0.5$ ,  $\text{HClO}_4 - 0.5$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4 - 0.5$ . 1—293; 2—303; 3—333; 4—353 К.

На рис. 3 показан ход поляризационных кривых при температурах 293—353 К. С увеличением температуры до 333—353 К предельный анодный ток не наблюдается, что связано с увеличением растворимости перхлората. Процесс амальгамного рафинирования таллия высокоэффективен, если использовать в качестве анода концентрированные амальгамы таллия, а электролита — высокочистый раствор перхлората таллия. Электролитическое рафинирование таллия проводили в перхлоратном электролите (20 г/л  $\text{TlClO}_4$ ) в электролизере с верхним амальгамным анодом (40 % (ат.) таллия) и нижними торцевыми катодами из титана при анодной плотности тока  $i = 0.080 \text{ A/cm}^2$ . Таллий выделялся в виде крупнокристаллических дендритов. Процесс электролиза при температуре 313 К проводили в течение 48 ч, затем дендриты таллия извлекали, тщательно промывали тридистиллятом, прессовали на винтовом прессе в титановых прессформах и плавили в токе аргона. В табл. 1 приведены результаты химико-спектрального анализа рафинированного таллия [18]. В первом случае рафинированию подвергали черновой таллий, примерно соответствующий марке Тл-1 (ГОСТ 18337—80). Во втором случае в металлический таллий вводили добавки металлов (синтезировали сплав) — кадмия, свинца, цинка. Как следует из данных таблицы, при рафинировании таллия (99.95 % (мас.) Тl;  $\sum \text{Me}_{ij} = 0.05 \text{ \% (мас.)}$ ) амальгамным способом коэффициенты разделения имеют более высокие значения по сравнению с электролизом с твердыми электродами. Суммарный коэффициент разделения  $\alpha_{\Sigma} = 125$ . В связи с этим отрафинированный таллий содержит 99.9996 % основного металла, что отвечает таллию марки Тл-000. При рафинировании таллия, содержащего

Т а б л и ц а 1

Содержание примесей ( $\mu \cdot 10^3$ ) в металлическом таллии до и после рафинирования с амальгамным анодом в перхлоратном электролите (20 г/л  $\text{TiClO}_4 + 0.1$  моль/л  $\text{HClO}_4$ )

Металлический таллий	Содержание примесей, % (мас.)						Условное содержание таллия в металле, %
	Cd	Pb	Cu	Zn	Fe	Hg	
Черновой (анод)	40	43	3	2	1	—	99.95
Отрафинированный П	1.2	0.1	0.1	0.1	0.01	0.01	99.9996
Коэффициент разделения, $\alpha$	333	43	30	20	100	—	125
Черновой синтезированный (анод)	300	170	3	320	1	—	99.206
Отрафинированный П	< 0.1	< 0.1	0.1	< 0.1	< 0.01	0.01	99.9996
Коэффициент разделения, $\alpha$	> 3000	> 1700	30	> 3200	> 100		1985

большие количества примесей ( $\sum \text{Me}_{ij} = 0.794$  % (мас.)) коэффициенты разделения достигают значений более трех порядков. Суммарный коэффициент разделения в этом случае  $\alpha_{\Sigma} = 1985$ . При этом на катоде выделяется таллий такой же чистоты, как и в первом случае.

Следовательно, при рафинировании таллия с жидкими амальгамными электродами разделительный эффект электролиза несопоставимо выше, чем при электролизе с твердыми таллиевыми электродами. Последнее обусловлено протеканием обменных равновесных реакций на границе раздела фаза: электролит—жидкая амальгама. Разделительный эффект несоизмеримо возрастает при использовании нескольких последовательных процессов электролиза, названных многостадийным электролизом, осуществляемых в одном электролизере [13].

**Многостадийный электролиз.** Особенности рафинирования металлов (свинца, висмута, кадмия, ртути, галлия, индия) многостадийным электролизом рассмотрены нами в работе [13]. Многостадийный технологический процесс рафинирования применительно к таллию с таллийсодержащими амальгамными электродами заключается в растворении исходного черного таллия ( $\text{TiMe}_i\text{Me}_j$ ) в ртути (или амальгаме таллия) и последовательном неоднократном переосаждении в соответствующих секциях электролизера. В результате в анодном пространстве электролизера образуется жидкая амальгама таллия, насыщенная по таллию



а при последовательном двух-, трех- или четырехкратном переосаждении рафинируемого таллия на биполярных электродах в электролитах, отличающихся между собой по составу, можно достичь более глубокой очистки таллия от примесей, чем при одностадийном электролизе.

Рафинирование таллия проводили в специально сконструированном электролизере с амальгамными биполярными электродами [19]. В качестве электролитов использовали следующие растворы (г/л) — в первой секции фосфорнокислый:  $\text{TiClO}_4$  — 100,  $\text{H}_2\text{PO}_4$  — 100; во второй секции аммонийно-азотнокислый:  $\text{TiNO}_3$  — 80.3,  $\text{HNO}_3$  — 48.0,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  — 30.0; в третьей секции аммонийно-азотно-щавелевокислый:  $\text{TiNO}_3$  — 68.0,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  — 5.0,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  — 15.0; в четвертой секции аммонийно-хлорнокислый:  $\text{TiClO}_4$  — 100.0,  $\text{HClO}_4$  — 67.0,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  — 15.0.

На рис. 4 приведены поляризационные кривые разряда-ионизации таллия и сопутствующих металлов-примесей в приведенных выше электролитах на 20 % (ат.) амальгамах таллия и 1 % (ат.) амальгамах металлов-примесей. Видно, что во всех приведенных электролитах области

оптимальных плотностей тока и потенциалов свободны от одноименных реакций: анодные области потенциалов талля от анодных реакций примесей, а катодные — от катодных реакций металлов-примесей. Элект-

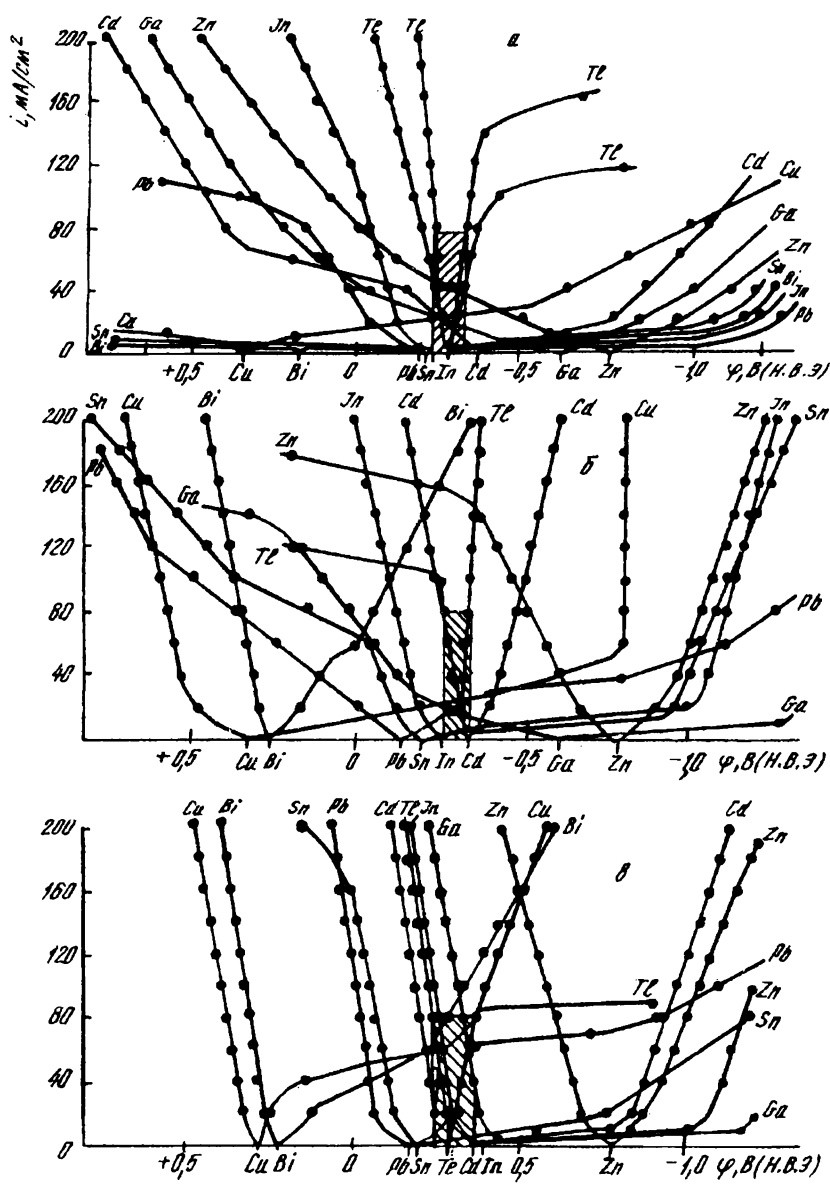


Рис. 4. Поляризационные кривые разряда-ионизации талля и сопутствующих примесей в фосфорнокислом (а), аммонийно-азотнокислом (б) и аммонийно-хлорнокислом электролитах (в).  $T = 298$  К.

рохимическое поведение талля и сопутствующих примесей в аммонийно-азотно-щавелевокислом электролите не отличалось от такового в аммонийно-азотнокислом электролите. Катодные предельные токи наблюдались только в электролитах, содержащих перхлорат-ионы. Все приведенные выше электролиты обладают высокой разделительной способностью по отношению к сопутствующим металлам-примесям. Разность равновесных потенциалов амальгамы талля и амальгам металлов-примесей в аммонийно-хлорнокислом электролите (мВ) составляла: для кадмия — 90, свинца — 100, олова — 70, индия — 130.

Методика подготовки электролизера к рафинированию таллия не отличалась от описанной нами в работе [14]. Черновой таллий растворяли в амальгамном аноде первой секции до достижения 40—45 % (мас.) таллия в амальгаме. Три амальгамных биполярных электрода насыщали последовательным электролизом до содержания 32—36 % (мас.) таллия. Плотность тока во время насыщения электролитов секций ионами таллия и биполярных электродов металлическим таллием последовательным электролизом составляла 0.050—0.100 А/см<sup>2</sup>. При этом на каждой стадии электролиза наблюдалось отделение примесей в соответствии с их коэффициентами разделения в соответствующих электролитах секций. После насыщения электролита четвертой секции электролизера ионами таллия проводили рафинирование черного таллия марок Тл-1 или Тл-0. В процессе рафинирования таллий в четвертой секции выделялся в виде крупнокристаллических дендритов на торцах титановых катодных штырей, расположенных в днище электролизера. Полученные кристаллы таллия извлекали, тщательно отмывали от следов электролита в трижды перегнанной в кварцевых аппаратах воде, прессовали и плавляли в электропечи, тигель которой был изготовлен из реакторного графита. Ртуть в амальгамах таллия обладает определенной упругостью паров, что отвечает ее растворимости в электролитах. Из электролитов ртуть сорбируется катодными осадками таллия и растворяется в них. Для удаления поглощенной катодными осадками ртути таллий расплавляют и подвергают вакуумированию при остаточном давлении 0.13 Па ( $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.) при 773 К в течение 5 ч. При этом содержание ртути в высокочистом таллии снижалось до  $1 \cdot 10^{-5}$  % (мас.) (в катодных осадках таллия содержится  $5 \cdot 10^{-3}$ — $1.10^{-4}$  % (мас.) ртути). Содержание металлов-примесей в отрафинированном таллии в лабораторном электролизере с тремя биполярным амальгамными электродами по данным химико-спектрального анализа составило ( $n \cdot 10^0$  % (мас.): кадмия, железа, никеля, свинца, цинка, индия, ртути по 1.0; олова — 2; меди — 0.5; серебра — 0.1; марганца — 0.1. Условное содержание основного металла по анализируемым примесям составляло 99.99999 % (мас.).

Технология рафинирования таллия до высокой чистоты четырехстадийным электролизом освоена в цехе чистых металлов Чимкентского свинцового завода (Республика Казахстан). В промышленных условиях процесс рафинирования таллия практически не отличался от описанного выше. В этом случае для удаления поглощенной катодными осадками ртути расплавленный таллий (~30—40 кг) подвергали вакуумированию при остаточном давлении 1.33—0.13 Па ( $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.) при 623—773 К. Вакуумирование проводили в течение суток. После включения насоса температуру равномерно повышали в течение 4 ч с 623 до 773 К. Затем в течение 16—20 ч температуру равномерно понижали с 773 до 623 К. При этом содержание ртути в высокочистом таллии снижалось до  $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-6}$  % (мас.). В табл. 2 приведены данные анализов высокочистого таллия, выпускаемого по приведенной выше технологии цехом чистых металлов Чимкентского свинцового завода.

Как видно, данные химико-спектрального анализа свидетельствуют, что все плавки высокочистого таллия в соответствии с требованиями ГОСТ 1833-7-80 отвечают таллию марки Тл-0000. Суммарное содержание примесей составляет  $4 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-5}$  % (мас.), что отвечает условному содержанию основного металла 99.999978—99.999994 % (мас.). Лимитирующими чистоту примесями отрафинированного таллия являются свинец и серебро. Эпизодически высокочистый таллий загрязняет (очевидно механически) алюминий. Содержание 9 сопутствующих примесей (Fe, Cd, Cu, Ni, Sn, Zn, In, Mn, Hg) ниже чувствительности химико-спектрального метода анализа. Данные табл. 2 также показывают, что в процессе рафинирования таллия в промышленных условиях примеси вырабатываются из электролита элект-



Таблица 2

Содержание металлов-примесей ( $n \cdot 10^5$ , % (мас.)) в таллии высокой чистоты, отрафинированном четырехстадийным электролизом с биполярными электродами, по данным химико-спектрального анализа Чимкентского свинцового завода и требования ГОСТ 1833-7-80

Анализируемые примеси	Требования ГОСТ к таллию марок			Содержание примесей в плавках					
	Tl-0	Tl-000	Tl-0000	3	4	5	7	11	12
Fe	50	1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cd	20	0.5	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cu	100	5	0.4	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	<0.1
Ni	50	2	0.5	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Sn	50	10	0.5	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Pb	300	3	1	2	1	3	1	<1	0.1
Ag	30	3	0.2	0.1	0.1	<0.1	0.1	0.2	0.1
Zn	50	5	0.5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
In	—	<1	0.5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Mn	—	<3	0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Al	—	1	0.3	<0.3	<0.3	0.3	<0.3	<0.3	0.3
Hg	—	4	2	<2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.1
Сумма примесей, % (мас.)									
	$7.5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Условное содержание основного металла, % (мас.)									
	99.9925	99.9997	99.999925	99.999978	99.999989	99.99997	99.999989	99.99999	99.999994

ролизера, что обусловлено их аккумуляцией в амальгамном аноде и биполярных амальгамных электродах. Вследствие выработки примесей из электролита содержание примесей в отрафинированном таллии во времени уменьшается (см. в табл. 2 изменение содержания свинца с увеличением числа плавов).

**РЕЗЮМЕ:** Досліджено умови електролітичного рафінування талію до високої чистоти з твердими та рідкими амальгамними електродами в електролітах, що забезпечують глибоке видалення домішок. Вивчено електрохімічну поведінку талію та супутніх домішок у хлорнокислому, амонійно-фторидному і амонійно-кремнефторидному розчинах на твердих талієвих електродах та у фосфорнокислому, амонійно-азотнокислому і амонійно-хлорнокислому електролітах на рідких амальгамних електродах. Обговорено результати глибокої очистки талію в лабораторних і промислових умовах. Особливу увагу приділено одностадійним і багатостадійним електрохімічним процесам рафінування, які дозволяють отримувати в промислових умовах високочистий талій, що містить 99.9999–99.999994 % (мас.) основної речовини.

**SUMMARY:** The conditions of thallium electrorefining to a high purity with solid and liquid amalgam electrodes in electrolytes ensuring a thorough removal of impurities have been studied. The electrochemical behaviour of thallium and accompanying impurities in a perchloric acid, ammonium fluoride and ammonium silicon fluoride solution on solid thallium electrodes and in a sulfate, ammonium nitrate and ammonium perchlorate electrolyte on liquid amalgam electrodes has been studied. The results of thorough thallium purification are discussed. Particular emphasis was given to single-stage and multistage electrorefining processes, which make it possible to obtain high-purity thallium containing 99.9999–99.999994 wt % of the metal.

1. *Виноградова Г. З.* Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. -М.: Наука, 1984.
2. *Борисова Э. У.* Халькогенидные полупроводниковые стекла. -Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1983.
3. *Цыганкова Г. В., Рубайлова К. М.* // Высокочистые вещества. -1989. -№ 2. -С. 5—14.
4. *Дарвойд Т. И., Главиш Г. Г., Голованов В. Ф. и др.* // Там же. -1988. -№ 6. -С. 29—33.

5. Козин Л. Ф. // *Металлы высокой чистоты* -М.: Наука, 1976. -С. 162—212.
6. Bratsch S.G. // *J. Phys. and Chem. Ref. Data*. -1989. -18, № 1. -Р. 1—21.
7. Козин Л. Ф., Моржевский А. Г. *Физикохимия и металлургия высокочистого свинца*. -М.: Металлургия, 1991.
8. Плеханов Л. Г. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Алма-Ата, 1958.
9. Григорович А. Н. *Таллий и его промышленное получение*. -Алма-Ата: Изд-во АН Каз ССР, 1960.
10. Шокол А. А., Козин Л. Ф. // *Укр. хим. журн.* -1959. -25, № 2. -С. 249—255.
11. *Свойства неорганических соединений*. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
12. Козин Л. Ф. *Электроосаждение и растворение многовалентных металлов*. -Киев: Наук. думка, 1989.
13. Козин Л. Ф., Моржевский А. Г., Шека И. А. // *Укр. хим. журн.* -1989. -55, № 5. -С. 495—509.
14. Козин Л. Ф., Моржевский А. Г., Шека И. А. // *Комплексная переработка минерального сырья методами щелочной металлургии: Тез. докл. (Алма-Ата, июнь, 1987)*. -Алма-Ата: Б. и., 1987. -Т. 2. -С. 10—11.
15. Козин Л. Ф., Нигмстова Р. Ш., Дергачева М. Б. *Термодинамика бинарных амальгамных систем*. -Алма-Ата: Наука, 1977.
16. Козин Л. Ф. // *Электрохимические методы анализа: Тез. докл. Ч. 1. (Москва, январь, 1994)*. -М.: Изд. отдел библиотеки естественных наук РАН, 1994. -С. 15—16.
17. Козин Л. Ф. *Амальгамная металлургия* / Под ред. чл.-корр. АН УССР И. А. Шеки. -Киев: Техника, 1970.
18. Юделевиц И. Г., Буянова Л. М., Шелпакова И. Р. *Химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты*. -Новосибирск: Наука, 1980.
19. *Ас. 790854 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 25 С 1/04* / Л.Ф.Козин, А.А.Никитин, Г.Г.Курапов // *Открытия. Изобрет.* -1980. -№ 47. -С. 318.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
НАН Украины, Киев

Поступила 23.06.97

УДК 541.132

**Ю. Я. Фиалков**

## **ВОЗНИКНОВЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ В КИЕВСКОМ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ И ИОНХ НАН УКРАИНЫ**

Рассмотрена роль Киевской электрохимической школы в разработке основ теории и практики электроосаждения металлов из неводных сред.

Последние годы XIX и первые годы XX столетий характеризовались стремительным развитием химии растворов вообще и химии неводных растворов в частности [1]. Развитие теории растворов, являвшейся в последней четверти прошлого века центральным разделом физической химии, сопровождалось существенным расширением круга исследовавшихся растворителей. Это вызвало необходимость разработки теорий, учитывающих влияние физических и химических свойств растворителя на свойства жидкой системы, что обусловило возникновение физической химии неводных растворов как самостоятельного раздела теории растворов [2]. Основная заслуга в научно-организационном оформлении этой отрасли химии растворов принадлежит ученым Киевского политехнического института — В.Ф. Тимофееву, В.А. Плотникову и Л.В. Писаржевскому [3, 4]. Особенно велика роль основателя “Киевской электрохимической школы” академика В.А. Плотникова.

Работы Киевской электрохимической школы в области физической химии

© Ю. Я. Фиалков, 1997