生成する銅と硫酸のモル比から、平衡上、塩基性硫酸銅の亜硫酸還元率は(5)、(6)式の中間にあると見なしてよい。

また図5に見られるように、還元率はアンモニア/亜硫酸モル比のある点で、最大を示して以後急激に下り、亜硫酸アンモニウムでは全く還元が進まない。これは(8)式の反応が起こるためであらう。

すなわち、(8)式は塩基性硫酸銅が亜硫酸アンモニウム溶液に溶解する反応であり、遊離アンモニアが生成する。従って溶液中にはアンミン銅(Ⅰ)錯イオンが生成するが、これは銅(Ⅱ)イオンより還元電位は卑⁹⁾であるから、亜硫酸では還元できないものと考えられる。以上の結果から、還元率が最大を示すアンモニア/亜硫酸のモル比は遊離アンモニアの生成しない領域、すなわち、アンモニア/亜硫酸モル比が約1.1の付近と推定される。しかし、実験結果では0.7付近であり、両者に違いがみられるのは、亜硫酸溶液中の $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ の平衡、 $\text{Cu}(\text{I})$ 亜硫酸錯イオン生成などに起因するのであろう。

9) W. Latimer, "Oxidation Potentials" Prentice-Hall(1952) p. 186.

10) 岡部, 金属 9, 38 (1964).

4 結 論

亜鉛を含有した複雑硫化鉱を亜硫酸法銅製錬に用いる場合には、精鉱の硫酸化焙焼を行なうので、硫酸塩形態の銅と亜鉛を分離する必要があるが、分別沈殿により分離可能であることが明らかとなった。

亜硫酸による選択沈殿を用いる方法は、溶液のpHを3付近に一定に保つことにより、分離効率を高めることができるが、反応速度がかなり小さいのが欠点である。一方、アンモニア水を用いる分別沈殿は反応速度も速く、分離効率も高いので、本製錬工程に最も適した方法と考えられる。

多数の金属硫酸塩を含む溶液にアンモニアを加えてpHの変化で金属を分別沈殿させる方法は、工業的にはすでに石原産業でチタン廃硫酸の処理に用いられており、銅と亜鉛の硫酸塩混合溶液でも、このような分別沈殿を行なうことは十分可能である。更に分別沈殿で得られる塩基性硫酸銅は、一部、アンモニアで中和された亜硫酸溶液で容易に還元できるので、塩基性硫酸銅の分別沈殿分離を組合せるならば、複雑硫化鉱も、単純黄銅鉱とはほぼ同様な工程^{10,11)}で亜硫酸法銅製錬に使用可能の見通しを得ることができた。

(1964年4月2日、日本化学会第17年会講演)

11) 岡部, 堀, 化学工業 15, 763 (1964).

タ ン タ ル の 融 解 塩 電 解 精 製

(昭和40年3月6日受理)

中 川 一 兵*・桐 原 朝 夫**

還元法、電解法でえられるタンタルの粗金属を電解精製により高純度タンタルを製造する目的で本研究を行なった。その製造法は、アルカリハライドの融解塩中で粗金属を可溶性陽極に用い、この粗金属と塩化タンタル(V)の反応で生成する低次塩を原料とする電解精製法である。

電解精製における製造条件について、最適範囲を求めると、(1)温度: 800~850°C, (2)投入 TaCl_5 の濃度: 2% (wt%) 以下, (3)陰極対陽極の面積比: 1/8 以下, (4)陽極電流密度: 5 mA/cm² 以下, (5)陰極電流密度: 20 mA/cm² 以上となった。最適条件下で電解精製したタンタル中の不純物(金属成分)の分離は良好であり、高純度(99.9%以上)の金属が得られた。

1 緒 言

タンタルの融解塩電解、電解精製は、これまで酸化物、フッ化物を主体とする浴組成で行なわれてきた。しかるに、 NbCl_5 , TaCl_5 の蒸留分離が工業化されるようになり、UCC¹⁾, CIBA²⁾ などで TaCl_5 の融解塩電解の研究が進められ工業化、開発されるようになった。しかしながらアルカリ金属塩化物- TaCl_5 系で電解する場合、 TaCl_5 は非イオン解離性で TaCl_5 の含有量の多いときは、

* Ippei NAKAGAWA, 名古屋工業技術試験所: 名古屋市北区平手町。

** Tomoo KIRIHIRA 名古屋大学工学部: 名古屋市千種区不老町。

1) R. M. Savla, U. S. P. 2,957,816 (1960).

2) CIBA, Brit. P. 880,794 (1961).

アルカリ金属塩化物の電解が行なわれ TaCl_5 の電解は不可能とされている。このため、アルカリ金属塩化物- TaCl_5 系の研究は行なわれていない。またこの種の系で低次塩化物を原料とする研究³⁾ も知られていない。 Ta の低次塩化物の製造について、Schäfer ら⁴⁾ は気相反応で、 $\text{Ta} + 4\text{TaCl}_5 \rightleftharpoons 5\text{TaCl}_4$ の不均一化反応により、低次塩化物が生成されることを明らかにした。また、石山ら⁵⁾ は、 TaCl_5 の製造および TaCl_5 の水素還元を試みている。

著者らは、過去に Hf の低次塩の電解精製、低次塩の製造法⁶⁾ について研究を行っており、これらの一連の基礎的な知見をも

3) 増田, 電気化学 31, 670 (1963).

4) H. Schäfer, L. Grau, Z. Anorg. Chem. 275, 198 (1954).

5) 石山, 黒田, 電気化学 28, 422 (1960).

6) 桐原, 中川, 水田, 溶融塩 6, No. 1, 111 (1963).

とに、Ta についてもこれと同様の方法を適用して、Ta の低次塩の電解精製の可能性について検討した。まず、錯イオン形成⁷⁾により、低次塩の溶解度が大きいとされている KCl を浴塩に用い、Ta と TaCl₅ の反応に電解還元を重畳して低次塩を造ることから着手し、次に電解精製における製造条件について検討した。

2 実験方法

2.1 試料

NaCl, KCl の精製：特級 NaCl, KCl を石英管中において、脱水精製したアルゴン雰囲気中 800°C で融解させた後、アルゴンを脱水精製した塩素ガスに切り替え 30 分間再塩素化を行なった。塩素化後再びアルゴンに切り替え、炭素電極（分光分析用）を用いて負荷電圧 3 V で 15 分間前電解を行なった。精製した NaCl, KCl を真空デシケーターに保存した。

TaCl₅：昇華精製した市販のものをそのまま使用した。不純物の分析値を表 3 に示した。

タンタル板：可溶性陽極として、NRC 製 capacitor grade のタンタル板（厚さ 1 mm）を使用した。主な不純物の分析値を表 3 に示した。

2.2 装置

上記のタンタル板を炭素棒（0.7 cmφ×30 cm）の先端にタンタル線で取り付けこれを可溶性陽極にして、図

1 に示した石英管（4.5 cmφ×25 cm）の中におさめた。所定の温度に達した後、テックス製のキャップの投入口から TaCl₅ を投入して 30 分後、陰極電極として主としてタングステン棒、または炭素棒を挿入して直ちに電解を行なった。電解には、定電位電解装置を使用、電位の変化の観察はポルトメーターで、電流をレコーダーに記録、電気量の測定は水銀電量計で行なった。

図1 実験装置

A：陽極、炭素棒、B：陰極、タングステン又は炭素棒、C：アルゴン入口、D：アルゴン出口、E：冷却管、F：熱電対、G：電気炉、H：タンタル板

3 結果と考察

3.1 反応の熱化学的計算

Ta と TaCl₅ の反応で起こり得ると予想される諸反応（式（1）～（7））について、Glassner⁸⁾ の表を使って、標準生成自由エネルギーの計算を行なった。計算の結果を表 1 に示す。

7) K. Huber, E. Jost, *Helv. Chim. Acta* **XLI**, 2411 (1958).

8) A. Glassner, "The Thermochemical Properties of the Oxides, Fluorides and Chlorides to 2500°K", ANL-5750 (U. S. A. E. C.) (1957).

熱化学的計算によれば、平衡状態において、750～850°C の温度範囲では式（3）が主反応となる。融解塩中において、これらのいずれかの反応により、低価塩を生成できることを予想して予備実験を試みた。

表 1 反応の標準生成自由エネルギー

式 No.	750 -ΔF° (kcal)	750 -ΔF° (kcal/F)	800 -ΔF° (kcal)	800 -ΔF° (kcal/F)	850 -ΔF° (kcal)	850 -ΔF° (kcal/F)
(1)	137.74	28.87	134.98	27.49	131.62	25.26
(2)	118.51	19.75	110.22	18.37	104.18	17.36
(3)	137.58	34.39	135.56	33.89	134.76	33.69
(4)	51.25	25.63	49.04	24.52	47.16	23.58
(5)	110.16	27.54	108.10	27.03	105.92	26.48
(6)	74.92	24.97	71.20	23.73	68.62	22.87
(7)	98.75	16.46	97.66	16.28	95.77	15.96

3.2 予備実験

表 2 に実験条件と結果を示す。電解終了後、黒鉛ルツボに cast した浴塩中に、著しく濃紺の着色物を認めた。しかも石英管の器壁と底部に灰色の物質が蓄積しているのを認めた。これらの現象は、以前に行なった Hf の低次塩の製造のときに観察されたことと類似しており、(5-X) Ta + X TaCl₅ ⇌ 5 TaCl_X (X=2~4) の反応によるものと推察される。

表 2 予備実験の結果

実験 No.	電圧 (V)	平均陽極電流密度 (mA/cm ²)	平均陰極電流密度 (mA/cm ²)	溶出量 (g)	析出量 (g)	電気量 (Ah)	収率 (%)	浴中の TaCl _X の平均原子価
1	0.05	5.8	7.2	2.96	-0.73	1.5	—	[4.4](3.4)
2	0.10	11.2	14.5	3.38	0.24	2.1	11.9	[4.7](—)
3	0.20	25.6	31.8	5.99	1.18	4.3	20.6	[4.1](2.5)
4	0.30	34.6	42.9	3.63	0.63	1.8	26.0	[3.7](—)

条件：温度 800°C, KCl 150 g, TaCl₅ 3 g, 陽極面積 8.4 cm², 陰極面積 10.4 cm², Ta⁵⁺ の収率を 100 とし計算

表 2 で平均原子価の [] 中の値は、溶出量、析出量、投入した TaCl₅ の量、電気量から Faraday の法則により算出した溶出したものの原子価と還元されたものの原子価の平均値である。ま

図2 温度と陰極の電流効率

KCl 150 g, TaCl₅ 3 g, 陽極/陰極の面積比 8

た()中の値は、castした浴塩の組成を $\text{KCl} \cdot \text{TaCl}_x$ として、Kは過塩素酸による重量分析、Taはクペロンで重量分析、Clは硝酸銀で容量分析により求め、 x を算出した値である。分析精度は良くないので信頼度は低い。しかし、これらの結果により低次塩の生成は確かめられた。

3.3 電解精製条件の検討

予備実験の結果、低次塩生成の事実を確認できたので、低次塩

図3 陽極対陰極の面積比と陰極の電流効率
800℃, KCl 150 g, TaCl_5 3 g

図4 TaCl_5 の濃度と陰極の電流効率
800℃, KCl 150 g, 陽極/陰極の面積比 8

図5 NaCl と KCl のモル分率と陰極の電流効率
800℃, TaCl_5 3 g, 陽極/陰極の面積比 8

を媒体とする電解精製の製造条件を検討した。結果を図2~7に示す。図2~7で求めた最適条件で精製したTa中の不純物の分析結果を表3に示す。

図6 陽極電流密度と陰極の電流効率
 $\text{KCl}-\text{TaCl}_5$ 系

図7 陰極電流密度と陰極の電流効率
 $\text{KCl}-\text{TaCl}_5$ 系

表3 タンタル中の不純物の分析値 (単位 ppm)

不純物 試料	Al	Cu	Fe	Mg	Na	Nb	Mo	Si	Ti
精製前の Ta	25	<1	46 *	<1	96	46	10	210	5
TaCl_5	<10	<1	<10	<1	<10	<10	<10	7	<1
精製後の Ta	<10	<1	<10	<1	<10	<10	<10	65	2

使用器 Jarell Ash. Compact Atomcounter 溶液法によるスパーク発光

3.3.1 電解反応の考察 3.1 項の熱化学的検討により、平衡状態において

が主反応となる。式(1)の平衡は温度の増加と共に右辺へ傾き、 TaCl_5 の濃度が低い場合は、浴中において $a_{\text{TaCl}_5} \ll a_{\text{TaCl}_4}$ とみなしてよい。従って過電圧の過大でない範囲では、次式の反応が過電圧と動平衡にあると考えられる。

式(2)の動平衡が成立することは、表2に示した平均原子価の値からもうなづける。上述の電解反応は Glassner のエネルギー値が正しいものとして考察したものである。タンタル塩化物の熱化学的数値は、信頼度の高い実測値が少なく、Latimerの方法

で得られた概数値であるので信頼度は低いと考えられる。従って、電極反応については今後実験的に詳細な検討を行なう予定である。

3・3・2 電流効率と温度の関係 図2に示したように温度と共に電流効率が增加している。これは前述の電極反応の考察により、析出反応には TaCl_3 の活量が、溶出反応には TaCl_4 の活量に関与しており、高温になるにしたがって、 TaCl_3 の活量が増大するため電流効率が増加すると考えられる。

3・3・3 電流効率と電極面積比の関係 電極面積比を変えることにより陰陽両極の過電圧が変化する。陽極過電圧を小さく、陰極過電圧を大にすると、電流効率が図3に示したように変化する。これは、陰極での還元反応が陽極での酸化反応より優先するためであろう。しかし、陰極過電圧が過大になると浴中の TaCl_3 の活量は一定に達するのに対し、 TaCl_4 の活量は増大するから逆に電流効率が低下したと考えられる。これはハフニウムの析出、溶出過電圧測定⁹⁾の結果から推論される。このように電極面積比によって、浴中の析出イオン濃度と溶出イオン濃度比が変化し、電流効率に及ぼす影響は大きい。

3・3・4 タンタル濃度と電流効率の関係 次に TaCl_5 , TaCl_4 , TaCl_3 の浴塩に対する溶解度が問題となる。 TaCl_5 に関しては、 $\text{TaCl}_5\text{-KCl}$, $\text{TaCl}_5\text{-NaCl}$, $\text{TaCl}_5\text{-LiCl}$ 系について、Huber ら⁷⁾の蒸気圧の測定結果からみると、 $\text{KCl} > \text{NaCl} > \text{LiCl}$ となる。他方 TaCl_4 , TaCl_3 については不明であるが、図5から推察すると KCl と NaCl では、 KCl の方が低次塩の溶解度が大きいと考えられる。しかし、図4に示したようにタンタル濃度を増すと収率がかなり急激に減少する。これは、 TaCl_4 の溶解度がそれほど大きくないために、溶解度限界に達すると陽極表面が TaCl_4 で覆われて、 $\text{Ta} + 4\text{TaCl}_5 \rightleftharpoons 5\text{TaCl}_4$ の反応の平衡が左辺にかたよって、 TaCl_5 の濃度が増大するためと考えられる。なお、本実験では TaCl_5 を投入したが、 TaOCl_3 の生成を防ぐために、むしろ溶出溶解により、所要の低次塩濃度の浴塩を作る方が望ましい。

3・3・5 陰極電流密度と析出金属の粒度 温度、浴組成、濃度、電流密度の粒度に及ぼす影響の中、電流密度による影響が最も大きい。陰極電流密度と粒度の関係を図8に示す。低電流密度(5~50 mA/cm^2)において、粒度は比較的大であり、析出金属は綿状に電析した。高電流密度(50~100 mA/cm^2)では、樹枝状に電析した。

以上に述べた電解精製における諸条件について、良好な結果が得られた範囲を示すと、反応温度 800~850°C、陰極対陽極の面積比 1/8 以下、陰極電流密度 20 mA/cm^2 以上、陽極電流密度 5 mA/cm^2 以下、 TaCl_5 の濃度 Ta として 2 wt% 以下となっ

図8 陰極電流密度と粒度の関係(倍率:×50)

た。

本実験は主として製造条件を検討したものであり、そのため最初から純度の高い金属タンタルを使用した。低品位の粗金属タンタルを精製する実験は今後行なう予定である。

4 ま と め

1) KCl , NaCl の融解塩中で Ta と TaCl_5 の反応に電解還元を重畳して、タンタルの低次塩を生成させることができた。

2) Ta の低次塩の電解精製における製造条件について、収率を主眼とした条件範囲を求めると次のようになった。

温度: 750~850°C では 850°C が最良

投入 TaCl_5 の濃度: Ta として 2%(wt) 以下が適当

陰極対陽極の面積比: 1/8 以下

陽極電流密度: 5 mA/cm^2 以下

陰極電流密度: 20 mA/cm^2 以上

上記の最良条件下で電解精製を行なったところ Ta 中の不純物(金属成分)の分離は良好で、純度 99.9% の金属タンタルを使用した場合でも精製効果があった。

Ta 中の不純物の分析に協力された名古屋工業技術試験所、森田 清氏に対し深く感謝いたします。

9) 桐原, 坂倉, 大野, 第 53 回日本金属学会誌概要 52 (1963).