

タングステンの電解分析に関する研究

第2報 電解中に起る酸性タングステン水溶液の行動

船 元 重 春

A Study on Electrolysis of Tungstate. Part 2. Behavior of Acidified Aqueous Solution of Tungstate through Electrolysis.

Shigeharu FUNAMOTO

I 緒 言

筆者は第1報に於て、 Na_2WO_4 水溶液が pH 1 以上の酸性で長時間安定に溶液の形をとり得ることを指摘し、種々の濃度を有する Na_2WO_4 溶液を数種の鉍酸または有機酸で各種の pH に規正し、その酸性浴を電解に附した時の浴の変化について報告した。そしてその実験結果の主なものは次の通りである。

1) Na_2WO_4 の酸性浴を電解すれば、陰極の表面附近に青色の物質を生じ、電解時間の経過と共に次第に陽極側へ拡散する。

2) この青色物質を生ずる効果は浴の pH が小さい程、陰極電流密度の大きい程早く、また Na_2WO_4 の濃度の大きい程早くしかも濃厚となる。しかし浴の中に酸化性の物質が溶存する時は、着色が極めて不安定となる。

3) pH 規正に鉍酸を用いると、鉍酸の種類に無関係に上述の効果を示すが、それらの中硫酸を使用すれば他と趣きを異にする。

4) pH 規正に有機酸を用いると、高温で始めて前述の効果を表わす。

5) このように陰極に生ずる着色の物質は、 Na_2WO_4 水溶液を微酸性にした為に生じた Para-Sodium tungstate の還元生成物と考えられる。

さて、従来行われて来たタングステン水溶液の電析に於ては、その基礎溶液の組成を WO_3 120 g/l, NaOH 120 g/l としているのが多く、これは Na_2WO_4 として約 1/2 Mol に相当し、過剰の NaOH によつて強アルカリ性を示すものである。筆者もこの組成のものに準じて第1報で用いた Na_2WO_4 の代りに、 WO_3 120 g/l, NaOH 120 g/l の溶液を、また pH 規正の為には HCl の代りに H_2SO_4 を用い、その酸性タングステン浴が電解中にどんな行動を示すか、酸性浴からタングステンの電析が可能かどうか、などについていくらかの資料を得たのでここに報告するものである。

II 実験方法及び実験結果

1) 主な薬品及び器具

第1報記載の薬品及び塩酸シンコニン (Cinchonine 12.5g を 6 N HCl 100cc 中にとかしたもの)

- 2) WO_3 120 g/l, NaOH 120 g/l の基礎溶液が酸によつて受ける変化は, Na_2WO_4 溶液と全く同じである。即ち基礎溶液に酸を滴下すると白沈を見るが攪拌して放置すれば白沈は消失する。この操作を繰返して行くと遂に pH 4 附近では酸の新しい滴下によつても, も早や沈澱を生じない。このことは何れの鉍酸でも同様であるが, 本報に於ける実験ではすべて 12N H_2SO_4 を使用したものである。
- 3) 酸性にした基礎溶液中に銅, 鉛, 水銀, ニッケル等の金属を挿入すれば金属面は紫色に変わり, 次第に浴全面に拡散して時間と共に濃紫色となる。但し白金では全くこの現象は見られない。
- 4) 両極に白金 Coil を用いて電解すると, pH の小さい程, 冷時よりも温時程, また電流密度の大きい程, 容易に陰極側から紫色が現われて時間の経過と共に浴全面に拡散する。
- 5) 電解で得られた溶液の着色は比較的安定であるが加熱濃縮すると次第に褪色し放冷すれば結晶水を含んだ美しい結晶を析出する。基礎溶液 100cc 宛に 12N. H_2SO_4 を滴下して種々の pH に規正し, 夫々二分して一方はそのまま, 他方は 30 分電解したものの外観及び濃縮析出物の状態を Table 1 に比較する。

TABLE (1)
Comparison of Appearance and Electrolysed Products of
Fundamental Solution in Various pH

| Electrolysing Condition : Pt-Pt electrodes. Room temperature Dc = 2/Adm ² | | | | |
|--|---|---|---|---|
| pH | Unelectrolysed | | Electrolysed for 30 minutes | |
| | Appearance of Solution before Electrolysis | Appearance of Products by Condensation | Appearance of Solution after Electrolysis | Appearance of Products by Condensation |
| 1 | Slightly yellow-green, and transparent | Large column or crystal like cube sugar, colorless & rhombic system | Deep bluish violet, opaque | Slightly blue, transparent crystal similar to cube sugar |
| 2 | ditto | ditto | ditto | ditto |
| 3 | Slightly light yellow-green and transparent | Colorless, rhombic crystal of large column | Deep bluish violet and transparent | Colorless columnar crystal belonging to rhombic system |
| 4 | Colorless & transparent | Colorless, rhombic crystal of large column | Bluish purple & transparent | Colorless, rhombic crystal similar to rectangular plate |
| 5 | ditto | ditto | ditto | Colorless, needle or rectangular plate like rhombic crystal |
| 6 | ditto | ditto | Violet & transparent | ditto |
| 7 | ditto | ditto | Light violet & transparent | ditto |

また着色の安定性については pH 4 の基礎溶液 50cc を前記と同様に電解し, 30 分電解のもの 1 時間電解のもの 4cc をとり, それ等に対する各種試薬の作用を検討した。その結果を Table 2 に示す。

TABLE (2)
 Stability of Colored Substance Caused by Electrolysing the Acidified
 Fundamental Solution (pH 4) against Various Reagents
 Electrolysing Condition: Pt - Pt electrodes
 Room temperature
 Dc = 2 A/dm²

| Reagents Used | Solution Electrolysed for 30 minutes | Solution Electrolysed for 1 hour |
|---------------------------------------|---|--|
| Blank | At first transparent clear violet, but the color fades away until it becomes colorless and transparent in 48 hours. | At first opaque dark purple, then the color fades away, but it remains clear violet at least for one week. |
| 3% H ₂ O ₂ | Turns slightly violet and transparent by 2 drops. | Turns violet & transparent by 3 drops, and slight yellow with a tint of violet, & transparent by 31 drops. |
| 1N. Fe SO ₄ | Turns slightly yellowish green with a tint of brown, & transparent by one drop. | Turns slightly yellow with a tint of violet & transparent by 2 drops. |
| 1M. Fe Cl ₃ | Turns slightly yellow and transparent by one drop. | Turns slightly yellow with a tint of violet & transparent by 2 drops. |
| 1M. NiSO ₄ | Turns dark green & transparent by 16 drops. | Turns green & transparent by 5 c. c. |
| 1M. Co(NO ₃) ₂ | Turns dark pink & transparent by 24 drops. | Turns dark violet-red & transparent by 5 c. c. |
| Formalin | No change observed, but the color becomes light. | Deep violet & transparent by 5 c. c. |

Note: 1 drop 0.03 c. c.

- 6) 酸性基礎溶液に Glucose, Tartaric Acid のような有機物の少量を混入して電解すれば、一層容易に紫色の物質を生ずるが、濃縮によつて得られる析出物は Table 1 のものと同様である。
- 7) 基礎溶液 100cc に 1 Mol. Co (NO₃)₂ 2 cc を加えると著量の紫色沈澱を生ずるが 12N. H₂ SO₄ を用いて pH 4 まで酸性化すると帯桃色の赤褐色透明な溶液となる。Pt—Cu 電極を用い電解すれば浴は次第に紫色となる。そこで、3% H₂O₂ を滴下して褪色させて電解を続けると、温度が低いかまたは電流密度が多い時は Cu 板に黒い焼けを生ずるのみであるが、電流密度を 1~2 A/dm² 程度とし浴温を 50°C 以上とすれば 2~3 min で Cu 板に多量の灰白色金属光沢を有する電着物を得る。Cu 極板を水洗の後、王水中に投じ、電着物を悉く Cu 板から取り去つて、溶液を殆んど乾涸するまで蒸発し、2N. NaOH で抽出しこれに Zn と HCl, または SnCl₂ と HCl による WO₄²⁻ の定性試験を試みると明らかに WO₄²⁻ の陽性を示す。
- 8) pH 4 に調節した基礎溶液に予め 3% H₂O₂ を加え、電解中の浴の着色を抑えながら電解を続けると、約 5 min 経過後には陽極側の pH は 3 に陰極側では 7 に近く、両極板の中央付近では pH の変化が見られない。また Cu 板には電着物はない。
- 9) 酸性浴に於ける W の電析例
- a. 電解浴の組成

H₂SO₄ で pH 4 とした基礎溶液 100cc

Tartaric acid 1g

FeCl₃ 1 Mol 0.5cc

NiSO₄ 1 Mol 1 cc

b. 電 解 条 件

電流密度 2 A/dm²

温 度 90~95°C

電解時間 2 hrs

c. 析出した金属中の W の定量

i. Cu 板を刷子でよく水洗。

ii. 2 N. NaOH 溶液で 2 min 煮沸。

iii. 水 洗。

iv. 王水 10cc の中に極板を投じ、電着物を Cu と共に王水中に移す。

v. 5 cc に濃縮。

vi. 水を加え 100cc とする。

vii. Cinchonine Hydrochloride 5 cc を加え、1 hr 放置する。

viii. glass filtre (G-3) を用いて黄色の WO₃ を濾別。

ix. 上記 Cinchonine Hydrochloride を 100 倍に稀釈したもので 5 回洗う。

x. glass filter 上の沈澱を 120°C で、5 hrs 乾燥。

xi. WO₃ としての秤量結果 0.1142 g/dm²

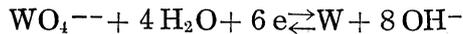
W としての換算値 0.09678 g/dm²

尚、この実験の間浴の中には着色が全然なく約 2 時間 30 分電解を続けると陰極板面に紫色が現われる。紫色が現われても灰白色の金属は電着して来るがその中には W は換出されないで、新しい FeCl₃ の添加により紫色の生成を防ぐと析出する金属中に W が検出される。

III 考 察

Na₂WO₄ 水溶液の酸性浴が電解中に示す行動については第 1 報で詳述したが、本実験に於ける WO₃-NaOH 系水溶液の酸性浴に関しても非常によく似た現象が知られた。ただ前者が青色物質を生成するのに対し後者は紫色である点が異なる。この色調の相違が何に起因するかについては、確たる調査がなさなかつたのであるが、種々の Wolfram Bronze で見られる色調の変化と類似した現象とも考えることが出来る。即ち Na₂WO₄ の場合は Blue Wolfram Bronze Na₂O · 4 WO₃ · WO₂ の形となり、WO₃-NaOH 系の場合は Violet Wolfram Bronze Na₂O の形をとるのではないだろうか。しかし、この着色物質が加熱によつて褪色し濃縮析出物は電解しなかつたものからのそれと同様であること、及び種々の酸化剤の混入で容易に褪色することなどから見ると、化学的

に安定な Wolfram Bronze とはかなり異なつた機構を有するものではないかと思われる。更に、電解中浴の各部によつて pH が著しく相違し陰極附近は殆んど中性に近く、浴を攪拌しても瞬間的には依然として陰極附近に pH の不連続な面が生じ、恰かも pH 二重層とも称すべき部分が陰極面に沿うて存在するのではないかと思われる。このようにタングステン酸水溶液の酸性浴を電解した時生ずる浴の着色が、長時間の電解でも紫色以外の変化をしないことと、陰極側に pH の不連続な面を生ずることとは次の平衡式に基いて説明がつくようである。即ち



に於て W の析出すべき陰極が電解に伴つて多量の OH^- に包まれ、その為反応は右に進まず、しかも本実験で使用した程度のエネルギーでは、舟木氏等⁽¹⁾ が WO_3 の水素還元で述べたような $\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}_4\text{O}_{11} \rightarrow \text{W}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{W}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{WO}_2 \rightarrow \text{W}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{WO} \rightarrow \text{W}$ の中、極く浅い段階の還元しか浴の中で行われず、その状態で平衡に達したものであろう。従つて酸性浴から W を電析させる為には、陰極附近の OH^- を除去し、浴が紫色に止まることを避けなければならない。

W の電析例にあげた Tartaric acid は pH 値を維持するための緩衝剤で、 FeCl_3 は Table 2 の結果を利用して電解に伴う浴の着色を予め抑制する為に用いたものであり、 NiSO_4 の添加は W と Ni との共析を考慮に入れたものである。Ni と共に析出したと考えられる W が果して如何なる形で存在しているかについては未だ報告するまでの段階にないが、従来アルカリ浴で得られた結果の大要と比較してみると、次の通りである。

| 電解時間 | 電析量 | 電解浴の大要 | 文献 |
|--------|--------------------------|--------------------------------|----|
| 2 hrs | 0,035 g/dm ² | WO_3 -NaOH 系水溶液 | ② |
| 2 hrs | 0,068 g/dm ² | 上記に H_3PO_4 添加 | ③ |
| 4 hrs | 0,094 g/dm ² | 〃 | ③ |
| 30 min | 0,4230 g/dm ² | 酒石酸鉄を添加 | ④ |
| 1 hr | 0,7590 g/dm ² | 〃 | ⑤ |
| 90 min | 0,8520 g/dm ² | 〃 | ⑤ |
| 2 hrs | 0,8460 g/dm ² | 〃 | ⑤ |
| 3 hrs | 0,8590 g/dm ² | 〃 | ⑤ |

以上でタングステン酸水溶液から W を電析するには唯アルカリ浴を用いるだけでなく、酸浴を用いても或程度まで成功し得ることを知つた。しかし、第二金属との共析の形なるべく W 含有量の多い厚膜電着物を得ること、或いは W のみを単独に電析することなどについては、極めて興味深い問題として今後に残されるものと言ひ得る。

IV 摘 要

WO_3 -NaOH 系の水溶液を H_2SO_4 で微酸性とした浴について、浴自身の組成、それが電解をうけた時の行動、及び酸性浴に於ける W の電析の可能性などについて検討した。即ち

1. WO_3 120 g/l NaOH 120 g/l の基礎溶液をつくりこれを 12N. H_2SO_4 で pH 1 から pH 7 までに調節し、濃縮して斜方晶系に属する無色透明な結晶を得た。

2. 酸性とした基礎溶液中に Pt 以外の金属を挿入すると、金属面附近から次第に紫色に変わり、またその浴を Pt—Pt 電極で電解しても同様となる。しかも挿入時間或いは電解時間に比例的に着色は濃厚となり、それは空気に曝しながら放置しても長時間安定である。

3. 電解で得られた着色溶液は Wolfram Bronze に類似した組成をもつパラタングステン酸塩の還元生成物と考えられるが、濃縮によつて得られたものは、電解をうけずに濃縮されて得られた結晶と殆んど同型である。また着色溶液は少量の酸化剤の添加で容易に元の状態に復する。これらの事から、この場合は極く浅い段階の還元しか行われずに平衡を保っているものと思われる。

4. 予め酸化剤を添加した酸性基礎溶液を電解に附すると浴の着色はないが陰極附近に pH の不連続な面を生ずる。

5. pH 4 の基礎溶液 100cc に対し 1 Mol. NiSO_4 2 cc 1 Mol. FeCl_3 0.5cc Tartaric acid 1 g を加えた浴を Pt—Cu 電極で $D_c = 2 \text{ A/dm}^2$ $90^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$ の条件で 2 時間電解すると Cu 板に金属を析出する。その大部分は Ni のようであるがその中に W が 0.09678 g/dm^2 検出された。

6. 酸性浴に於けるタングステン水溶液の電解では陰極附近の pH 不連続面を除去すること、及び紫色の還元段階を避けることが重要であると思われる。本報であげた電解結果は従来成功したアルカリ浴を用いた場合の最良の結果である 0.8460 g/dm^2 に比較すれば程遠いものがあるが、浴に対する添加物に一層の考慮がなされるならば、単にアルカリ浴のみからでなく酸浴からも W の電析が可能となり得る。

本研究は広島大学理学部化学教室三浦先生、九州大学理学部化学教室松浦先生、並びに本学教育学部齊藤信康先生、門田先生の指導の下に、また昭和 28 年度文部省科学奨励助成補助金の交附を得て行われたものであり、また本稿の整備には教育学部水島潔先生の献身的な御協力を賜わつた。附記して深甚の謝意を表する次第である。

参 考 文 献

- ① 舟末, 浅田: 電化, **18**, 250 (1850)
 - ② 鹿島, 富岡: 早大応化会報, **18**, (昭 16), ii 47
 - ③ 鹿島, 石原: 早大応化会報, **19** (16), ii 51
 - ④ 鹿島, 福島: 電化, **15**, 6 (昭 22)
 - ⑤ 鹿島, 福島: 電化, **15**, 9 (昭 22)
-

Summary

In the first part, I have chiefly dealt with the results of my studies on the behavior of hydrochloric-acidified sodium tungstate solution. This research completed, I next proceeded to study the behavior of the bath acidified with sulphuric acid instead of hydrochloric acid, using $\text{WO}_3\text{-NaOH}$ aqueous solution in place of sodium tungstate, and also to study the changes that will take place when the bath is electrolysed. Thus I finally have succeeded in electro-plating metal tungsten. The results are as follows:

1. A solution containing WO_3 120 g/l and NaOH 120 g/l was made.
2. This solution was adjusted by 12 N. H_2SO_4 (pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, & 7) and then condensed. Thus a colorless and transparent crystalline substance belonging to rhombic system was obtained.
3. This acidified tungstate seems to be para-tungstate. When metals other than Pt were inserted into its solution, it turned violet.
4. By electrolysing this solution with Pt—Pt electrodes, it turned dark bluish purple, its stability being nearly proportioned to the length of time of electrolysis, although the color fades away to the original state when oxidizing reagent is added.
5. When the bath of 100 cc para-tungstate solution added with 1 cc of 1 Mol NiSO_4 , 0.5 cc of 1 Mol FeCl_3 and 1 gr. of tartaric acid, was electrolysed with Pt—Cu electrodes, ($\text{Dc}=2 \text{ A/dm}^2$, $90^\circ\text{C}\sim 95^\circ\text{C}$), a metal appeared on the Cu cathode. The greater part of this metal is nickel, but tungsten was also discerned. (yielded amount= 0.09678 gr/dm^2)
6. In case para-tungstate is electrolysed, the adherence of tungsten to the electrodes seems to be hindered because of the incontinuous section of pH on the cathode, and also because of the production of a violet substance.

If conditions of electrolysis are improved so as not to be affected by the obstacles mentioned above, the electroplating of tungsten can probably be made possible in the acidified bath as well as in the alkaline bath.
