

滿俺鑛處理に關する基礎研究 (第7報)

電解液の安定性に就て

石原富松* 福島清太郎**

Fundamental Researches on Metallurgical Treatment of Manganese Ores. (VII) Studies on the Stability of the Electrolyte. By Tomimatu ISIHARA and Seitaro HUKUSIMA.

The electrolytic deposition of manganese was carried out in a catholyte pH 7 to make the hydrogen evolution at the cathode as suppressive as possible. Though the neutral or weak alkaline solution of the electrolyte is favourable to obtaining good current efficiency, divalent manganese ion in its solution is very unstable and leads to the formation of manganese ions of higher valency owing to oxidation of exposure to air; that is the solution becomes cloudy, then gradually brown, finally precipitates colloidal manganese hydroxide or its oxidation products which is detrimental to manganese deposition because of lowered current efficiency and formation of nodular or treed deposits. So, the writers investigated the stability of the electrolyte of which components were principally manganese and ammonium sulphate, manganese sulphamate and ammonium sulphate, and manganese and ammonium sulphamate mixed solutions.

The relationship between the rate of the precipitated manganese to the total manganese in the solution, and various conditions of the solution are compared in Table 1 and Figs. 1~4. In another series of experiments the buffering effect of ammonium sulphate and ammonium sulphamate at various manganese concentrations were determined by titration with NaOH solution and are shown in Figs. 5~7. Finally, a study was made to determine the possibility of electrowinning manganese using sulphamate bath and the experimental results are shown in Tables 4, 5 and Figs. 8~11. A comparison between the sulphamate process and the sulphate process is made, pointing out the chief advantages and disadvantages. (Received Nov. 30, 1953)

1. 緒 言

滿俺電解製鍊はその電氣化學的性質上、陰極液を中性乃至弱アルカリ性に保つて電解するのであるが、周知の通り、2價の滿俺溶液は中性、弱アルカリ性に於ては極めて不安定で、容易に酸化されて沈澱を生ずる。之等は陰極に吸着されて樹枝狀、又は瘤狀電着の原因となる事は既に認められている。沈澱生成の根本原因は滿俺の水溶液が加水分解する事にあり、従つて沈澱を完全に防止する爲の手段としては加水分解を抑制する程度迄、液のpHを下げるよりほかないのであるが、他面に於て滿俺を陰極に効率よく電着させるには水素イオン濃度を減じて水素イオン放電による電流消費を可及的に少なくする事が要求される。此の兩者相反する性質を解決する手段として、電解液には $MnSO_4$ 溶液に多量の $(NH_4)_2SO_4$ を配合したものを使用し、更に SO_2 を添加して液を還元雰囲気を保つことによつて、滿俺溶液の加水分解の結果生ずる水酸化物の酸化を防ぐ事が従來採られてきた方法である。しかし筆者等が實驗中経験したところに依れば、これとても猶完全なものではなく、pH=7~8に於ては電解液調整後、電解開始以前、既に膠狀の沈澱を生ずる事が多かつた。筆者等は此の點を問題とし、沈澱生成の機構及び沈澱の組成を明らかにする事を計畫し、本報に於ては、先づ電解液の安定性に就いて、その主要項目たる溶液の沈澱生成量を比較し、更にpHに對する溶液の緩衝性に關して實驗を行い、その結果を検討して滿俺電鍊浴として最も適當な溶液組成を求めた。猶、沈澱の生成及び液の緩衝作用に就ての報告は一、二見受けられるが、¹⁾²⁾³⁾ 孰れも簡略で詳細な結果を述べていない。

選鑛製鍊研究所報告 第178號

* 東北大學名譽教授 選鑛製鍊研究所前所長

** 東北大學選鑛製鍊研究所

1) Dean, Rignald S.: Mining Eng. 4 (1952) 56.

2) Dean, Rignald S.: Elect. Manganese and Its Alloys. New York (1952), 38.

3) Agladze, R. I.: Bull. Acad. Sci. Georgian, SSR. 3 (1942); 1027, C. A. 41, (1947), 3377.

試料は主として MnSO_4 と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の混合溶液を用い、その外スルファミン酸 HSO_3NH_2 溶液に MnCO_3 を溶解してスルファミン酸満俺 $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ を作成し、 $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及び $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ の各混合溶液についての検討も行った。

2. 実験並びに考察

実験1 豫備実験

MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ の $\text{Mn}=50 \text{ g/l}$, 及び之に配合すべき各種のアンモニウム鹽に就ても夫々 200 g/l の溶液を豫め作成しておき、之を 1:1 又は添加鹽を二種類とつて満俺溶液 1 に對して 0.5 即ち 1:0.5+0.5 の割合で混合した試料 100 c.c. をとり、硫酸、アンモニヤ水で pH を調節した後、一定温度で空氣中に放置した。一定時間經過の後に之を濾過して沈澱を 3% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液で充分に洗滌し、更に亞硫酸溶液で還元溶解して沈澱満俺量を定量し、溶液中に存していた全満俺量との比を百分率で求めた。

第1表は各種混合溶液を pH=8, 25°C で 24 時間放置したときの沈澱量である。 MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 浴共に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を添加したものが沈澱量少く最も安定した溶液である事を示し

第1表 各種配合溶液よりの沈澱量

Mn 鹽	添加鹽	溶液混合比	溶液中全Mn量(g)	沈澱 Mn 量 (g)	P.p.t.Mn/T.Mn $\times 100$
MnSO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1:1	2.242	0.0031	0.14
MnSO_4	NH_4SCN	1:1	2.255	0.0064	0.28
MnSO_4	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	1:1	2.242	0.0088	0.39
MnSO_4	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1:0.5 0.5	1.988	0.0195	0.98
MnSO_4	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	1:0.5 0.5	2.144	0.0212	0.99
$\text{Mn}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1:1	2.457	0.0020	0.08
$\text{Mn}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$	$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$	1:1	2.336	0.0157	0.67
MnCl_2	NH_4Cl	1:1	2.057	0.0220	1.07

Mn=25g/l, 各添加鹽=100g/l, 溶液量=100cc.
 25°C , pH=8. 放置時間=24hr.

ている。添加鹽類に就てその中に含まれる NH_4 分の分子量に對する百分率を求めると第2表のようであつて同一重量の添加鹽中に含まれる NH_4 分は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が最も多い。 MnSO_4 浴につ

第2表 各添加鹽中の NH_4 分百分率

添加鹽	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NH_4SCN	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$	NH_4Cl
$\text{NH}_4/\text{M.W.}$ (%)	27.3	23.7	23.4	18.8	13.1	15.8	33.7

いて添加鹽の相異による沈澱量をみると直線的關係ではないが兎に角 NH_4 分減少と共に沈澱が生成し易くなつて來る事が判る。比較のため MnCl_2 についても行ったが試料中最大の沈澱量を示した。

実験2 放置時間に對する沈澱量の比較

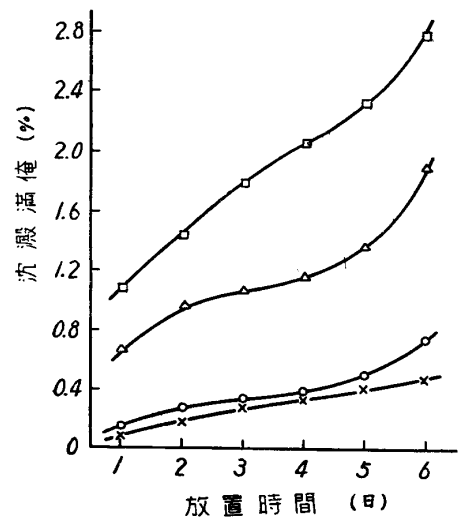
pH 調節を行った當初、溶液は少々黄色を帯びてはいるが肉眼的觀察では猶眞溶液の状態を保っている場合でも空氣中に放置すれば、時間の經過と共に酸化が進行し褐色の沈澱が生じて來る事が實驗中認められたので、時間に對する沈澱量を比較するため前記の要領で作成した溶液を 25°C で空氣中に放置し、1日經過毎の沈澱量を6日間測定した。

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 混合溶液の外は不安定で酸化速度の大きい事が判る。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 混合溶液でも $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 浴の方が少々安定度が高いようではあるが MnSO_4 浴との間にさほどの差は認め

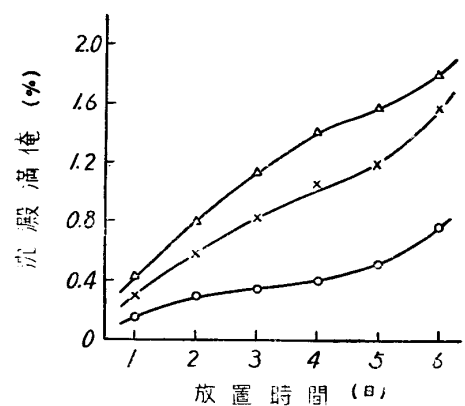
られない。第2圖は $MnSO_4$ 浴に配合するアンモニウム鹽を變えた場合の比較である。沈澱は時間と共にその量を増す。又金屬鹽水溶液からの水酸化物の沈澱中には多量の金屬鹽が吸着される事も一般に認められている。従つて溶液中の Mn^{++} 濃度は沈澱量増加と共に減少し、出發當初の條件より次第に變化して行くが、元々溶液は濃厚であるから此の點についての影響は余り大きなものでなく濃度は一定に保たれているものと考えてよい。従つて放置時間に対する沈澱量は直線的に増加すると推察されるが、圖に示す如く、最初の沈澱生成量、即ち酸化速度は拋物線的に次第に減少するが、5、6日後の測定では反對に増加の傾向が認められる。 NH_4^+ イオンの緩衝作用により、沈澱生成の際の溶液の pH 變化は無視し得るものと考えられるから、原因は放置時間の経過と共に生長する液面の表皮によるものと思われる。即ち空氣に接した開放面は早く酸化されるが、之が沈澱せずそのまま表面を覆い、時間と共にその厚さを増加する。その結果、空氣との接觸を妨げる事になり、酸化速度が減じ、従つて沈澱量は次第に減少の傾向を示すのである。一方液面の皮膜は厚さの増加と共に不安定となり、一部が缺けて器底に沈澱し、液面が再び露出されて酸化速度を増し、之が終りの5、6日の測定結果に影響を與えるのであろう。

實驗3 満俺濃度及びアンモニウム鹽濃度の影響

満俺濃度及びアンモニウム鹽濃度の影響に就いて實驗を行つた。前記の如く、満俺溶液の酸化沈澱は鹽の加水分解の結果である故、従つて當然濃度によつて影響される。又アンモニウム鹽の添加は溶液に緩衝性を與え、其他満俺鹽と錯鹽を作る事によつて安定な會合イオンたらしめ、溶液の安定性を高める作用があると考えられている。³⁾ そこで両方の濃度の影響をみるために、 $Mn=5, 25, 45 g/l$ の溶液に對し、添加すべきアンモニウム鹽を溶液中に存する満俺量と當モルに相當する量を中心に加し、 $pH=8, 25^\circ C$ で3日間放置したときの沈澱量を比較した。試料には、 $MnSO_4 + (NH_4)_2SO_4$ 、 $Mn(SO_3NH_2)_2 + (NH_4)_2SO_4$ 、及び $Mn(SO_3NH_2)_2 + NH_4SO_3NH_2$ の三種をとつた。全般に $Mn=25, 45 g/l$ の間にはさほどの開きはないが、 $Mn=5 g/l$ の場合はアンモニウム鹽量の減少によつて急激に沈澱量を増して來る。又 $NH_4SO_3NH_2$ 添加浴はこの場合も $(NH_4)_2SO_4$ 添加浴に比して酸化の早い事が判る。溶液中に存する満俺量と當モルのアンモニウム鹽量は第3表の通りである。若し溶液中に於て、アンモニウム鹽の當モル若しくは數モルが満俺鹽と複鹽或いは錯鹽を生成するものとするれば、そのモル數に相當する添加量を折點として曲線は明確に安定、不安定の二つの傾向を示すと考えられる。しかし得られた曲線は連続的であり、上記の關係は明瞭でない。之は即ち、假に複鹽又は錯鹽を作るにしても一定の組成のものではなく、 $(NH_4)_2SO_4$ 量の増加によつて組成が變化して行くものと考えられるが、此の點については既に Agladze 氏も指摘しているところである。⁴⁾ 猶、 $(NH_4)_2SO_4=140 g/l$ よ

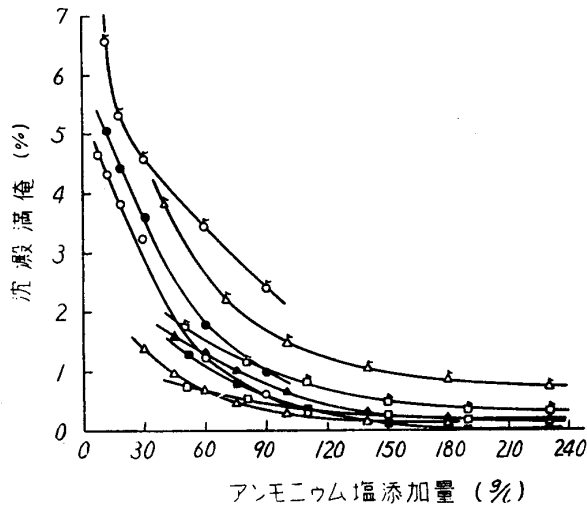


第1圖 放置時間に対する満俺沈澱量
 $pH=8, 25^\circ C, Mn=25g/l,$
 各添加鹽=100g/l
 -○- $MnSO_4 + (NH_4)_2SO_4$
 -△- $Mn(SO_3NH_2)_2 + NH_4SO_3NH_2$
 -×- $Mn(SO_3NH_2)_2 + (NH_4)_2SO_4$
 -□- $MnCl_2 + NH_4Cl$



第2圖 $MnSO_4$ 浴に於ける添加アンモニウム鹽の比較
 $pH=8, 25^\circ C, Mn=25g/l,$
 アンモニウム鹽=100g/l
 -○- $(NH_4)_2SO_4$
 -×- NH_4SCN
 -△- CH_3COONH_4

り以上の添加量に於ては沈澱量は殆んど等しく、即ち 140 g/l 附近より $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 混合溶液と



第3圖 満俺濃度及びアンモニウム鹽添加量の影響

pH=8, 25°C, 放置日數=3日

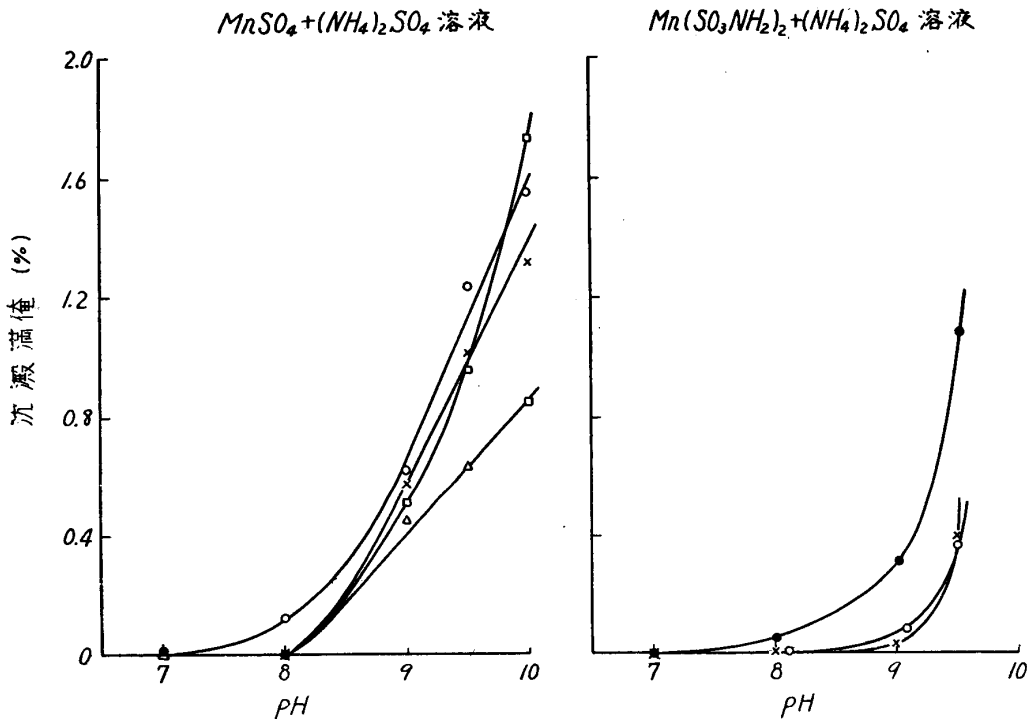
-○-	MnSO_4	+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Mn=5 g/l
-△-	"	"	"=25 "
-□-	"	"	"=45 "
-●-	$\text{Mn}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$	+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	"=5 "
-▲-	"	"	"=25 "
-■-	"	"	"=45 "
-◇-	$\text{Mn}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$	+ $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$	"=5 "
-△-	"	"	"=25 "
-占-	"	"	"=45 "

としては最も安定な溶液構造になるものと推考される。この事は電解に際し、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 添加量として、この附近から電着状態が最も良好になる事と量的に一致を示しているのは興味ある点と思われる。⁵⁾

實驗4 還元剤添加の影響

$\text{MnSO}_4, \text{Mn}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ に夫々 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 150 \text{ g/l}$ を配合した溶液に對して 5 種類の還元剤を選び、各 0.1 g/l を添加し pH=7~10 に於て 1 日放置したときの沈澱量を比較して還元剤添加の効果を検討した。

満俺水溶液はアルカリ性では 2 價の満俺そのものが還元剤となり、液中に溶解している空気中の酸素によつて酸化され、より安定な 4 價の状態に原子價が上昇する傾向を示すのであるから、添加すべき還元剤はアルカリ性に於て 2 價の満俺より強い還元剤である事、しかも満俺電着に悪影響を及ぼさないものである事が必要である。採用した還元剤は孰れもその添加は極めて有効であり、pH=7 では全く沈澱を生ぜず、pH=8 迄は沈澱抑



第4圖 添加剤の影響

25°C, 放置日數=1日, Mn=25g/l, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=150\text{g/l}$
 ○ $\text{SO}_2=0.1\text{g/l}$ × $(\text{NH}_2\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4=0.1\text{g/l}$ △ $(\text{N}_2\text{H}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4=0.1\text{g/l}$
 □ $(\text{NH}_2\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6=0.1\text{g/l}$ ● $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2=0.1\text{g/l}$

4) Agladze, R. I.: J. Gen. Chem. (U. S. S. R.), 10 (1940), 340; C. A. 34 (1940), 7702.

5) 石原富松, 福島清太郎: 選研彙, 8 (1952), 205.

制効果は著しい。しかし pH>8 に於ては急に沈澱は増えて来る又、一般に $Mn(SO_3NH_2)_2$ 浴の方が還元剤の効果が顕著である。5種の還元剤のうち、ヒドロキシラミン、ヒドラチンは特に有効で、 $Mn(SO_3NH_2)_2$ 浴に於けるヒドロキシラミンの添加は pH=9 に於ても猶殆んど沈澱を生じない事を知つた。有機

第3表 溶液中の Mn 量に對する當モルアンモニウム鹽量

Mn濃度 (g/l)	5	25	45
アンチモン電極			
(NH ₄) ₂ SO ₄	12.02	60.12	108.22
NH ₄ SO ₃ NH ₂	10.38	51.92	93.46

還元剤の一例として、任意にヒドロキノンを採用したが、之はキノンへの酸化が早く、又ヒドロキノンと分子化合物のキノヒドロンを生じて、還元剤の効力を失うと共に、溶液に黒褐色の色を與えて不適當である。又後述する如く、電着に及ぼす還元剤の影響をみると、SO₂ 添加は電流効率を高め、緻密な電着を得るが、電着した金屬満俺は灰白色、乃至灰色を呈するものとなる。一方ヒドロキシラミンは電流効率には影響ないが銀白色の電着を得る。よつて兩者の性質を兼備えるような化合物としてニチオン酸ヒドロキシラミン (NH₂OH)₂H₂S₂O₆ を作成し、實驗した結果、還元剤の効果としては (NH₂OH)₂H₂SO₄ と大差ない事を示した。

實驗5 電解液の緩衝性に就いて

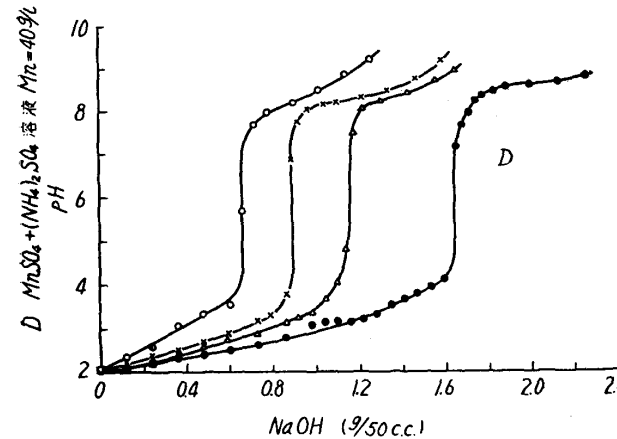
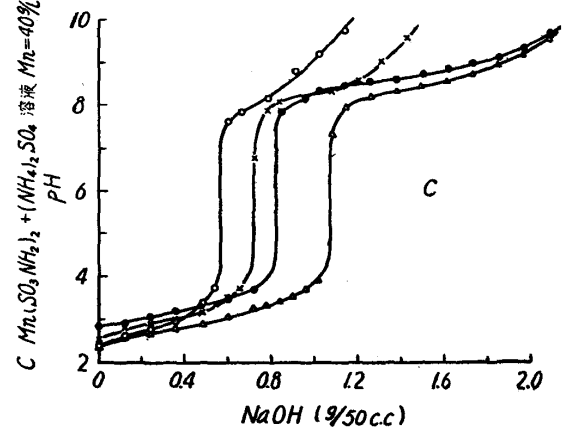
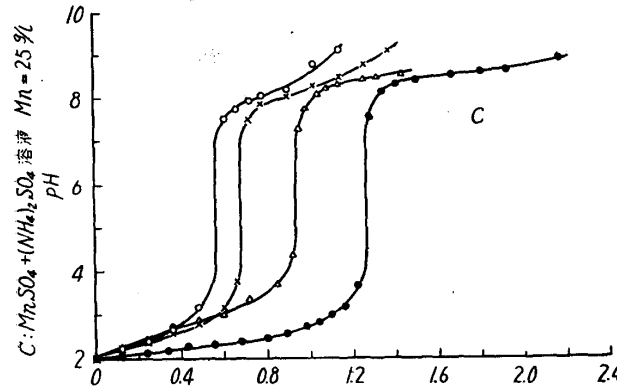
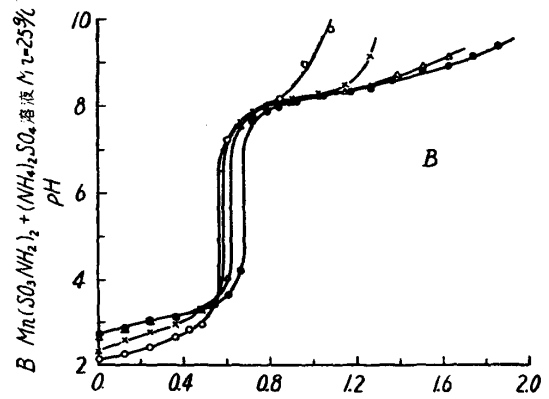
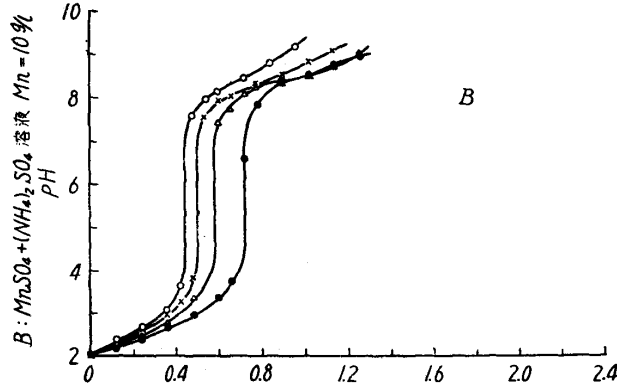
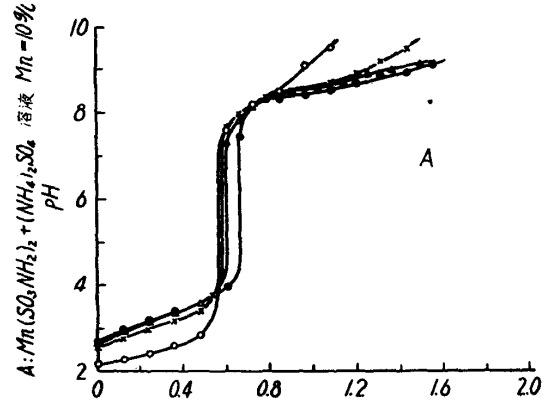
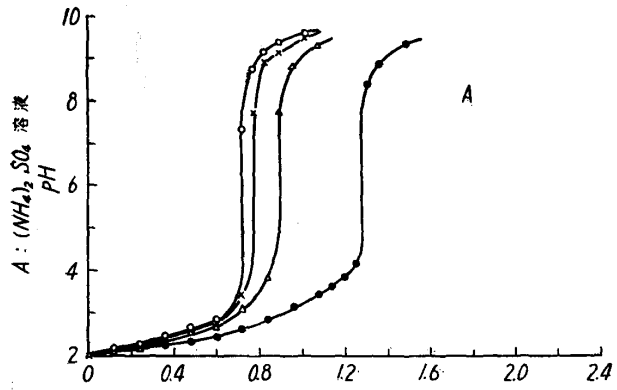
電解中、陰極にはOH⁻ が遊離され、又條件によつては陽極液の擴散も起る等、⁵⁾ 電解液は非常に pH の變化をうけやすい状態下にある。しかるに良好な電流効率を保持するには嚴密な調整を行つて、常に一定範圍内に陰極液の pH を保つ事が要求され、従つて溶液が緩衝性を有する事が電鍍浴として必要不可欠の條件となつて来る。

前項迄の實驗結果より實用性があるのは結局從來通りの (NH₄)₂SO₄ 配合溶液である事が判明したから、主として (NH₄)₂SO₄ 添加の際の緩衝性について實驗した。組成は MnSO₄, Mn(SO₃NH₂)₂ の Mn=10, 25, 40 g/l 溶液に (NH₄)₂SO₄ 又は NH₄SO₃NH₂ を夫々 50, 100, 150, 200 g/l 添加したもの 50c.c. をとり、硫酸を以て pH=2 附近迄下げておいて、NaOH 溶液をビュレットより滴下しつゝ、アンチモン電極によつて測定した。アンチモン電極を使用し、又試料は濃厚であるから、勿論精確な結果は期し難いが、測定中觀察された事項は次の通りである。

NaOH 滴下の際、部分的に pH が高まつて白色沈澱を生ずるが、液を攪拌しつゝ滴下すれば、沈澱の防止、或は一部沈澱が生成しても消去する事が出来る。しかし pH=3 以上になると沈澱は消えても液が少々黄色を帯びるようになり、次で黄褐色に變じ、滴下と共に着色の度を強め、その間に pH は徐々に増加して行く。pH=4~7 の範圍は全く緩衝性なく、pH=7 以上に於ては生じた沈澱はそのまゝ褐色の膠狀懸濁となつて浮游する。更に滴下を續けるときは Mn(SO₃NH₂)₂ 浴では pH=8.2 附近に於て膠狀浮游物は急激に凝結する。之は勿論、出發當初の條件で異なるが、凝結は NaOH による満俺沈澱の完了とみるべきで、その後は滴下による pH の上昇は少々速くなる。この現象は Mn(SO₃NH₂)₂ 浴、特に NH₄SO₃NH₂ 添加の際に明瞭に現われるもので、MnSO₄ 浴ではさほど明瞭ではない。溶液の緩衝作用が NH₄⁺ イオンによるものである以上、NH₄SO₃NH₂ 添加浴より當然 (NH₄)₂SO₄ 浴の方が優れていることは第2表よりも知るところであり、第5~7圖にも明らかである。

實驗6 スルファミン酸鹽浴による電解

Mn(SO₃NH₂)₂ を主體としたスルファメート浴による小規模の電解實驗を第4報に記した要領で行つてみた。100c.c. ビーカーを電解槽とし、之に電解液 50c.c. を入れ、1.5×2cm 銅板の裏面に石炭酸樹脂を焼付けて絶縁したものを陰極とし、陽極には白金板を使用した。電解温度は 30°C、電解時間は毎回 30 min とした。結果は第8~11圖、及び第4表に示す如くである。此の程度の實驗より一般的結論を求めるのは困難なるも、大體スルファメート浴は硫酸鹽浴に比して、一・二の點を除いては特に優れた性質は有していないものようである。



第6圖 $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液の緩衝作用

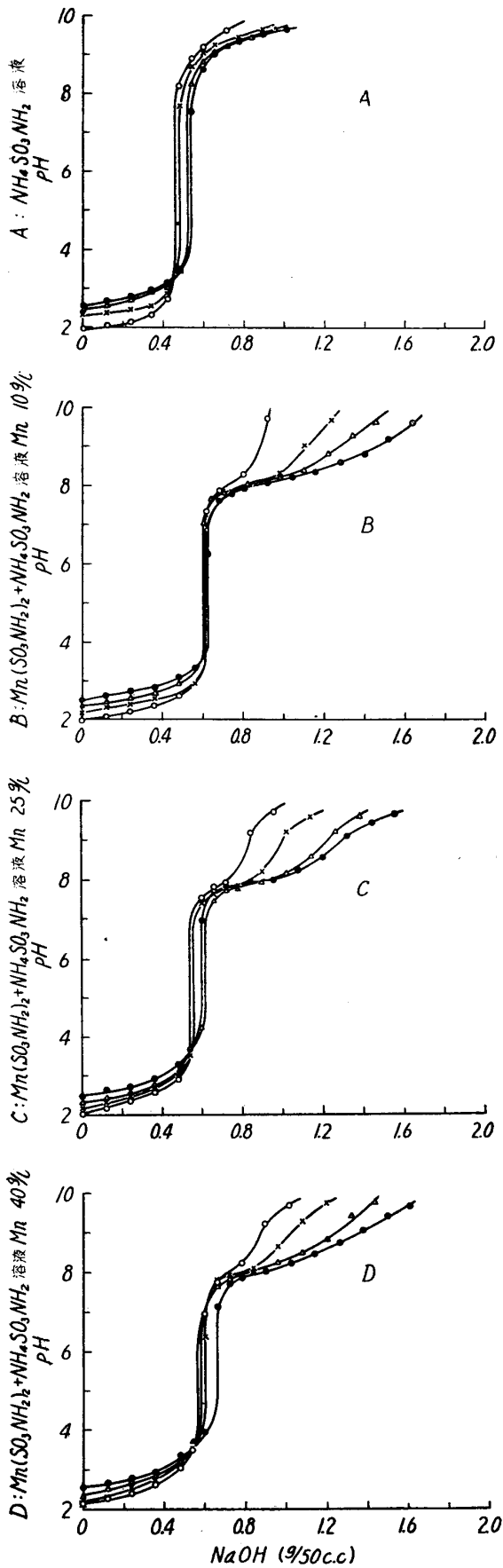
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 50 \text{ g/l}$
- x- " = 100 "
- △- " = 150 "
- " = 200 "

a) 電流密度の影響

電解浴組成は Mn=25 g/l の $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 及び $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 又は $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2 = 150 \text{ g/l}$ の混合溶液で、2~14 A/dm² の範囲に電流密度を變化した。 $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ 添加浴は前述のように安定性がなく pH > 7 では懸濁して來るので pH=7, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 添加浴は pH=8

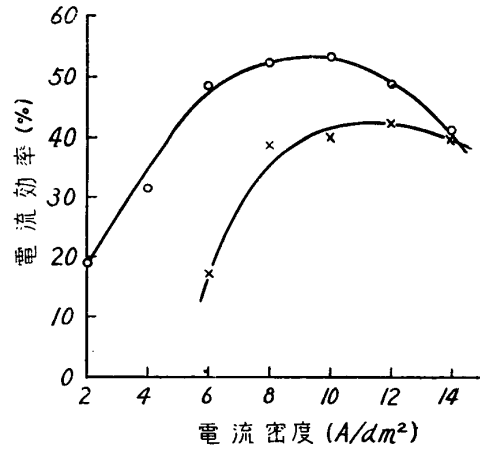
第5圖 $\text{MnSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液の緩衝作用

- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 50 \text{ g/l}$
- x- " = 100 g/l
- △- " = 150 "
- " = 200 "



第7圖 $Mn(SO_3NH_2)_2 + NH_4SO_3NH_2$ 溶液の緩衝作用
 -○- $NH_4SO_3NH_2 = 50$ g/l
 -x- " = 100 "
 -△- " = 150 "
 -●- " = 200 "

とした。結果は第8圖に示した。低電流密度では兩浴とも電流効率低く、電着も悪いが電流密



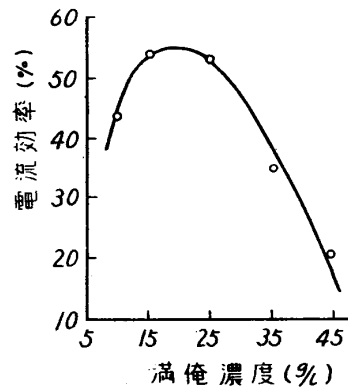
第8圖 電流密度の影響

○- Mn=25 g/l, $(NH_4)_2SO_4=150$ g/l, pH=8
 -x- Mn=25 g/l, $NH_4SO_3NH_2=150$ g/l, pH=7
 30°C, 電解時間=30 min.

度を上げれば、電流効率、電着状態とも急速に改善されて来る。しかし一般に $NH_4SO_3NH_2$ 添加浴は電解に於ても $(NH_4)_2SO_4$ 添加浴より劣り、電流効率は低い。電流効率最高の電流密度は $(NH_4)_2SO_4$ 添加浴では 10 A/dm², $NH_4SO_3NH_2$ 添加浴では 12 A/dm² で、その際の電着も銀白色で満足すべきものである。このように高電流密度で電着及び電流効率が良いという點は注目すべきであり、適當條件を求めて更に電流効率を改善すれば、高速度電着浴として考慮に値するものであろう。

b) $Mn(SO_3NH_2)_2$ 濃度の影響

Mn=10~45 g/l, $(NH_4)_2SO_4=150$ g/l, pH=8, 電流密度 10 A/dm² で電解した。電流効率、電着状態共に低濃度満俺溶液の方が良好であ

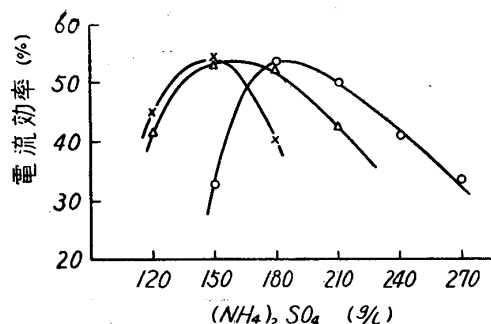


第9圖 $Mn(SO_3NH_2)_2$ 濃度の影響
 $(NH_4)_2SO_4=150$ g/l, pH=8, 30°C
 $D_k=10$ A/dm², 電解時間=30 min

る。Mn=35 g/l 以上の濃厚溶液では電着は灰色で電流効率も低い。

c) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 濃度の影響

満俺の高濃度溶液に於ての電流効率, 電着状態の悪化を $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 添加量を増すことによつて改善しようと試み, Mn=35 g/l の溶液に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=150\sim 270$ g/l を添加して, 電流効率,



第10圖 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 量の影響

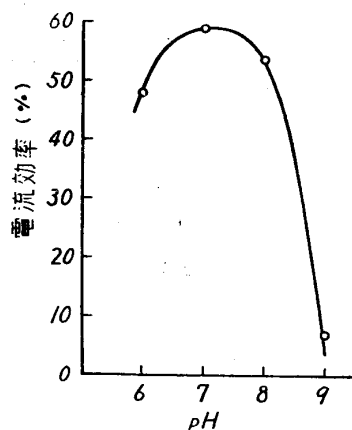
-x- Mn=15 g/l

-Δ- =25 "

-○- =35 "

pH=8, 30°C, $D_k=10$ A/dm²

電解時間=30 min.



第11圖 pH の影響

Mn=25 g/l, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=150$ g/l

30°C, $D_k=10$ A/dm², 電解時間=30 min.

電着状態の推移をみた。猶, Mn=15, 25 g/l についても, 念のため $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=150$ g/l の前後に添加量を変化してみた。Mn=35 g/l では $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=180$ g/l, Mn=25, 15 g/l では夫々 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=180\sim 150$ g/l, 及び 150 g/l で電流効率は最高となり, 前後の添加量で急激な低下を示している。低満俺濃度溶液では $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 量が 150 g/l 以下に於ても電着状態は良好であつた。

d) pH の影響

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 添加浴では pH=8 迄は電解液中に懸濁を生づる事が殆んどないから, 電流効率, 電着状態もよいが pH=9 に於ては膠状沈澱を生じ, 電流効率低く, 灰色乃至黒色の電着となつて, 事實上電解不能の状態となる。

e) 添加剤の影響

Mn=25 g/l, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=150$ g/l の電解液に各種の添加剤を加えた結果を第4表に示した。SO₂ 添加は電流効率を高め, 電着を緻密にして有効ではあるが, 電着した金属満俺は灰色となる。ヒドロキシラミン添加は電流効率へ直接の影響はないが, 銀白色の金属光澤を有するものを與える。そこで兩者を同時に使用したところ添加量比が 1:1 迄は SO₂ の影響が強くと現われ, 電流効率はよいが, 灰色電着であり, SO₂ を減じ, ヒドロキシラミンの割合を増加すると, 電着は改良されるが電流効率が低下し, 兩者の利點を同時に利用することが出来ない。このことはニチオン酸ヒドロキシラミンの場合にも云い得る事である。また任意に採用した二・三の界面活性剤について試験した結果, 界面活性剤の單獨使用は, その添加によつて電着に焼け, 又は剥離の傾向を生じ, かえつて悪影響を及ぼす。しかし活性剤のうち Polyoxyethylene sorbitan Oleate は SO₂ と各 0.1 g/l を混合添加することにより SO₂ 單獨添加の際の灰色電着を防ぎ, 均一な良電着を得た。そこで第4報で問題となつた SO₂ 添加量の影響について更に實驗を行つてみた。⁵⁾ SO₂=0.1 g/l 前後の添加量に於ける電着状態の悪化, 電流効率の急落が電着結晶粒の粗から密に移る中間過程に起るところに注目し, ある大いさの結晶粒に於て陰極面からの水素氣泡の離脱が潤滑に行かず, 従つて水素吸蔵量が多くなり, そのために電着に皺を生ずる等の電着状態の悪化を來すのではないかと推察した。よつて界面活性剤を加えて溶液の表面張力を減じ, 水素氣泡の離脱を容易にしてやれば, 之を解決し得るであろうと考へた。此の點を確かめるため, 第4報のときと同様, Mn=25 g/l の MnSO₄, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=130$ g/l の混合溶液を pH=7, 電流密度 6 A/dm², 電解温度 30°C の條件で, 唯, 外に Polyoxyethylene sorbitan Oleate を 0.1 g/l 添加した液に就て SO₂ の添加量を順次變化して電解し, その結果を第4報の結果と比較したところ, SO₂=0.1 g/l 前後の單獨添加の際に於ける電着状態の悪化を明らかに除去し得た。混合添加の結果は第6表に示すとうりであり, SO₂=0.2 g/l の添加量に於ては矢張り硫化物

た二・三の界面活性剤について試験した結果, 界面活性剤の單獨使用は, その添加によつて電着に焼け, 又は剥離の傾向を生じ, かえつて悪影響を及ぼす。しかし活性剤のうち Polyoxyethylene sorbitan Oleate は SO₂ と各 0.1 g/l を混合添加することにより SO₂ 單獨添加の際の灰色電着を防ぎ, 均一な良電着を得た。そこで第4報で問題となつた SO₂ 添加量の影響について更に實驗を行つてみた。⁵⁾ SO₂=0.1 g/l 前後の添加量に於ける電着状態の悪化, 電流効率の急落が電着結晶粒の粗から密に移る中間過程に起るところに注目し, ある大いさの結晶粒に於て陰極面からの水素氣泡の離脱が潤滑に行かず, 従つて水素吸蔵量が多くなり, そのために電着に皺を生ずる等の電着状態の悪化を來すのではないかと推察した。よつて界面活性剤を加えて溶液の表面張力を減じ, 水素氣泡の離脱を容易にしてやれば, 之を解決し得るであろうと考へた。此の點を確かめるため, 第4報のときと同様, Mn=25 g/l の MnSO₄, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=130$ g/l の混合溶液を pH=7, 電流密度 6 A/dm², 電解温度 30°C の條件で, 唯, 外に Polyoxyethylene sorbitan Oleate を 0.1 g/l 添加した液に就て SO₂ の添加量を順次變化して電解し, その結果を第4報の結果と比較したところ, SO₂=0.1 g/l 前後の單獨添加の際に於ける電着状態の悪化を明らかに除去し得た。混合添加の結果は第6表に示すとうりであり, SO₂=0.2 g/l の添加量に於ては矢張り硫化物

第4表 添加劑の影響

添 加 劑 種 類	添加量 (g/l)	電 解 液		電流効率(%)	電 着 狀 態
		Mn 濃度	pH		
SO ₂	0.1	25g/l	8	57.9	中心銀白色, 周邊灰色
〃	0.2	〃	7	58.4	灰色
〃	0.2	〃	8	59.9	灰色, 中心部に縦縞の光輝あり
(NH ₂ OH) ₂ H ₂ SO ₄	0.1	〃	7	51.6	緻密, 銀色
〃	0.1	〃	8	46.1	緻密, 銀色, 非常に良好
〃	0.2	〃	7	43.0	更に緻密, 銀白色
(N ₂ H ₄) ₂ H ₂ SO ₄	0.1	〃	7	51.3	緻密, 銀色
(NH ₂ OH) ₂ H ₂ S ₂ O ₆	0.1	〃	8.4	41.2	緻密, 灰白色
SO ₂	0.05	〃	7	55.0	非常に緻密, 中心部に縦縞の光輝銀白色あり, 周邊灰白色
(NH ₂ OH) ₂ H ₂ SO ₄	0.05	〃	7	55.0	非常に緻密, 中心部に縦縞の光輝銀白色あり, 周邊灰白色
SO ₂	0.01	〃	8.5	46.7	非常に良好, 銀白色, 均一な電着
(NH ₂ OH) ₂ H ₂ SO ₄	0.07	〃	8.5	46.7	非常に良好, 銀白色, 均一な電着
ユーカー油	1.0	35	7.6	12.7	灰色, 不良
ソープレスソーフ	0.5	25	7	—	焼け
P.O.S.O.*	0.4	〃	7	23.4	中心灰白色, 周邊灰黑色, 一部剥離
〃	0.1	〃	7.8	29.8	緻密なるも一部剥離傾向あり
SO ₂	0.1	〃	7.8	44.4	非常に良好, 均一
P.O.S.O.	0.1	〃	7.8	44.4	非常に良好, 均一

Mn(SO₃NH₂)₂, (NH₄)₂SO₄ 混合溶液, (NH₄)₂SO₄=150g/l, $D_k=10$ A/dm²
30°C, 電解時間=30 min. *Polyoxyethylene Sorbitan Oleate

第5表 SO₂, (NH₂OH)₂H₂SO₄ 混合添加の影響

SO ₂ (g/l)	0.1	0.075	0.05	0.025	0
(NH ₂ OH) ₂ H ₂ SO ₄ (g/l)	0	0.025	0.05	0.075	0.1
電流効率(%)	56.5	56.2	55.0	51.4	51.6
電着状態	中心銀色 周邊灰色	中心銀色 周邊灰白色	緻密, 中心部に 縦縞の光輝銀色 あり周邊灰白色	銀色	緻密, 銀色

Mn=25g/l, (NH₄)₂SO₄=150g/l, $D_k=10$ A/dm², 30°C, pH=7
電解時間=30 min.

第6表 SO₂, Polyoxyethylene Sorbitan Oleate 混合添加の影響

SO ₂ 添加量 (g/l)	電流効率 (%)	電着状態
0.025	59.7	均一, 銀白色
0.05	16.5	均一, 銀白色
0.075	26.3	緻密, 銀白色, 良好電着
0.1	29.8	均一, 緻密, 銀白色
0.15	60.0	緻密, 中心銀白色, 周邊灰白色
0.2	58.0	緻密なるも周邊灰色, 中心銀白色

MnSO₄, (NH₄)₂SO₄ 混合溶液, Mn=25g/l, (NH₄)₂SO₄=130g/l
Polyoxyethylene Sorbitan Oleate 添加量=0.1g/l, $D_k=6$ A/dm²
30°C, 電解時間=30 min.

に依る灰色の電着を生じて來るが, $\text{SO}_2=0.1 \text{ g/l}$ 迄は大體良好な電着である. 特に $\text{SO}_2=0.75 \text{ g/l}$ の最も電着が悪化する際にも界面活性劑を添加することにより, 銀白色の良好電着が得られた. このように電着状態は改良し得たが電流効率は $\text{SO}_2=0.05\sim 0.1 \text{ g/l}$ の添加量に於て, 依然として低下し, 電流効率の改善は活性劑, SO_2 の混合添加の方法では解決不可能であつた.

3. 結 語

主として MnSO_4 及び $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或は $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ を配合した電解液の安定性について, 溶液を空氣中に放置して生じる沈澱の量を比較し, 更に pH に對する液の緩衝作用について實驗した. その結果 $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 浴は一・二の點を除き MnSO_4 浴に比して特に優れた性質を示さない, 又 $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ の添加は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ に比して總べて劣つており何等の利點もない. 還元劑添加の影響については, SO_2 は有効な添加劑ではあるが, 電着が灰色を帯びるのが缺點である. ヒドロキシラミンは液の安定性を増し, 沈澱抑制作用が SO_2 に比して優れ, 電着も銀白色であるが, 電流効率に直接の貢獻はしない. 兩者を同時に添加しても, 兩者の利點が同時に現れることがなく, 添加量によつて, 孰れか一方の影響が強く現れる. 又 SO_2 に界面活性劑 Polyoxyethylene Sorbitan Oleate を同時に添加することにより, SO_2 單獨添加のときの灰色電着を防ぎ, 銀白色のものに改良することが出来る.

又 $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 浴の電解では第 8~11 圖より明らかな如く, MnSO_4 浴に比して $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 添加量, 電流密度等の電解條件が電流効率へ影響することが甚だ鋭敏であり, 電解條件の調節は更は嚴密であることを要するものようである.

$\text{Mn}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 浴が MnSO_4 浴に比して優れている點は, 還元劑添加の際の効果が顯著で液の安定性がよい事, 及び高電流密度を採用し得る事である.

本研究の一部は文部省科學研究費によつた事を附記して謝意を表す.