

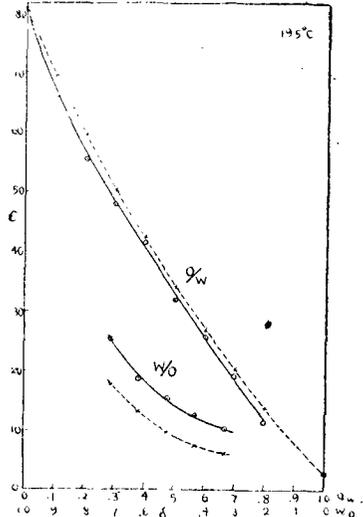
即ち

$$\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\epsilon_1 + 2\epsilon_0} \delta$$

茲に ϵ 系の透電率, ϵ_1 , ϵ_0 は夫々分散質, 分散媒の透電率, δ は容積比である. 水の透電率は 80.5, 又油の透電率は測定値 2.7 を用いた.

Wiener の式は元々分散質は球形で且つ δ の小さい場合に適應すべきものであるが, 油/水型の場合には計算値の方が大きくなつてゐるが比較的近い結果が得られた. 水/油型の場合は逆に實測値の方が遙かに大きい結果となつた. 又このような不均一系は豫期通りに非常に大きな吸収が認められた. 油/水型のものには分散媒の水がイオンを含んでいるから傳導度を有するわけであるが, 水/油型ではイオンを含んだ水は分散質となつてゐるから直流的傳導度は非常に小さい筈であるが, 油/水型の場合より吸収は遙かに大きくなつた. これらの測定値は直流的傳導度の測定や廣い範圍の周波數に於ける測定と比較検討しなければならぬが, このような不均一系の透電的特性は分散度や界面の問題に非常に深い關係を有する. 目下更に化學的に純粹な試料に就いて實驗を進めてゐるので, 實驗の詳細や現象の解釋に就いては別の機會に譲ることにする.

(昭和 24 年 3 月 8 日 受理)



ニッケルの電解析出に関する基礎的研究

(第 1 報)

Study on the Electrodeposition of Nickel. I

西原清廉・岡本岩雄・津田精三

Kiyokado Nishihara, Iwao Okamoto and Seizo Tsuda

(1) 緒 言

鐵屬金屬時に鐵, ニッケル鍍金に於ては剝離現象が大きな問題である.

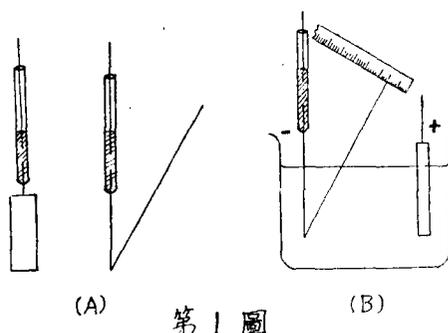
一般に析出物と基板間の密着性がよく, 柔軟な内部歪のない析出物を得れば剝離は起らないと考えられる. 此の場合析出物中の内部歪の大小により, 剝離現象が左右せられると言う考えのもとに Kohl-schlütter と Vuilleumier¹⁾ とが考案した收縮計 (Contracto meter) を使用し

てニッケル鍍金の際の析出物の内部歪の大小並に歪生成の原因を探究し、もつてニッケル鍍金層の剝離現象を探究したい。

本報には先づ電解液中の不純物が析出物の内部歪に及ぼす影響について測定した結果を報告する。

(2) 実験装置

実験装置(収縮計)を第1圖に示す。(A)は収縮計で $4\text{cm} \times 1.45\text{cm} \times 0.1\text{mm}$ の白金薄板に直徑0.5mmの白金線を融着し、白金線の他端をガラス管に封入する。白金板の先端にガラス製毛管をつけて振れの指針とする。(B)はこの収縮計をピーカー中に配置した所を示す。陽極は電解ニッケル板を用いた。電解液の組成は硫酸ニッケル 140g/L 、鹽化アンモン 14g/L 、硼酸 16g/L 、PH 値 $4.6 \sim 5.6$ である。



(A) 第1圖 (B)

(3) 測定結果

- a) Zn: 極く少量の添加では光輝度を増すが、 0.15N-Zn 以上加えると収縮計の振れが著しく増加する。即ち Zn は電析ニッケルの剝離現象の一原因であるとして差支えない。
- b) Fe: 不純物としては最も普通に含まれるもので、陽極又は鹽類から溶液に入る。従来 Fe は剝離現象に對し著しい影響ありとするものと、著しい影響なしとするものがある²⁾。本實驗では Fe 0.005N 以上入れば振れは増加し、内部歪の生成を助長させることが判明した。
- c) Co: Co の添加による振れの變動は殆ど認められず、剝離には無關係である。
- d) Cu: Cu は Ni よりも貴なる電位を持つから優先的に電着するため、多量の混合ではニッケル鍍金としては價值のない汚いものとなる。 0.001N-Cu では殆ど影響はないが、 0.005N 以上となると振れが増大する。
- e) Mg: 振れの變化は殆ど認められない。Mg は軟い析出物を與え、又電解浴の電導性を増すとされている³⁾。添加劑として好ましい。
- f) Na_2SO_4 : Na^+ を添加すると NiSO_4 の溶解度が減少する。又陰極附近の pH 値が高まり析出状態は黒くなる。 Na_2SO_4 が 0.5N 以上になれば振れは減少する。これは析出結晶の粒度が大きくなり、軟かくなるからと思われる。
- g) NH_4Cl : 電氣傳導度を増し、且 Cl^- の存在が陽極の不動態化を防ぐので添加劑として使用されるが、 0.5N 以上添加すると振れの増加が著しい。故にあまり多量の添加は望ましくない。
- h) Cd: ニッケル鍍金に光輝を増す目的で添加されるが、有機物の添加劑よりも良好と報ぜられている⁴⁾。 0.001N では振れの變化は少いが、 0.01N-Cd の混入は目に見える程度の剝離

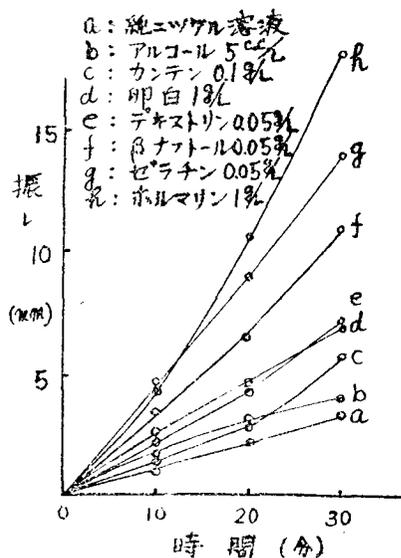
を生ずる。故に光輝を増す目的で添加する場合その量を適當にしなければ、かえつて悪い結果を招く。

i) 有機物：種々の有機物を混入した場合の測定結果を第2圖に示す。圖より明らかなる如く一般に有機物が入ると、振れは増大する。ある種の有機物は適量添加すると、光澤が良くなる。

(4) 考 察

不純物の影響として振れを増加するものに Fe, Cu, Zn, NH₄Cl, Cd, 有機物があり。減少するものに Na⁺ がある。

溫度, Ni⁺⁺, 電流密度, pH 値による收縮計の振れの變化等について次報に御報告したい。



第 2 圖

◎

文 献

- 1) Kohlschütter und Vuilleumier : Zt. für Elektrochemie **24** (1918) 79
- 2) Bsncroft : Tr. Am. Electrochem. Soc. **9** (1906) 218
Vuilleumier : Met. Ind (A) **19** (1921) 419, Met. Ind. **20** (1922) 109, Tr. Am. Electrochem. Soc. **42** (1922) 99
- 3) Thompson & Thomas : Tr. Am. Electrochem. Soc. **42** (1922)
- 4) E. Raub und M. Wittom : Korrosion u. Metallschutz **15** (1939) 127
Haring : Tr. Am. Electrochem. Soc. **46** (1927) 107

(昭和 24 年 2 月 28 日 受理)

本邦産金銀鑛の冶金學的性質に
關する研究 (第 2 報)

Metallurgical Properties of Gold-Silver Ores in Japan. II

久島亥三雄・森 正 平

Isao Kushima and Shohei Mori

緒 論

金銀鑛の濕式製煉に於て、古來テルル金の存在は、青化法でも混汞法でもそのままでは收金