

(서울대학교 工科大学 化學工學科) (4287. 5. 受理)

2. 왓즈式 니켈 電鍍浴에 있어서의 硼酸의 影響

李 載 聖

The Effect of Boric Acid on Watts Type Nickel Plating Baths

[Abstract] The transference of nickel in 2N nickel solutions with 0 and 3 percent boric acid is measured by the Hittorff method using a cell of a new design. The two transference numbers obtained were 0.52 and 0.36, respectively. The difference between them is explained as being due to a complex ion formation between nickel ion and boric acid in the latter type of solution. A complex ion like $Ni[H_3BO_3]_x^{+n} \cdot nH_2O$ is proposed and is believed to best fit all the facts found experimentally. This complex ion is considered to dissociate at the cathode film and the freed boric acid to neutralize OH ions maintaining the pH of the solution around the cathode at a constant value.

A large increase in the transference number of nickel was also found, compared to that in a dilute solution. This is explained as being due to a major change in the degree of hydration of nickel ions

with the concentration.

Dept. Chem. Eng.,
College of Engineering,
Seoul National University.

Chai-Sung Lee,

I 緒 論

왓즈式 니켈電鍍浴의 組成은 다음과 같다.

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	240gm/l
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	45gm/l
H_3BO_3	3(gm/l)
PH	4.5-5.6

또는

硫酸鎳 및 鹽化物로서의 니켈	59.80gm/l
H_3BO_3	3(gm/l)
PH	4.5-5.6

이속의 硼酸의 影響은, 過去 繼續하여 緩衝作用에 있다고 一般적으로 認定을 받고 있었으나, 1940年 Dole 이 醋酸曹達溶液에 關하여 『三重이온(triple ion)과 轉率』이란 論文을 發表하자 Mather 는 이것이 니켈電鍍浴에서 硼酸이 니켈과 陽의 錯이온을 만들어 陰極으로 移動하여 析出하는 物質에다가 影響을 끼친

다른 면에 대한 설명이라고論하였다. 이에對하여 Blum은 니켈電鍍浴中の PH에 있어서는 確實히 關設은 緩衝作用이 없으며 陰極面에의 電解液薄層의 PH는 언제나 높은 값을 가지고있고 그와같은 PH에서는 關設은 顯著的 緩衝作用을 가진다고論하였다.

1946年 Pinnes는, (i) 1 L의溶液마다 37.5gm의 鹽化니켈과 그와같은量的의 硼酸을 包含하는 混合溶液에다, 硫酸니켈은 1 l 마다 0.0gm 으로부터 335gm 까지 混合率을 變更시켜 加한 溶液과, (ii) 1 l 마다 223gm의 硫酸니켈과 37.5gm의 鹽化니켈을 包含하는 混合溶液에다가 硼酸의 添加率은 1 L 溶液마다 56.25gm로부터 37.5gm 까지 變更시킨 溶液을 5N의 標準硫酸溶液으로 測定한 曲線群이 거의 恰當한 模樣을 나타내는 點으로 이루어. 硫酸니켈과 硼酸은 相互作用을 한다고 主張하여 Mather의 說을 支持하였다.

本實驗에 있어서는, 앞으로니켈電鍍浴과 그와같은 電鍍浴中에서 硼酸만을 電解液에 있어서의 니켈이온의 離率을 測定함으로서, 離率의 差의 有無를 發見하고, 그의 大小에 따라, 關設이 니켈이온과 陽의 錯이온을 만든다는 見解에 對한 直接的인 證明을 附與하는 同時에 硼酸의 그밖의 行爲에 關한 說明을 加할라고 한다.

II 離率測定槽

本實驗에서 用한 裝置는 電極의 離子器로 되어있고, 그들은 各極 陰極室, U-字管, 中間液部 U-字管 및 陽極室을

構成한다. 裝置의 크기와 그의 通氣圖는 各各 第 1 圖 및 第 2 圖에 나타내었다.

本裝置의 特徵은, (i) 陰極室과 中間液部 사이에 挿入한 U-字管의 溶液의 擴散路程을 延長하여, 中間液에 미치는 陰極液의 濃度變化의 影響을 制止한다. (ii) 各電極室과 中間液部와의 電氣的 連絡은從前의 方法에 大幅的인 改良을 加하였다. 卽, 各電極室 밑으로 부터 彎曲管을 거쳐 U-字管과 中間液部와 連絡을 하였기 때문에, 가스發生에 依한 攪亂作用이 溶液을 混合하여도 그 影響이 極部에 미치지 못하게 되어 있다.

1946年 Zitek 와 McDonald는 0.1N 硫酸니켈溶液中の 니켈의 離率을 測定하였는데 그들의 값은 元素가스發生效率가 零이되는 點까지 外插하여 理論적으로 100%의 니켈電鍍效率下의 니켈離率을 냈다. 本實驗에 있어서는, 元素가스發生의 電流效率은 大體로 1% 未滿이었고, 離率值는 士數%의 精度이었기 때문에 Zitek 및 McDonald의 煩雜을 避하여도 本實驗의 目的에는 充分하다고 볼수가 있다.

使用한 電極은 陰陽極이 다 10x9mm의 白金板이었고, 通過한 總電氣量은 銀電量計로 測定을 하였다.

III 實驗操作

本實驗을 爲하여 于先 各種類의 溶液, A 및 B를 調製했다. 그 組成을 第1表에 적어둔다.

Table 1. Nickel Stock solution	Solution A	Solution B
Gm. of Nickel as Nickel Sulfate Per Liter of Solution	59.06	59.47
Approximate Normality of Nickel	2N	2N
Gm. of Boric Acid Per Liter of solution 0		29.96
pH	4.96	4.98

本試液은 炭酸式니켈電鍍中の 鹽化니켈을 包含하지 않는다 그理由는 金

屬의 腐蝕作用以外에는 硫酸니켈과, 鹽化니켈은 全然 同等하게 作用함으로 尤雜

을 避하기 爲하여 鹽化니켈을 硫酸니켈의 單一鹽으로 代置하는에 있다. 溶液의 pH는 炭酸니켈과 硫酸으로 上記의 값에 맞춰 놓았으나, 溶液 A의 pH의 값은 貯藏期中變化함으로 使用時 適當히 맞춰서 使用했다.

溶液을 電率測定槽에다 注入한後는 20mA의 電流로 時間 繼續하여 電解를 한다. 이때

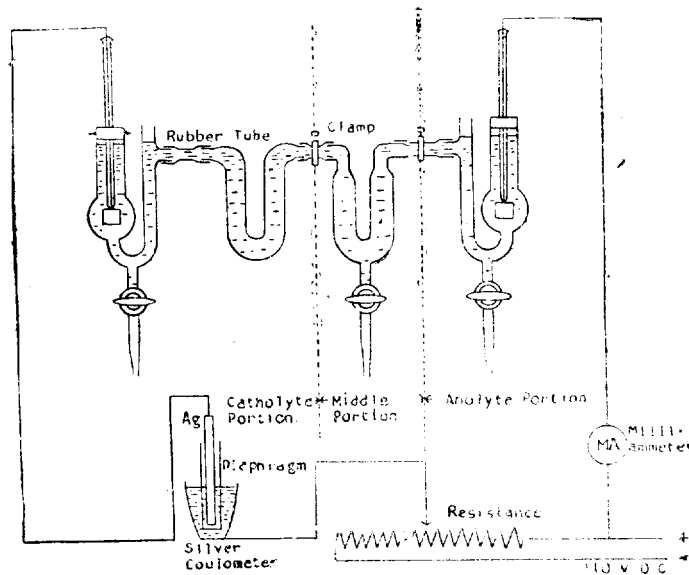
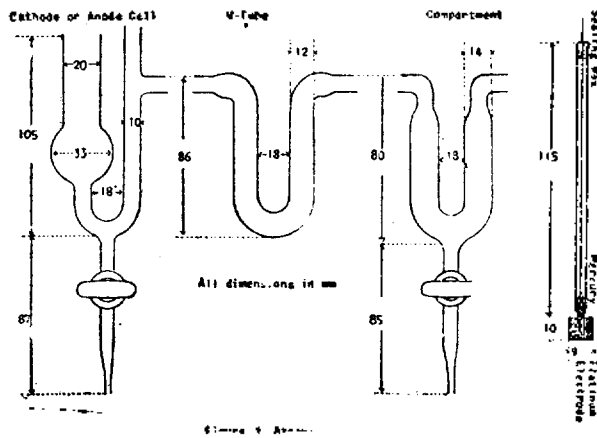


Figure 2 Sketch of Arrangement

陽極으로 부터는 猛烈히 水素가스가 發生하였으나, 陰極面에는 電解終了時까지 二, 三의 水素電池가 附着하고 있는것은 보았을 뿐이었다

電解가 終了後는 中間液部와 U-字管 및 陽極室과 連結하는 고무管을 스크류 코릴루로 絞여좁히고 곧 銀電量計의 白金 坩堝속의 電解液을 넣고 蒸溜水로 여러 번 씻은後 空氣乾燥器內에서 120° C로 約 1 時間 乾燥하여 秤量한다. 이 乾燥하는사이에 中間液은 100ml의 비이커에다 옮기어 完全히 混合한後 約 1ml의 溶液을 1ml 파이펫트로 뽑아 미리 秤量해 두었던 20ml 秤量瓶에다 넣고 水分이 蒸發하지 않게 뚜껑을 꼭 붙여 막는다. 이것을 곧 秤量하고, Beckmann pH 計로 pH도 測定해둔다. 以後 곧 陽極部 및 陰極部를 秤量하여 미리 秤量해 두었던 陽極室 및 陰極室만의 質量을 빼내어 陰陽兩極液의 質量을 計算한다. 分析用의 陰陽兩極液의 試料採取法은 中間液試料採取法과 同一하다.

또 輸率測定操作의 每回數마다 原液을 分析하였는데, 原液 試料를 直接 原液貯藏瓶으로 부터 1ml의 파이펫트로 採取하면 그의 分析値는 언제나 電解後의 輸率測定槽의 中間液의 分析値보다도 小 하였었다. 이것은 全然 期待에 어긋나는 것이며, 萬一 이 中間液의 鎳의 濃度가 電解後 擴散에 依하건 무엇에 依하건 變化를 했다고하면, 반드시 疑어 疑어 할 것이다.

따라서 原液試料를 採取할때도 電解는 勿論하지 않지만, 한번 中 液部 陷子器 속에 注入하여 約 2 時間 放置 (電解를

받은때와 같은 經路를 取하게함) 後, 앞서 말한 方法에 依하여 試料를 採取 分析을 하였다. 이 結果는 正常的이었으며 中間液의 分析値는 이리하여 얻은 原液의 分析値보다 小 하였었다.

本實驗을 通하여 鎳의 分析은 dimethylglyoxime 法에 依하였다.

陰極은 電解前後에 잘 씻고, 乾燥한後 秤量함으로서 析出한 鎳의 質量을 重量差로 求할수가 있다. 陰極을 再使用하기 爲하여 析出한 鎳을 溶出시키는 方法으로서는 稀鹽酸中에서 그것을 白金 面으로 부터 電解溶出을 시키는 方法을 採했다 白金坩堝에 析出한 鎳은 稀硝酸 溶液中에서 電解溶出을 시켰다.

이리하여 一回의 測定을 完遂할라면, 적어도 18 回의 秤量과 3 回의 pH 測定이 必要하다. 그러나 本實驗에 있어서는 陰極液, 中間液, 및 原液으로 부터 各各 두개씩 試料溶液을 取했음으로 結局 34 回의 秤量을 하였다. 이것은 두試料로 부터의 分析結果를 比較하여 分析操作의 精度를 試驗하기 爲한것이다. 電解後 操 心하여한 分析操作도 滿 2 日이 必要했고, 一回分の 測定을 完結하자면 3 日이 걸렸다.

IV 輸 率 計 算

鎳의 輸率을 計算하는에는 硼酸을 加하고 안 加하는데 關係없이 陰極液의 分析値를 基準으로 計算하였다. 炭酸鎳 電解浴은 硼酸에 關係서는 5% 溶液에 不過하고, 硼酸의 3%의 純水溶液의 比重은 1.010 이며 純水보다 1% 밖에 大 크지않다. 더욱 硼酸의 解離度는 第一階段

解離恒數가 10^{-10} 의 次數을 가지고 있으므로 弱酸根이 나오는 電氣量은 無視할 수가 있다. 이와같은點을 考慮하여 輸率計算은 다음의 sample calculation 에 依據하여 한다.

Table 2. Sample Calculation

(i) Data

Title: Transference Number of Nickel

Date: June 30, 1951

Temperature: 31.4°C

Solution: Solution A, pH=4.22

Duration of Electrolysis: From 4:48 p. m. to 6:48 p. m.

Current: 2mA

Increase in Coulometer Cathode Weight:
Silver Coulometer

Cathode Wt. After Electrolysis

=24.1862

Cathode Wt. Before Electrolysis

=24.1282

Increase in Cathode Weight=0.1580

Increase in Cathode Wt. of Transference
Number Cell:

Pt-Cathode plus Nickel Plated out

=11.0239

Pt-Cathode with Nickel Stripped off

=10.9572

Nickel Plated out on the Cathode

=0.427

Total wt. of Catholyte and Anolyte:

	Catholyte(gm)	Anolyte gm)
Cell + Soln.	156.8524	121.1682
Cell	99.7246	84.0943
Wt. of Soln.	57.1278	37.0739

Analysis :

	Catholyte		Anolyte		Middle-Soln.		Initial-Soln.	
weighing Bottle plus Sample	29.1604	35.3640	28.1619	32.4571	27.8196	28.6614	34.7514	
weighing Bottle	23.0103	34.2202	26.9557	31.2057	26.6933	27.4829	33.5693	
Wt. of Sample	1.1501	1.1438	1.2062	1.1514	1.1263	1.1785	1.1816	
pH of Soln.	5.17		2.01		4.82		4.37	
Gooch Crucible plus Ppt.	17.9835	16.7348	17.4485	16.1152	16.1341	16.1629	17.2853	
Wt. of Gooch Crucible	17.6946	16.4483	17.1458	15.8231	17.8508	15.8654	16.9947	
Wt. of Ppt.	0.2879	0.2865	0.3027	0.2921	0.2833	0.2966	0.2906	

Remark: Nickel has been determined by means of dimethylglyoxime.

(ii) Calculation:

$$\begin{aligned} \text{Total electricity} &= \frac{0.1580}{0.001113 \times 96500} = 0.001465 \text{ Faradays.} \\ \text{Electricity spent for Nickel deposits} &= \frac{0.427}{0.0003041 \times 96600} = 0.001455 \text{ Faradays.} \\ \text{Electricity for hydrogen ion discharge} &= 0.001465 - 0.001455 = 0.000010 \text{ Faradays} \\ \text{Hydrogen deposition efficiency} &= \frac{0.000010 \times 100}{0.001465} = 0.6827\% \end{aligned}$$

Comparison of Analysis :

So n.	Wt. of Sample Solution (gm)	Wt. of Ppt. (gm)	(Gm Ppt./gm Soln.)	(Gm ppt./gm Soln.) ^{mean}
Catholyte	(1.1501, 1.1433)	(0.2879, 0.2865)	(0.2503, 0.2505)	0.2504
Anolyte	1.2062	0.3027	0.2509	0.2509
Middle Portion	(1.1514, 1.1263)	(0.2898, 0.2833)	(0.2517, 0.2515)	0.2516
Initial	(1.1785, 1.1816)	(0.2906, 0.2976)	(0.2517, 0.2519)	0.2518

$$\text{Wt. of Nickel in the Catholyte} = 57.1278 \times 0.20314 \times 0.2504 = 2.9058 \text{ gm}$$

$$\text{Wt. of Nickel Sulfate in the Catholyte} = 2.9058 \times 2.6357 = 7.6590 \text{ gm}$$

$$\text{Wt. of Water in the Catholyte} = 57.1278 - 7.6590 = 49.4688 \text{ gm}$$

$$\text{Wt. of Nickel in 1 gm of Initial Soln} = 0.2517 \times 0.20314 = 0.05113 \text{ gm}$$

$$\begin{aligned} \text{Wt. of Nickel Sulfate in 1 gm of} \\ \text{Initial Soln.} &= 0.05113 \times 2.6357 = 0.1348 \text{ gm} \end{aligned}$$

$$\text{Wt. of Water in 1 gm of Initial Soln.} = 1 - 0.1348 = 0.8652 \text{ gm}$$

$$\text{(gm Nickel / gm Water)} = \frac{0.05113}{0.8652} = 0.05910$$

Wt. of Nickel in the Initial Soln.

$$\text{Associated with gm of Water} = 0.05910 \times 49.688 = 2.9233 \text{ gm}$$

$$\begin{aligned} \text{(Equivalent of Nickel)} \\ \text{Migrated into Catholyte} &= (\text{Equiv. of Nickel in the Final Catholyte}) \\ &+ (\text{Equiv. of Nickel Plated on the Cathode}) \\ &- (\text{Equiv. of Nickel in the Initial Catholyte}) \\ &= \frac{1}{29.345} (2.9053 + 0.0427 - 2.9233) \\ &= 0.008587 \end{aligned}$$

$$\text{Transference Number of Nickel} = \frac{0.008587}{0.01465} = 0.5864$$

다음의 第 3 表에는 6 回の測定에 결한 實驗值을 실었고, 第 4 表에는 計算值을 실었다. 그리고 第 5 表에는 以上の 結果를 要約해서 나타내었다.

Table 3. Data for Transference Number Determination

Run	Solution A			Solution B		
	1	2	3	1	2	3
Temperature (°C)	31.4	30	26.7	29	30.5	32
Duration of Electrolysis (hrs.)	2	2	2	2	2	2
Current (ma)	20	2	20	20	20	20
Silver Coulometer (gm)	0.1583	0.1613	0.1588	0.1576	0.1561	0.1583
Nickel Deposits (gm)	0.0430	0.0427	0.0427	0.0428	0.0421	0.0427
Catholyte (gm)	57.1278	56.6344	56.1514	58.0774	58.7322	57.6924
Anolyte (gm)	37.0779	36.4037	35.9541	37.4910	38.6414	37.4832
Catholyte Sample (gm)	1.1473	1.1779	1.1459	1.1919	1.1761	1.1426
Anolyte Sample (gm)	1.2062	1.2493	1.1461	1.1483	1.1575	1.1448
Middle Portion Sample (gm)	1.1789	1.1368	1.1724	1.1253	1.1635	1.1368
Initial Solution Sample	1.181	1.175	1.1518	1.1624	1.1323	1.1470
Catholyte Sample Precipitate (gm)	0.262	0.2916	0.2876	0.276	0.2931	0.289
Anolyte Sample Precipitate (gm)	0.3027	0.2898	0.2877	0.2873	0.2916	0.2843
Middle Portion Sample Precipitate (gm)	0.2866	0.2823	0.2918	0.2833	0.2923	0.2839
Initial Solution Sample Precipitate (gm)	0.2971	0.2979	0.2960	0.2923	0.2851	0.2857
pH of Catholyte	5.17	5.76	6.10	5.06	5.05	5.05
pH of Anolyte	2.04	1.98	1.92	1.99	2.06	1.99
pH of Middle Portion	4.82	4.15	4.67	5.01	4.99	5.01
pH of Initial Solution	4.37	4.21	4.18	5.01	5.01	5.02

Table 4. Calculation of Transference Number

Run	Solution A			Solution B		
	1	2	3	1	2	3
Total Current (Faraday)	0.001405	0.001511	0.001472	0.001479	0.001447	0.001467
Current for Nickel (Faraday)	0.001455	0.001489	0.00145	0.001458	0.001435	0.001455
Current for Hydrogen (Faraday)	0.00010	0.000012	0.000017	0.00021	0.000012	0.000012
Hydrogen Plating Efficiency (%)	0.60	0.8	1.15	1.42	0.82	0.82
gm Precipitate/gm Catholyte	0.2534	0.2409	0.2510	0.249	0.2497	0.2475
gm Precipitate/gm Anolyte	0.2519	0.2321	0.2511	0.2504	0.2511	0.2483

Run	Solution A			Solution B		
	1	2	3	1	2	3
gm Precipitate/gm Middle Portion	0.2516	0.2553	0.2523	0.2518	0.252	0.2496
gm Precipitate/gm Initial Solution	0.2518	0.2529	0.2525	0.2515	0.2517	0.2493
Nickel in Catholyte	2.9958	2.854	2.850	2.9471	2.9726	2.8961
Nickel Sulfate in Catholyte	7.650	7.602	7.560	7.7677	7.8248	7.6731
Water in Catholyte	49.4618	48.999	48.6051	50.396	50.5974	49.9693
Nickel/gm Initial Solution	0.05113	0.05155	0.05127	0.05113	0.05113	0.05068
Nickel Sulfate/gm Initial Solution	0.1348	0.1352	0.1351	0.1353	0.1348	0.1336
Water/gm Initial Solution	0.652	0.646	0.649	0.652	0.65	0.661
(gm Nickel/gm Water) Initial	0.0590	0.05910	0.05928	0.05910	0.05910	0.0585
(Nickel in Initial Solution Associated with the gms of Water in Catholyte) (Equivalent of Nickel Migrated into Catholyte)	2.9233	2.9103	2.8811	2.9739	3.008	2.9231
Transference Number of Nickel	0.002567	0.0064970	0.0013830	0.05759	0.034737	0.05379
(Average Transference Number of Nickel)	0.5864	0.4289	0.5665	0.3891	0.3271	0.3646
	0.5249			0.3104		

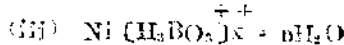
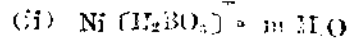
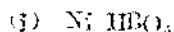
Table 5. Results of Transference Number Measurement

	Transference Number
Solution A (without H ₂ BO ₃)	0.52 ± 0.07
Solution B (with H ₂ BO ₃)	0.36 ± 0.02

V 結 論

0 및 3%의 硼酸을 包含한 2N 硫酸 니켈 溶液의 輸率을 測定한 結果, 두 溶液에 있어서의 그들의 값이 크게 다른 것을 發見하였다 (第 5 表 參照). 이것은 이 溶液에서 니켈 이온의 狀態가 轉然히 다르다는 것을 直截적으로 證明할 한다.

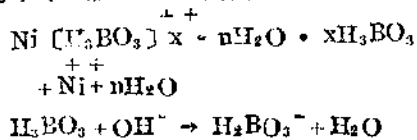
硼酸을 包含하는 溶液에 있어서는 니켈 이온은 單純히 和水分 이온으로만 存在하지 않고 다음과 같이 몇 가지의 可說 할 價의 錯의 錯이온



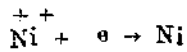
을 만문다고 보지 않으면, 別當히 위의 같은 輸率差를 說明할 수가 없다. (i) 이나 (ii) 와 같은 것은 硼酸의 第一段, 第二段의 解離係數가 매우 작은 값으로 보아 本實驗에서 發見된 輸率差를 출판할 多量으로 생기기라고는 믿어지지 않는다. 그러나, (iii) 같은 錯의 錯이온이 생기면, 이온의 半徑이 커져 이온의 移動度가 顯著하게 적어질 것을 豫測할 수가 있다.

또 硫酸液의 pH가 電解後 거의 變動하지 않고, 陽極液은 反轉로 크게 變

勵한 것을 보면, (iii) 과 같은 形의 鎳이온은 陰極周邊의 擴散層까지 와, 그곳에서 硼酸과 鎳이온을 遊離하여, 電解로 生じた OH^- 이온을 中和하기때문에 陰極液의 pH 를 一定히 維持한다고 볼수가 있다. 卽 陰極附近에서



및



따라서 硼酸의 機能은 떨리 떨어져 있던것 처럼 緩衝作用에 있는것이 아니 고, 陰極附近에서의 中和作用에 있다고 할 수가 있다.

또 本實驗에 있어서의 溶液 A (2N 硼酸鎳溶液속의 鎳의 效率, 0.52 ± 0.07 과 Zitek 및 McDonald 가 얻은 0.1N

硼酸鎳溶液속의 鎳의 效率, 0.565 을 比較하면 鎳의 效率이 濃度와 같이 크게 増大한다는 事實도 알수가 있다. 이에 對한 正確한 說明은 알수가 없으나 濃度에 따라 鎳이온의 和 waters 가 크게 減少하는데 그 理由가 있지 않나한다.

Literatures Cited:

- (1) Dole, Malcolm, Trans. Electrochem. Soc., 77, (1940), 395.
- (2) Bades, H., Trans. Electrochem. Soc., 91, (1946), 63.
- (3) Zitek, C. J. B. & McDonald, H. J., Trans. Electrochem. Soc., 89, (1945), 433.
- (4) Brunck, O., Zangew. Chem., 21, (1947), 834.
- (5) Hahn, F. L. & Klockmann, S., Z. physik. Chem., Abt. A, 161, (1959), 80-61.