Записки Ленинградского Горного института, т. IX, вып. 1 1935
Annales de l'Institut des Mines à Leningrade, vol. IX, livr. 1 1935

Электролитическое осаждение молибдена

П. П. Порфиров

Elektrolytische Abscheidung des Molybdäns

P. P. Porfiroff

В работе по извлечению молибдена из руд, проводившейся НИСом Ленинградского Горного института, пришлось встретиться с вопросом выделения молибдена из растворов от выщелачивания. В виду того что электролитическое осаждение, при большей простоте операций, дает продукт в виде кислородного соединения молибдена, свободного от других металлов и отличающегося большей чистотой, представляет большой практический интерес изучение процесса катодного осаждения гидроокиси молибдена из его растворов.

Как известно, молибден не может быть получен путем электролиза (на твердом катоде) в металлическом виде. При пропускании электрического тока на катоде происходит образование осадка гидроокиси.

Возможность катодного осаждения гидроокиси молибдена известна уже давно и использована в аналитической химии для количественного определения молибдена электролизом.

Многочисленные исследования, проведенные рядом авторов, хотя и не дали четкого объяснения механизма процесса, но доказали возможность количественного выделения молибдена электролизом и дали точную рецептуру, гарантирующую получение удовлетворительных результатов. [1]

В ниже описанных опытах мы экспериментально изучили ход процесса электролитического осаждения гидроокиси из растворов молибденовокислого аммония.

Изучалось влияние различных факторов, как-то: концентрации молибдена в растворе, плотности тока, температуры, концентрации солей других металлов, на процесс осаждения гидроокиси.

Полученный материал недостаточен для объяснения вопроса с теоретической стороны, и его следует рассматривать только как начальную стадию систематического исследования вопроса катодного осаждения гидроокисей.

Постановка опытов

Электролиз производился в растворах молибденовокислого аммония различной концентрации. Осаждение гидроокиси производилось на платиновом (гладком) электроде. Нагревание электролита осуществлялось водяной баней, охватывающей ванну.

При электролизе диафрагма не применялась.

Количество выделенной на катоде гидроокиси определялось взвешиванием.

[1] E. F. Smith a. L. G. Kolloch, Journ. Am. Chem. Soc., 1901, 23, 669. — E. F. Exner, Journ. Am. Chem. Soc., 1903, 25, 896. — E. T. Wherry. a. E. F. Smith, Journ. ,Am. Chem. Soc., 1907. 29, 806. — A. Fischer u. J. Weise, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1912, 51, 537.

1. Концентрация молибдена в электролите

Катодная плотность тока 1 А/дм², температура 80° С.
Электролит — раствор молибденовокислого аммония.

Таблица 1

Содержание Mo в растворе в проц.	Вес катодного осадка в граммах, при продолжительности электролиза				
	15 мин.	30 мин.	60 мин.	120 мин.	
0,25	0,312	0,620	1,15	1,95	Сила тока 1 ампер
0,50	0,290	0,600	1,25	2,48	
1,00	0,160	0,448	0,956	1,62	
3,00	—	0,140	0,316	0,63	
6,00	0,072	0,160	0,332	0,685	

Полученные результаты показывают весьма интересную особенность процесса, заключающуюся в том, что осаждение гидроокиси происходит более эффективно в растворе с относительно невысокой концентрацией молибдата аммония. При повышении и понижении концентрации от оптимальной выход гидроокиси падает.

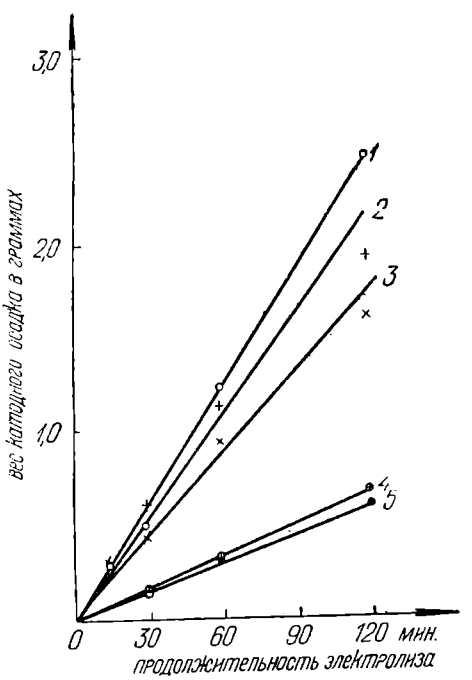


Рис. 1. Содержание Mo.

1—содержание Mo — 0,50 %; *2*—содержание Mo — 0,25 %; *3*—содержание Mo — 1,00 %; *4*—содержание Mo — 6,00 %; *5* — содержание Mo — 3,00 %.

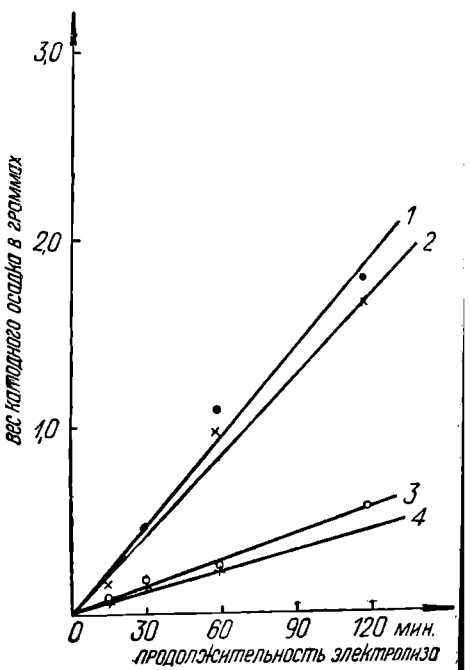


Рис. 2. Плотность тока.

1 — плотность тока 0,5 А/дм²; *2* — плотность тока 1,0 А/дм²; *3* — плотность тока 4,0 А/дм²; *4* — плотность тока 8,0 А/дм².

2. Плотность тока

В таблице 2 приведены результаты исследования влияния катодной плотности тока на выход окислов молибдена на катоде. Для опытов использован раствор молибденовокислого аммония, содержащий 1% Mo. Температура 80° С.

Результаты опытов приведены к силе тока 1 ампер.

Таблица 2

Плотность тока $A/дм^2$	Вес катодного осадка в граммах при продолжительности электролиза				
	15 мин.	30 мин.	60 мин.	120 мин.	
0,5	0,208	0,456	1,088	1,768	Все результаты приведены к силе тока 1 ампер
1,0	0,160	0,448	0,956	1,620	
4,0	0,084	0,168	0,253	0,560	
8,0	0,080	0,161	0,240	0,344	

Использование тока увеличивается по мере уменьшения плотности тока; это увеличение особенно велико при малых плотностях тока.

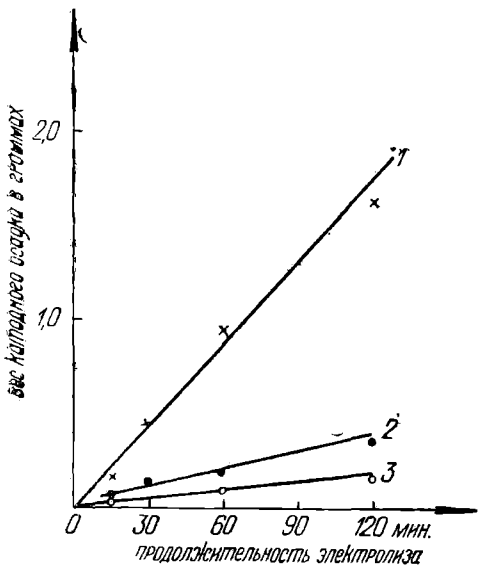


Рис. 3. Температура.

1 — температура 80° С; *2* — температура 40° С; *3* — температура 20° С.

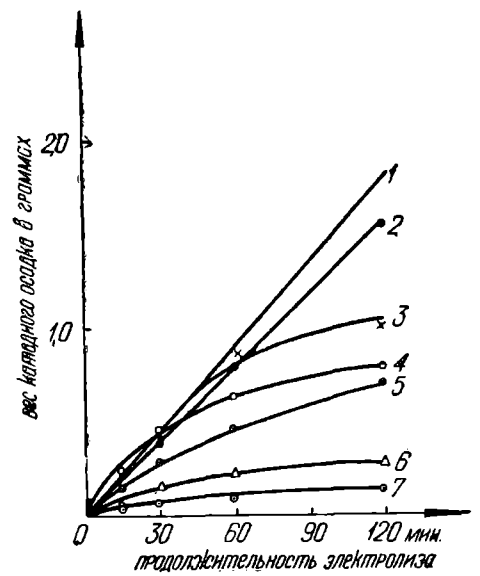


Рис. 4. Содержание солей.

1 — без добавок солей; *2* — в электролите 2,5% $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; *3* — в электролите 10% $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; *4* — в электролите 5% $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; *5* — в электролите 0,25% $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$; *6* — в электролите 2,5% $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$; *7* — в электролите 0,95% $(NH_4)_2HPO_4$.

3. Температура

Опыты электролиза при различной температуре электролита показывают (табл. 3), что выход окисла значительно возрастает при повышении температуры.

Таблица 3

Температура °С	Вес катодного осадка в граммах при продолжительности электролиза			
	15 мин.	30 мин.	60 мин.	120 мин.
20	0,02	—	0,082	0,16
40	0,083	0,140	0,200	0,357
80	0,16	0,448	0,956	1,62

4. Влияние солей

Присутствие в электролите большого количества солей значительно понижает выход гидроокиси. Так, опыты электролиза в присутствии сернокислого и фосфорнокислого натра дали следующие результаты (табл. 4).

Таблица 4

Состав соли	Содержание соли в проц.	Вес катодного осадка в граммах при продолжительности электролиза			
		15 мин.	30 мин.	60 мин.	120 мин.
Na_2SO_4 $10H_2O$	2,5	0,24	0,388	0,785	1,55
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	5,0	0,24	0,456	0,628	0,785
Na_2SO_4 $10H_2O$	10,0	0,24	0,468	0,850	1,03
Na_2HPO_4 $12H_2O$	0,25	0,148	0,284	0,475	0,69
Na_2HPO_4 $12H_2O$	0,50	0,104	0,236	0,465	0,63
Na_2HPO_4 $12H_2O$	2,50	0,044	0,160	0,232	0,280
$(NH_4)_2HPO_4$	0,95	0,037	0,068	0,091	0,133
Без добавки	—	0,16	0,448	0,956	1,62

Как видно из приводимых результатов, добавка сернокислого натра почти не сказывается в начале электролиза, но в дальнейшем, по мере нарастания на катоде осадка гидроокиси, даже малые количества Na_2SO_4 значительно понижают использование тока. Аналогично, но значительно эффективнее сказывается присутствие в электролите солей фосфорной кислоты.

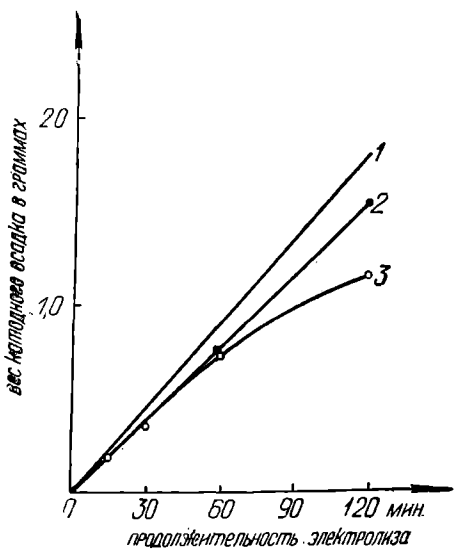


Рис. 5. Кислотность электролита.
1 — в электролите 0,0% H_2SO_4; *2* — в электролите 0,01% H_2SO_4; 3 — в электролите 0,19% H_2SO_4.

5. Кислотность электролита

Катодное осаждение гидроокиси молибдена протекает достаточно удовлетворительно только в нейтральных растворах. В виду того что приготовление и поддержание строго-нейтрального раствора представляет, при практическом использовании процесса, некоторые затруднения, было изучено осаждение гидроокиси в слабокислых растворах (табл. 5).

Прибавление небольших количеств серной кислоты почти не сказывается на выходе катодного осадка. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты 0,1% наблюдается эффект, аналогичный действию сернокислого натра, т. е. при большой продолжительности электролиза происходит уменьшение выхода гидроокиси. Полученный результат объясняется повидимому тем, что в кислых растворах происходит восстановление соединений молибдена и образование $Mo_2(SO_4)_3$, для чего расходуется свободная H_2SO_4; в результате этой реакции электролит снова становится нейтральным, а образовавшийся при восстановлении сернокислый молибден действует аналогично сернокислому натрию.

Таблица 5

Содержание H_2SO_4 в проц.	Вес катодного осадка в граммах при продолжительности электролиза			
	15 мин.	30 мин.	60 мин.	120 мин.
0,00	0,16	0,448	0,956	1,62
0,01	0,18	0,376	0,775	1,59
0,19	0,21	0,375	0,730	1,17

В заключение считаем необходимым остановиться на гипотезах, объясняющих механизм катодного осаждения окислов.

Возможны два объяснения процесса осаждения гидроокиси.

1. На катоде происходит осаждение металлического молибдена, который тотчас окисляется и превращается в гидроокись.

2. Образование гидроокиси происходит не на катоде, а в прилегающих к нему слоях электролита за счет восстановления соединений молибдена выделяющимся водородом. Образовавшиеся коллоидные частицы гидроокиси вследствие электрофореза относятся к катоду и откладываются на нем, образуя плотный осадок.

Мы считаем, что из двух объяснений следует отдать предпочтение второму. Зависимость между основными факторами процесса и выходом гидроокиси показывает, что процесс осаждения не может быть сведен к электролизу в узком смысле этого понятия и сопровождается явлением более сложным. Увеличение выхода окислов с уменьшением концентрации молибдена и исключительно большое влияние солей не могут быть объяснены в условиях обычного электролиза и заставляют предполагать наличие электрофореза коллоидных частиц гидроокиси.

Кроме того произведенные нами опыты электролиза растворов молибденовокислого аммония с ртутным катодом показывают, что, наряду с образованием амальгамы молибдена, на поверхности электрода образуется осадок гидроокиси, что было бы невозможно в случае справедливости первого предположения, т. е. при осаждении молибдена в виде металла.

Выводы

Приведенные результаты показывают, что для удовлетворительного катодного осаждения гидроокиси молибдена необходимо соблюдение ряда условий.

Наилучшими условиями осаждения гидроокиси являются практически нейтральная реакция раствора, малая концентрация молибдена в растворе (около 1% Mo), небольшая катодная плотность тока, высокая температура электролита (80° C) и отсутствие в растворе других (кроме молибдатов) солей. Последнее условие практически трудно выполнимо и является основным препятствием при применении процесса.

Zusammenfassung

Es wurde die elektrolytische Abscheidung des Molybdänhydroxids aus den Ammoniummolybdatlösungen untersucht. Versuche wurden unternommen um den Einfluss der Stromdichte, der Konzentration des Salzes, der Temperatur u. s. w. festzustellen.

Auf Grund der erhaltenen Resultate wurde der kolloid-kataphoretische Charakter des zu untersuchenden Prozesses vorausgesetzt.