

# 「クローム」酸溶液の電解中に 於ける變化に就いて

所員 工學博士 渡邊俊雄

工學士 小川健一

## (I) 緒 言

現今廣く用ひられてゐる「クローム」鍍金は、主に「クローム」酸 ( $\text{CrO}_3$ ) 溶液を以て電解する方法であるから、Carveth 及び Curry<sup>1)</sup> の研究が其の端緒となつたものゝ考へられる。

$\text{CrO}_3$  溶液を電解するに、Cr 析出量は電解時間の経過にともなひ變化し、電解液の組成も其れに従つて變移する。此の事實は古くより其の研究又は實驗に際して認められて居た事柄である。

Skillmann<sup>2)</sup> は 15%  $\text{CrO}_3$ 、2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の溶液を用ひたる場合最も良好なる結果を得て居るが、其の時の Cr 析出量は電解の初めは極く少く、漸次電解時間の経過するに従ひ、増加して一極大値に達する。而して Cr 析出量は其の後次第に減少して、終に電解不能なる事實を認めてゐる。同様の事實に就いては Watts<sup>3)</sup> 又は Stscherbakow<sup>4)</sup> の研究に於ても報ぜられてゐる。

電解液の組成が電解時間の経過と共に變化する事實に就いては、既に以前より認められてゐるが、Stscherbakow<sup>4)</sup> (1927) 又 Roudnick<sup>5)</sup> (1929) は、電極より發生する  $\text{H}_2$  及び  $\text{O}_2$  の量を基として研究してゐる。

一般に  $\text{CrO}_3$  溶液を電解する場合、溶液の組成及び Cr 析出が電解時間の経過に

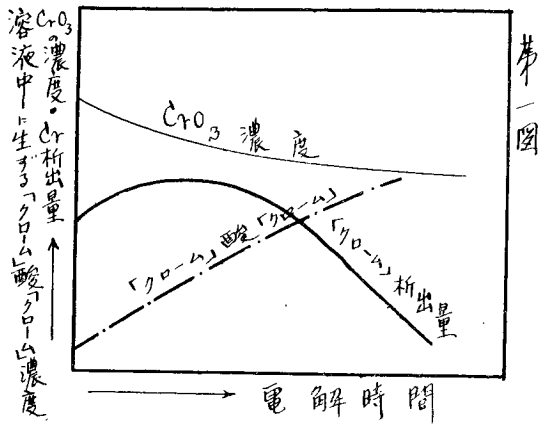
(1) Carveth & Curry (Tr. Am. Electroch. Soc. 7. p. 115. 1905.)

(2) Sargent (Tr. Am. Electroch. Soc. 37. p. 479. 1920.)

(3) Watts (See Metal Ind. Lond. p. 563. 1927.)

(4) Stscherbakow & O. Essin. (Z. Elektroch. 33. S. 245. 1927.)

(5) Roudnick (Z. Elektroch. 35. S. 249. 1929.)



共に變化する狀況は第一圖に示す如くなる。

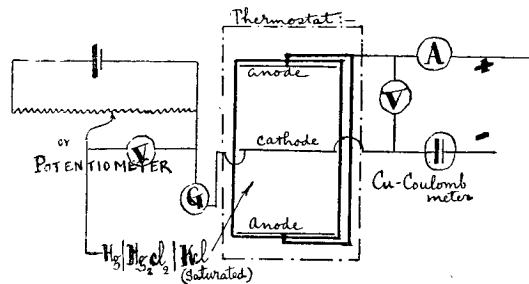
電解時間の経過と共に此等の量の變化する狀況は、又其の條件が異なれば著しく變るべきものにして、此の點に就いては未だ明かでない所が多い。

本研究に於ては其の點を明かにせん爲電解時間の経過と共に、Cr

析出量、溶液組成の變化する狀況に他の條件との關係を求め、尙其れよりして Cr 鍍金の機構を考究した。

實驗方法は第二圖に示す如くにし、又溶液の分析は  $KMnO_4$  及び  $FeSO_4$  を用ひる容量分析法によつた。

第二圖



## (II) 電解時間と「クローム」析出量

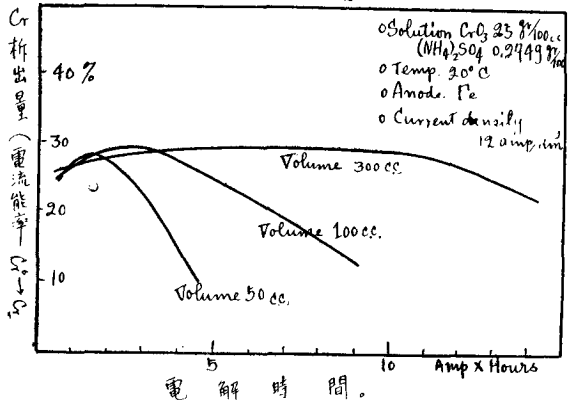
電解時間の経過に伴ふ Cr 析出量の變化狀況は種々の條件に依つて著しく異なるものである。今本實驗により得たる結果を二三示せば次の如くである。

### (a) 電解液の容積

電解液の容積が、Cr 析出量と電解時間の關係に及ぼす影響を求めん爲に一定の電解液 300 c.c., 100 c.c., 50 c.c. の容積を用ひて電解を行ひ、Cr 析出量と電解時間(アンペア時を以てあらはす。)を求めた。其の結果は第三圖の如し。(以下簡單のため實驗により得たる圖面を以て説明する。)

第三圖は電解液の容積大なれば、電解の繼續し得る時間の長きこゝ、即ち結果良好

第三圖 容積



なることを示してゐる。此の事實は溶液組成の變化(後章参照)により容易に説明出来る。

(b) 温度

Cr 鍍金に於ては、温度の影響は非常に重要なものである。其の Cr 析出量は温度の上昇につれ減少するに反し、析出 Cr の光澤等は温度の上昇と共に

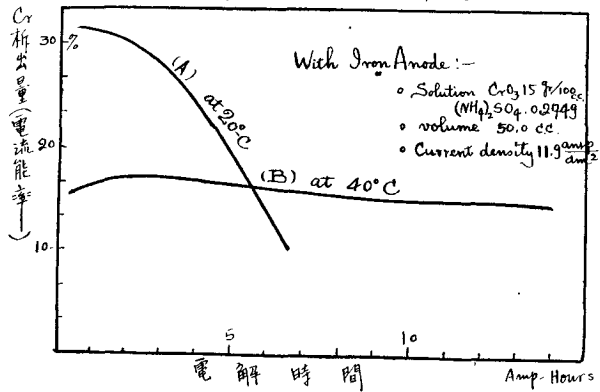
良好になることは既によく知られて居る事實である。其の點に就ては本實驗に於ても、全く同様の結果を得た。

Cr 析出量が、電解時間の経過と共に變化する狀況は、温度の高低により如何なる影響をうけるか、之を知らむ爲め實驗せし結果は第四圖に示すが如くである。

鐵陽極を以て、電解する場合

20°C 及び 40°C に於ける Cr 析出量と電解時間の關係を示すにしても鐵陽極を用ふる時は高温にて電解する方が電解の繼續しうる時間の長きこと即ち結果良好なることを認め得る。

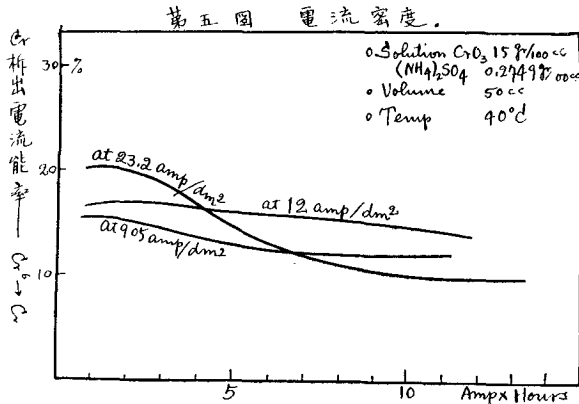
第四圖 温度。(i)



(c) 電流密度

陰極電流密度も亦た Cr 鍍金に於ては重要な條件の一つであつて、電流密度が大なれば Cr 析出量の大ききこと、及び其の析出 Cr の性質等に就いては既知の事柄である。本實驗に於ても、其等の點は全く同様の結果を得た。

電解時間の経過に伴ふ、Cr 析出量の變化する狀況に、電流密度の大小が及ぼす影響は次の實驗に依つて明かである。



第五圖は電流密度 23, 12, 9 amp/dm<sup>2</sup> の場合の Cr 析出量と電解時間の関係である。

電流密度過大なるときは、電解の繼續しうる時間短きこと、即ち結果好ましからざる事を認め得る。

(d) 陽極の種類

陽極に鉛、鐵、白金等を用ふるときは其の種類に依り、又電解時間と Cr 析出量の關係に及ぼす影響は著しく異なるものである。

陽極に鉛を用ひたる場合、20°C 及び 40°C に於ける Cr 析出量と電解時間の關係は第六圖の如し。

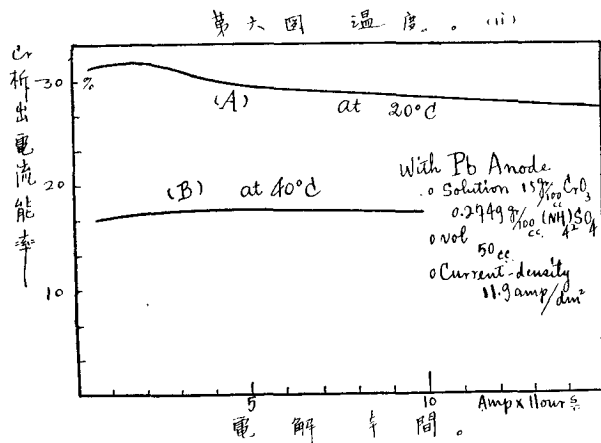
第六圖と第四圖を比較すれば、鉛と鐵を陽極にしたる場合の差異が明かとなる。即ち鐵陽極の場合 20°C にて電解を行へば、鉛陽極の場合に比し、電解の繼續し得る時間の極めて短きことを認め得る。

(e) 陽極面積

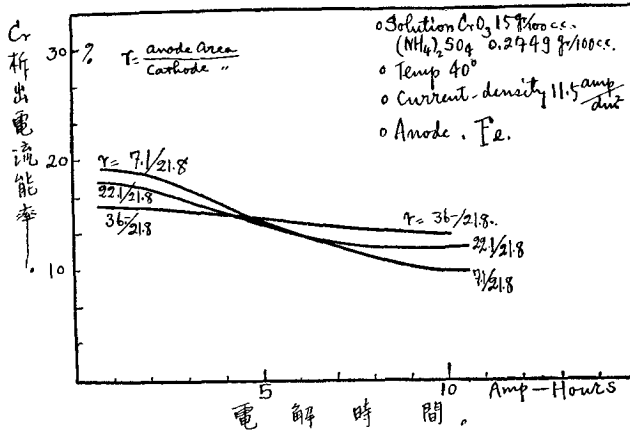
陽極面積と陰極面積の比が 7.1/21.8, 22.1/21.8, 及び 36-/21.8 の場合に於ける Cr 析出量と電解時間の關係を求むれば次の如くなる。

第七圖は陽極面積の大小が Cr 析出量と電解時間の關係に及ぼす影響を示すものにして、陽極面積の大なる場合の方で結果良好なることを認め得る。

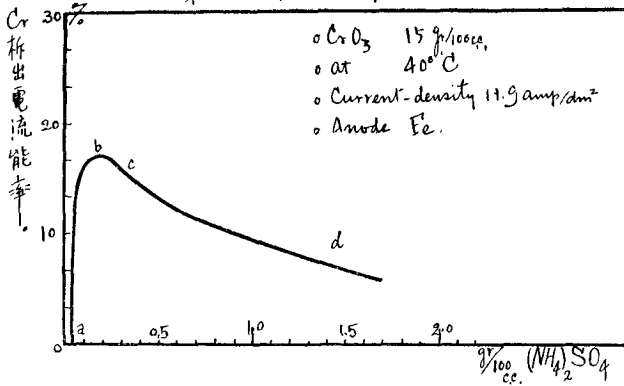
(f) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度



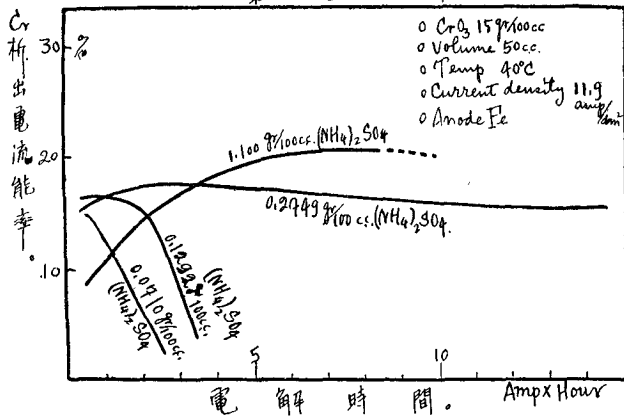
第七圖 陽極面積。



第八圖  $\text{SO}_4^{''}$  (i)



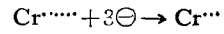
第九圖  $\text{SO}_4^{''}$  (ii)



硫酸根の濃度も亦 Cr 鍍金にては重要な條件の一にして其の Cr 析出量と  $\text{SO}_4^{''}$  濃度の關係に就いては既によく知られてゐる。(6) 今以下の説明の便宜上本實驗にて得たる結果を示せば第八圖の如し。

Cr 析出量と電解時間の關係に  $\text{SO}_4^{''}$  の濃度が及ぼす影響に就いては興味ある事實を認めた。

第九圖は鐵陽極を以て  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  が 0.0710 gr/100 c.c. 乃至 1.100 gr/100 c.c. 存在する時の Cr 析出量と電解時間の關係である。又  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.01334 gr/100 c.c. なる時は Cr 析出せず (第九圖の條件にて) 陰極にて



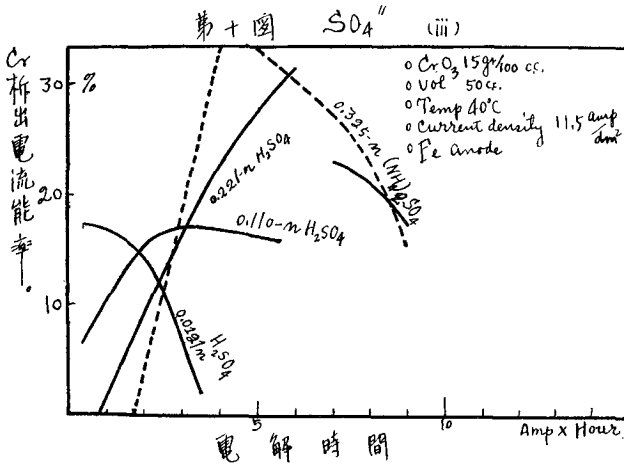
の反應は起らない事實を認めた。 $\text{SO}_4^{''}$  のなき場

(6) Harring (Chem. & Met. Eng. 32. p. 692, 1925.)

合も同様に Cr 析出せざることを認める。

第八圖に於て  $SO_4^{''}$  の濃度が b 以下なる時、Cr 析出量は電解時間と共に減少するに反し、其の濃度が b 以上に増す時は Cr 析出量は電解時間の経過につれ漸次増加する傾きのあることを認めた。 $SO_4^{''}$  の濃度としては b c の範囲が最も結果良好なるものと考えられるが、其の時  $SO_4^{''}$  は必ず b よりも多くなければならぬことは第九圖によつて認め得る。

$SO_4^{''}$  の多き場合及び鉛電極の場合等に就き同様の實驗をなして第十圖、第十一圖



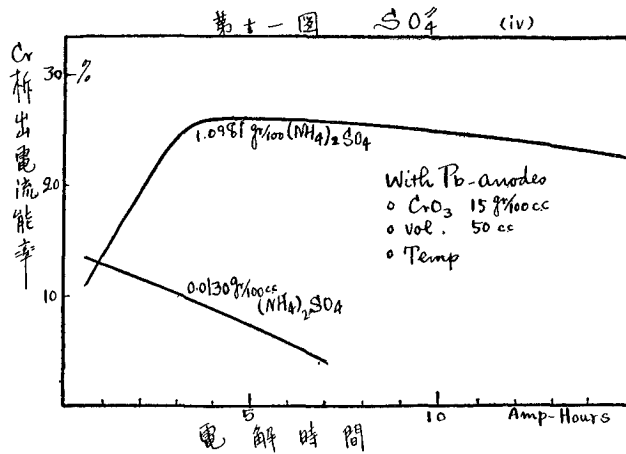
を求めた。

(g)  $CrO_3$  の濃度

$CrO_3$  の濃度が 15 gr/100 c.c. 乃至 30 gr/100c.c. の間にあつては Cr の析出量最大にして  $CrO_3$  の濃度が其れより減少又は増加するときは Cr の析出量も次第に減少する事實を認めた。此の事は既

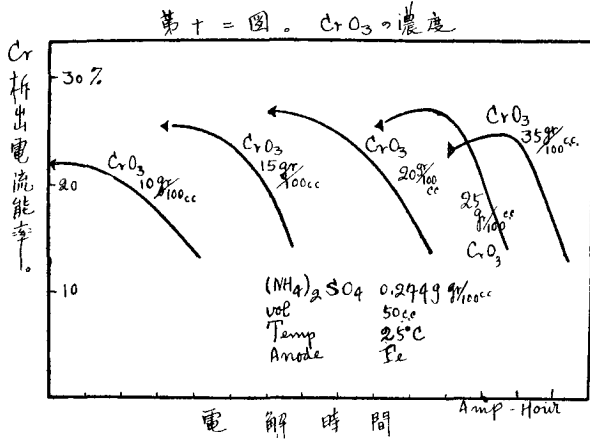
に知られてゐる結果も全く同様である。 $CrO_3$  の濃度が Cr 析出量と電解時間の關係に及ぼす影響に就いては第十二圖に示す結果に依つて知ることが出来る。

$CrO_3$  の濃度が大なるときは電解を繼續し得る時間が比較的短きことが



認められる。即ち  $\text{CrO}_3$  濃度は可成稀薄なるこき、例へば  $\text{CrO}_3$  15 gr/100 c.c. 乃至

20 gr/100 c.c. の場合の方が結果良好なる事實を知るのである。



### (III) 電解時間と

#### 溶液組成の變化

電解時間の経過に従ひ  $\text{CrO}_3$  溶液の組成は漸次變化して行くものである。例へば電解時間の経過につれ電解液

中の

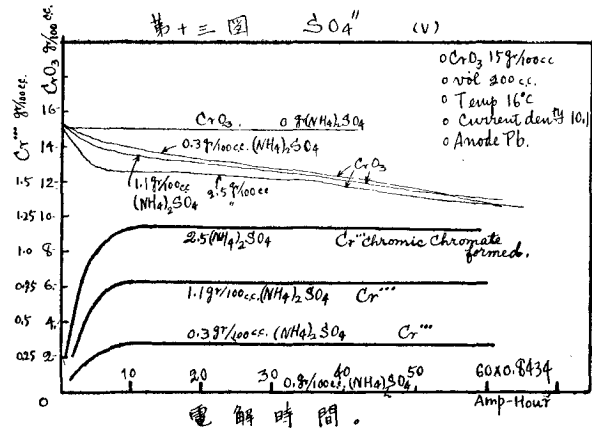
1.  $\text{CrO}_3$  の減少
2. Chromic chromate の増加
3.  $\text{H}^+$  の減少

を生ずる等の如し。其等の變する狀況を他の條件との關係に就き記せば次の如し。

#### (a) $\text{SO}_4^{--}$ の濃度

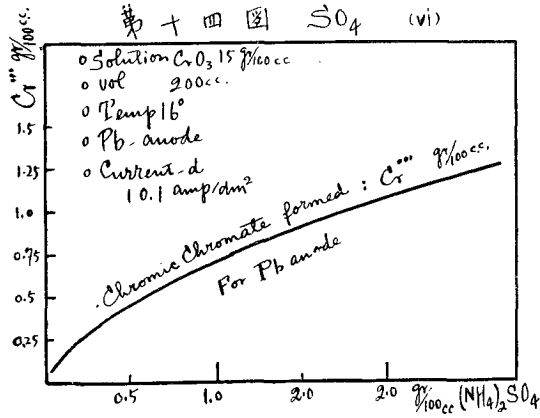
$\text{SO}_4^{--}$  の濃度を  $\text{Cr}$  析出量の關係に就いては第八圖乃至第十一圖に示す如く其の間の溶液組成の變化は第十三圖の如くなる。

横軸に電解時間として Amp-Hour をとり縦軸には各時間に相應する溶液中の  $\text{CrO}_3$  濃度及び  $\text{Cr}^{+++}$  の濃度をとりたるものなり。陽極として鉛を用ふ。



$\text{CrO}_3$  の濃度は電解時間と共に

減少する。而して其の減少の割合は  $\text{SO}_4^{--}$  の濃度大なる方が著しきこきが認められる。溶液中に生ずる「クローム」酸「クローム」(Chromic chromate)の量即ち  $\text{Cr}^{+++}$  の

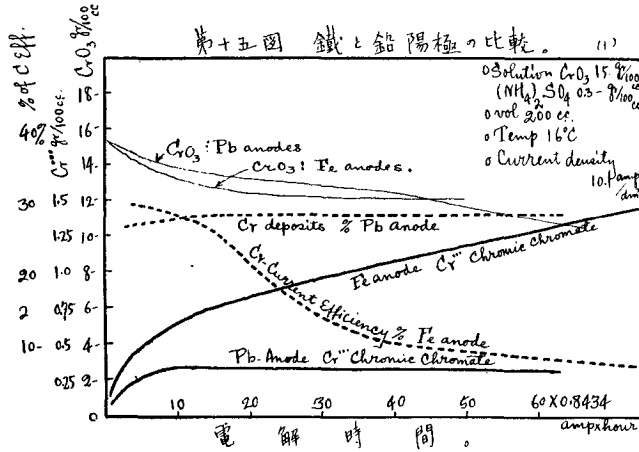


濃度は電解と共に増加し  
て或る一定量に達するが  
其の量は  $SO_4^{--}$  の濃度に  
比例するここを認めた。

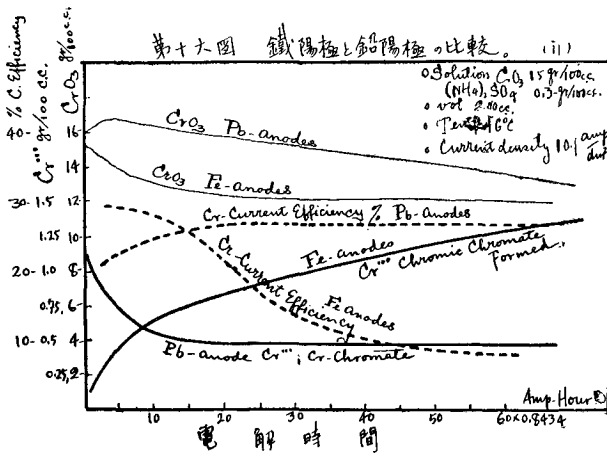
第十四圖は縦軸に  $Cr^{+++}$   
の濃度横軸に  $(NH_4)_2SO_4$   
の濃度をまつたものであ  
る。

(b) 鐵陽極と鉛陽極

鐵陽極と鉛陽極との相違  
は  $Cr$  析出量と電解時間  
の關係に著しき差異を生  
ずるここは前記の通りで  
ある。此の場合の溶液組  
成の變化に就いては、第  
十五圖に示す結果に依つ  
て明かである。



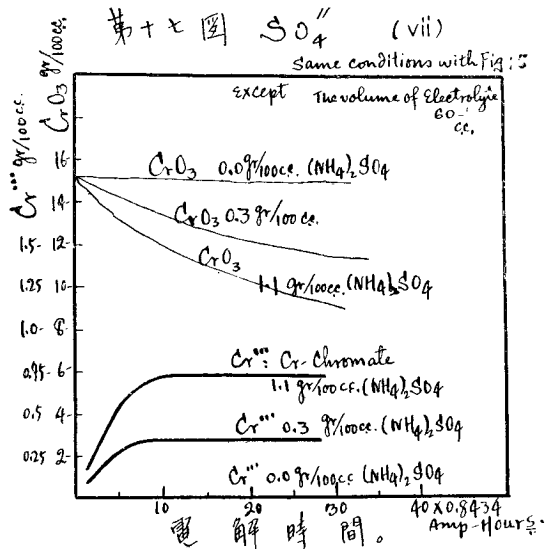
即ち鐵陽極を使用する  
場合は溶液中に生ずる  
Chromic chromate は電  
解時間と共に著しく増加  
する事が認められる。従  
つて此の場合は鉛陽極を  
使用する時に比し  $\frac{[Cr^{+++}]}{[CrO_3]}$   
の値は著しく増加するの  
である。



又鐵陽極を使用して電



溶液中に過剰の Chromic chromate を生じ電解不良なる場合、鉛陽極に置換すれば Chromic chromate は或定程度減少し再び電解の繼續し得ることは第十五圖に依つて



容易に推し得る事柄である。而して此の事は第十六圖に示す如き實驗に依つて明かである。

第十六圖に於て Pb-Anode を記せる曲線は鐵陽極を用ひて電解不良となりたる後鉛陽極を以て置換せし場合の値である。

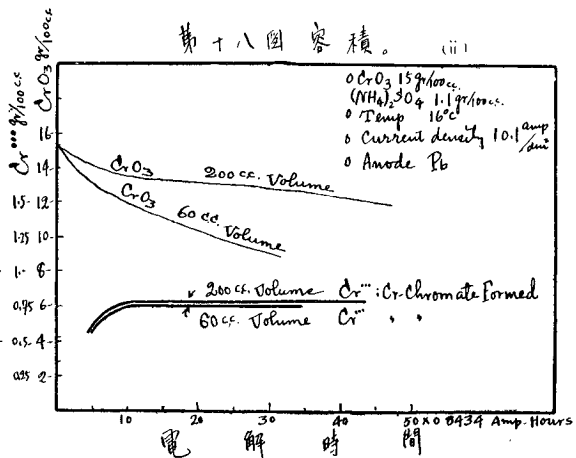
鐵陽極と鉛陽極の差異は主に陽極酸化の相違に歸するこゝが出来ゑる。而して又他の現象も此の差異に依つて説明出来る場合が多い。

(c) 溶液の容積

容積の影響に就いては第十八圖に示す如くなる。

第十八圖は第十七圖と第十三圖を比較して得たるものである。

即ち溶液中に生ずる Chromic chromate の量は容積の大小により大差なきも CrO<sub>3</sub> の減少率は著しく異なるこゝが認められる。電解液の容積小なる時は電解時間と共に  $\frac{[Cr^{+++}]}{[CrO_3]}$  の値は著しく増加するものにして、此の事により又多くの現象が説明される。

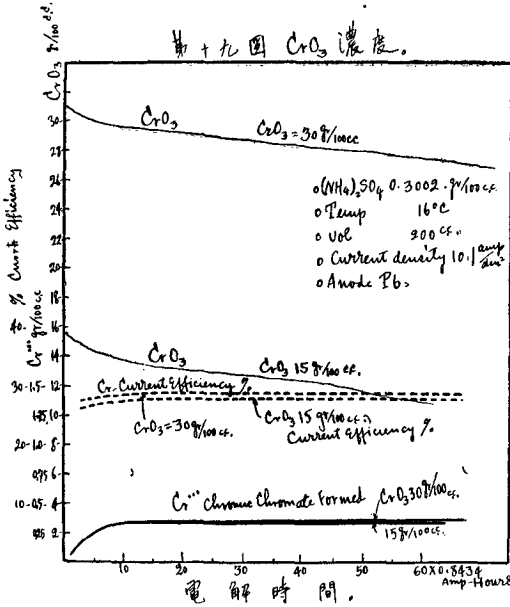


(d) CrO<sub>3</sub> の濃度

電解時間と共に溶液組成の變化する關係に CrO<sub>3</sub> の濃度が及ぼす影響に就いては下

の一例により明かである。

第十九圖は  $\text{CrO}_3$  15 gr/100 c.c. 及び 30 gr/100 c.c. の場合に於ける  $\text{CrO}_3$  及び  $\text{Cr}^{+++}$



の濃度變化を求めたものである。

溶液中に生ずる Chromic chromate の量は  $\text{CrO}_3$  15 gr/100c.c. のときも 30 gr/100 c.c. の時も殆ど同量なることが認められた。従つて  $\text{CrO}_3$  の減少率、 $\text{Cr}$  析出量も亦同様なること同圖に依り明かである。

(e)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  及び  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

硫酸、硫酸「クロム」及び硫酸「アンモン」を用ひたる場合の溶液組成の變化と電解時間の關係

は皆相似たること第二十圖の結果よりして明かである。

(IV)  $\text{CrO}_3$  溶液電解

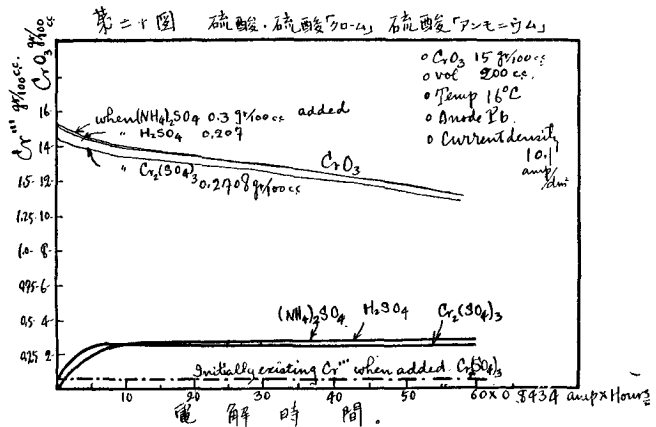
の機構に就いて

本實驗に依り得たる結果を以て  $\text{CrO}_3$  溶液の電解の機構を考察した。其の一二を記せば次の如し。

(a)  $\text{SO}_4^{--}$

第十三圖、第十四圖及

び第十七圖を考察するに、純粹の  $\text{CrO}_3$  溶液を電解しても、溶液中には  $\text{Cr}^{+++}$ 、即ち Chromic chromate は生じない。此れに反し、 $\text{SO}_4^{--}$  が或量以上存在する時は溶液中



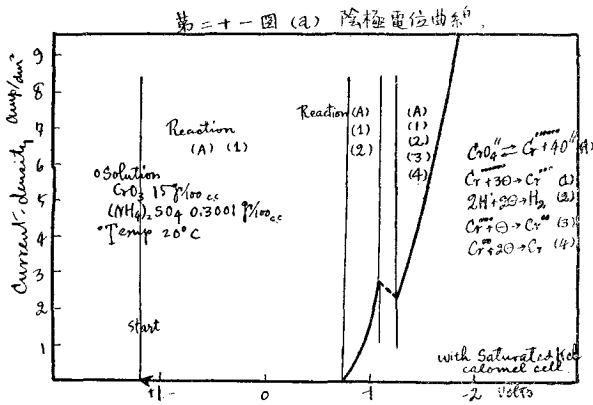
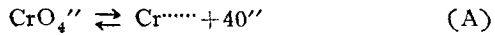
に直ちに、Chromate chromate が生成され、其 Chromic chromate の量は  $SO_4^{''}$  の濃度に比例するこ第十四圖の如くである。依て  $SO_4^{''}$  は電解中陰極 (Cathode) に於て

$$Cr^{''''''} + 3 \ominus \rightarrow Cr^{''''} \quad (1)$$

の反應を進行せしむるものご考へられる。

又  $CrO_3$  は  $HCrO_4'$ ,  $CrO_4^{''}$  乃至  $Cr_2O_7^{''}$  の如き Anion として存在して居るこは明かである。而して其の Anion 中の Cr が Cathode に析出する事實に對しては著者等は次の如く考へる。

$SO_4^{''}$  の存在は例へば

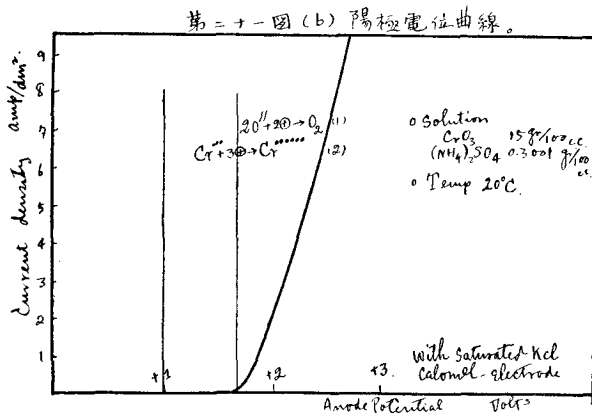


なる如く  $Cr^{''''''}$  即ち Cr 六價の Cation の存在を可能ならしめるものご考へる。換言すれば六價の Cr の Anion  $CrO_4^{''}$  等ご六價の Cr の Cation  $Cr^{''''''}$  を區別して考へる事に外ならない。

而して此の考へ方に依るこ  $SO_4^{''}$  の存在する時又はせぬ時の種々の事實を充分に説明するこが出来る。

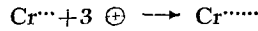
(b) 雜

電解の良好なる場合陽極は  $Fe_2O_3$  又は  $PbO_2$  にて被覆され、然らざる時は他の低級なる酸化物乃至「ク



ローム」酸鉛(?)等により被はれて居るこを認めた。此の陽極の問題は又電壓、陽

極腐蝕等に關聯して實際には重要な事項の一つであるが、第十五圖、第十六圖を考察することに依り所謂陽極の酸化作用



の多少も陽極の被覆膜と重大なる關係にあることが認められる。

陽極電位、陰極電位の測定の一は第二十一圖の如く、其の他の點に就いては同圖に示す通り既知の考へ方に従つて居る。

### (V) 總 括

本實驗に依り得たる結果を總括すれば (1) 電解時間と Cr 析出量の變化及び (2) 電解時間と電解液の組成變化に及ぼす各條件の影響をしらべた。

即ち 容 積 の 影 響 (第三圖、第十八圖)

温 度 の 影 響 (第四圖、第六圖)

SO<sub>4</sub>' の 影 響 (第八圖、第七圖、第九圖、第十一圖、第十三圖、第十四圖、第十七圖)

CrO<sub>3</sub> の 影 響 (第十二圖、第十九圖)

電流密度の影響 (第五圖)

陽 極 の 影 響 (第四圖、第六圖、第七圖、第十五圖、第十六圖)

等である。而してこれ等に依り CrO<sub>3</sub> 溶液の電解中に起る變化を了解することを得た。

尙水素「イオン」の濃度、Throwing Power 等と電解時間との關係を求めやうと試みたが、其實験の途中甚だ困難なる問題に遭遇して、満足なる結果を得なかつた事を附記する。(終)

(7) Schischkin (Z. Elektroch. 34. S. 57. 1928.) 古き文献の出所の掲載しあるもの。

(8) A. Siemens (Z. Elektroch. 34. S. 264. 1928.) 又は

(9) 中澤、澤井兩氏 (電氣評論、大正 15 年 172 頁) 等。