

5. 総 括

前報で報告した 18n 硫酸浴からは灰色硬質の有望な金属 セレンを電着するのであるが、ひどい pitting hole を生ずるのでこれを防止するため醋酸、エチルアルコール 或は界面活性剤を添加して電着を試みてみた。その結果

- (1) 氷醋酸の10%又は96%アルコールを5%程度添加することにより pitting を完全に防止することが出来た。然し黒色非金属状の剥ぐれ易いものを電着し却つて悪影響がある。従つてこれらの添加剤は用いるべきでないことがわかつた。
- (2) β -ナフタレン・スルホン酸の0.5%或は p-フェノール・スルホン酸ソーダの0.03%の添加で完全に pitting を防止し、灰色平滑で有望な電着状態を得た。但し、界面活性剤の添加量を多くするか又は少量添加の場合でも電解を繰返すと電着浴はだんだん汚染されてくる。従つて界面活性剤の使用は実用上未だ残された問題がある。

終りに臨み本研究を行うにあたり終始御指導を賜つた 浅岡忠知教授に謝意を表する。また種々御援助下さつた中川孝之先生に深謝する。

文 献

- 1) 安川, 位崎及び石野 : 富大工学部紀要, 7, (1956) 68
- 2) Hippl 及び Bloom : J. Chem. Physics, 18, (1950) 1243
- 3) 位崎及び安川 : 富大工学部紀要, 3, (1951) 91
- 4) 安川, 位崎及び石野 : 富大工学部紀要, 7, (1956) 62
- 5) Saunders : Journ. Phys. Chem., 4, (1900) 423

セレンの電着に関する研究 (第5報)

硝酸浴及び塩酸浴について

安 川 三 郎
位 崎 敏 男
龜 谷 啓 一

On the Electrodeposition of Metallic Selenium (The 5th Report)
On the Nitric and Hydrochloric Acid Baths

Saburo YASUKAWA
Tosio IZAKI
Keiiti KAMETANI

The nitric and hydrochloric acid baths were investigated as the electrolytic bath of metallic Se. The results are as follows:—

- (1) In order to deposit Se from nitric acid bath, it is necessary that the concentration of acid under 5n, and more the deposits from nitric acid bath are not favorable.
- (2) In hydrochloric acid bath, Se deposits in any concentration until 12n, but no favorable deposit is obtained under 10n.

1. 緒 言

前報^{1)~4)}は主として硫酸々性浴からのセレンの電着について報告してきた。而して金属セレンを電着せしめるには浴の酸性度を相当高める必要があり 18n 附近が最適であるところが Hippel 等の報告⁵⁾及び著者等の追試実験によつて明らかになつた。また Hippel 等は同報告に於て硫酸以外の他の酸性浴に於ても成功したと附記している。0.5n 以下の稀薄な硝酸及び塩酸浴からの電着については既に著者等の報告¹⁾したところであるが非金属状のもの¹⁾の含有量が多く金属性結晶核は点在する程度であつた。そこで硫酸の場合と同様に濃厚な硝酸浴又は塩酸浴を用いれば金属状セレンを電着せしめ得るものと期待される。但し最適電解温度は 90~100°C と云う高温なので濃硝酸や濃塩酸の場合には析出セレンを溶解するのではないかと云う疑問は起る。また普通には塩酸の最高濃度は 12n であり硫酸の場合のように高い酸性度迄の実験を行うことは出来ない。然し硝酸浴又は塩酸浴からは蒸発乾固し昇華することにより容易に酸化セレンを回収出来ると云う利点がある。而して Hippel 等の報告には硫酸以外の他の酸の浴については実験値が示されていない。そこで著者等は 12n 迄の濃厚な硝酸浴及び塩酸浴についてセレンの電着を試みてみた。以下にその概略を報告する。

2. 電着実験の方法

前報迄の実験の結果、最適と考え得る条件をそのまま用いた。即ち電着浴は昇華法で精製した酸化セレン 850g を 1L の酸に溶解したものをを用いる。酸は前報迄は主として硫酸を用いたが、本報では種々の濃度の硝酸及び塩酸を用いた。電極、陰極板の前処理、電源等は前報迄に用い又は行つた方法と全く同じであるのでここでは省略する。但し電解槽は前報に於てはピーカーを用いたが、本報の実験では第 2 報の場合と同様に 100cc の三頸フラスコを用いた。これは電着温度が 95°C 附近と云う高温なので電着液の蒸発を防ぎ密栓して行つた必要があるからである。猶、浴に定電圧を与えて電流密度と時間との関係を求める実験は前報迄に報告した各種の浴についての結果と比較検討する必要があるので電極、極間距離、浴電圧、電解温度等の条件を前報迄に行つたものと全く同じにして行つた。

3. 実験結果

実験結果は何れも同一条件で 2~4 回繰返し行いその平均の結果を示した。電流密度は 4~50 A/dm² の範囲で種々変化して多数の実験を行つたのであるが何れもそれ程良好な状態の電着は見られず、表には 20A/dm² の実験結果のみを示しておいた。表中の電析程度を示す記号については第 2 報に於て述べたのでここでは省略する。

(a) 硝酸浴からの電着

硝酸濃度を種々に変えた浴につきその他の条件を同一として定電圧を与えて電解を行い、電流密度と時間との関係曲線を求めた結果を図-1 に示す。また電流密度を 20A/dm² に一定にして電着状態を観察した結果を表-1 に示す。

(b) 塩酸浴からの電着

塩酸濃度を変えた数種の浴につき定電圧の電解を行つた場合の電流密度と時間の関係曲線を 図-2 に示す。また定電流密度 20A/dm² で電解を行い電着状態を観察した結果を表-2 に示す。

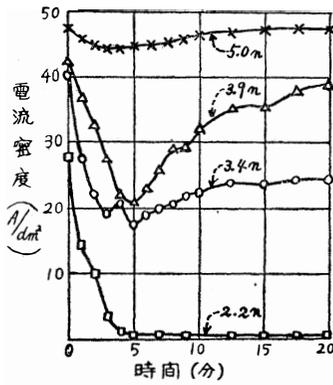


図 — 1 硝酸浴の電解

陰極 : Pt, 極間距離 : 20mm

SeO₂ : 850g/L, 電解浴 : 100cc

電解電圧 : 11.5V, 電解温度 : 95°C

表 — 1 硝酸浴からの電着

陰極 : Ni板, SeO₂ : 850g/L, 電流密度 : 20A/dm²

電着温度 : 95°C, 電着時間 : 7分

No.	硝酸濃度 n	電析程度	備 考
5	2.2	G	黒色少し灰色, はぐれ
6	3.4	H	黒色, はぐれ
7	3.9	H	" "
8	4.6	H	" "
9	5.0	—	電着せず, 水素の発生のみ
10	7.7	—	" "

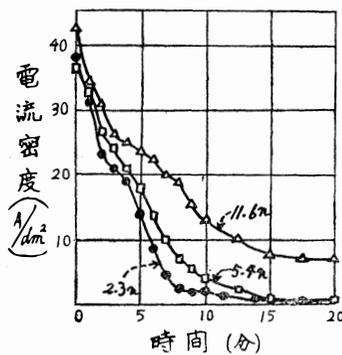


図 — 2 塩酸浴の電解

陰極 : Pt, 極間距離 : 20mm

SeO₂ : 850g/L, 電解浴 : 100cc

電解電圧 : 11.5V, 電解温度 : 95°C

表 — 2 塩酸浴からの電着

陰極 : Ni板, SeO₂ : 850g/L, 電流密度 : 20A/dm²,

電着温度 : 95°C, 電着時間 : 4分

No.	塩酸濃度 n	電析程度	備 考
12	2.3	G	黒色, 少し灰色, はぐれ
13	5.4	G	" " "
14	11.6	F	灰黒色, 少々良好

4. 実験結果の考察

(a) 硝酸浴からの電着について

図一 から明らかな如く硝酸の 2.5n 附近或はそれ以下の濃度では数分にして電流は殆んど流れなくなり、電着物には非金属形のものの含有量が相当多いと考えられる。硝酸濃度 3~4.5n の範囲では一応セレンの電着が見られ電流は急に流れにくくなるが、約5分経過後頃から次第に又流れるようになる。これは電着物が金属形に転移した為に流れるのではなく除々に溶解して抵抗を減ずるためであると思われる。従つて陰極からは盛んに水素ガスが発生し電着量も少くなる。硝酸濃度 5n以上では最初から相当大きい電流が流れるが陰極からは水素が発生するだけで電着物は得られない。

次に表一 から電着状態について述べると、何れの条件に於ても良好ではない。殊に硝酸 3~4.5n の範囲では電着量も少く黒色で剥ぐれ易く 2.5n 以下の稀硝酸浴の場合より悪い。これは電着セレンが除々に溶解する状態にあり陰極より水素が出るからであろう。

結局、水素イオンを十分供給出来る濃度ではセレンの電着は見られず、電着の見られる状態では水素イオン濃度が十分でないため良好な電着層は得られない。

(b) 塩酸浴からの電着について

図二 から明らかな如く塩酸の稀薄な場合は約 20分経過後には殆んど電流が流れなくなる。従つて電着物は殆んど非金属状とみられるが電解初期には硝酸稀薄浴よりも稍々多く流れていることから幾分良好のようにも思える。凡そ 10n 以上では稍々有望で 20分経過後にも 7~8A/dm² 流れる。これは硫酸の 12n 浴の実験結果と大体匹適している。而して 12n 迄の全範囲の濃度の浴から電着は可能である。

電着状態は硝酸浴の場合より良いが、やはり黒味を帯びて剥ぐれ易い。而して約 10n 以上の浴では稍々良好であるが、18n硫酸浴と比較すると遥かに劣る。従つて濃塩酸浴を 18n 硫酸浴の代用に使用することは不可能のようである。

5. 総 括

前報迄に報告した濃硫酸浴の基礎条件をそのまま使用し濃硝酸浴及び濃塩酸浴に於ても同様良好な金属セレンが電着するか否かを検してみた。その結果 (1) 硝酸濃度約 5n 以上では電着せず、5n 以下では電着はするが良好な電着層は得られない。(2) 塩酸の場合は 12n 迄の全範囲の濃度の浴から電着は可能であるが、稍々良好な状態の得られるのは凡そ 10n 以上の浴である。然し濃硫酸浴程には良好な状態ではない。

終りに臨み、終始御懇篤な御指導を賜つた浅岡忠知教授並びに種々御援助下さつた中川孝之先生に深謝する。

文 献

- 1) 位崎及び安川：富大工学部紀要，3，(1951) 91
- 2) 安川，位崎及び石野：富大工学部紀要，7，(1956) 62
- 3) 安川，位崎及び石野：富大工学部紀要，7，(1956) 68
- 4) 安川，位崎及び亀谷：富大工学部紀要，7，(1956) 71
- 5) Hippel 及び Bloom：J. Chem. Physics, 18，(1950) 1243