(2) 単独水溶液の場合と、混合水溶液の場合とでは、この試験方法では必ずしも優秀な結果を示していないが、混合水溶液を用いたものはハウロウ面に光沢があり、ガラス質に透明なハウロウが得られやすいことから、混合水溶液の価値はあると思う。

(3) 陽極酸化処理でフリットを焼付けた場合の方が無処理および化学処理の場合よりも材料の強度が低下しにくいことである。

(4) 化学処理方法は急熱急冷試験においては良好であるが、フリットを焼成すると陽極酸化法のものとは透明であるが、化学処理法のものとは灰色ないし茶カッ色を呈するので、初めから着色したフリットを使用すれば、一回焼付けで良いと考える。

終りに名大久恒中陽教授、野田稲吉教授、北大西成基教授、本学窯業工学科成瀬省教授にご指導賜ったこと終始ごべんたつをいただいている本学化学教室屋代雄三

助教授、東大麻田宏教授、京大田代仁教授に感謝するものである。

この研究のため財団法人軽金属奨学会より研究費をおくれたこと、ならびにアルミニウム試料、ハウロウ配合素材を提与された日軽アルミニウム会社、森村商事KK、またこの実験に協力してくれた当時学生の川本製作所勤務の坂野弘君に謝意を表する。(本稿は昭和34年10月18日、日本金属学会秋期講演大会にて発表のもの)

(1959.7.15 受理)

文 献

- (1) 山田、富野、窯協、67[1] 88 (1959)
- (2) 山田、杉山、軽金属、8[6] 57 (1958)
- (3) ASTM, Symposium on porcelain coatings as engineering materials p. 93 (1953)
- (4) a) 小久保定次郎著、アルミニウムの表面処理 (内田老鶴圃)
b) 宮田 聰著、陽極酸化 (日刊工業)

メッキ浴中のフェノールスルホン類の分析

山口宗五郎*・太田重郎*・石川 強*

Determination of Phenol Sulphonic Group in Plating Bathes

Sogoro YAMAGUCHI*, Juro OTA* and Tsuyoshi ISHIKAWA*

Phenol sulphonic group compounds contained as additional agents to the plating bath is usually determined by gravimetric or photo-colorimetric method. But such methods are too troublesome to be practiced actually.

Therefore, a more convenient method of titrating with alkaline solution is worked out by the present study.

For example, the determination of crezol sulphonic acid in acidic tin plating bath is as follows:

1. Pipette a 5cc sample into a 250cc erlenmeyer flask.
2. Add 50cc of distilled water.
3. Add a few drops of methylorange and thymolphthalein.
4. Titrate with standard N/5 sodium hydroxide solution until a blue color is obtained.

The crezol sulphonic acid in g/l equals:

$$\left\{ \left(\text{CCNaOH required until} \right) - \left(\text{CCNaOH required until} \right) \right\} \times 37.8 \left\{ \begin{array}{l} \text{normality} \\ \text{of NaOH} \end{array} \right\}$$

(a blue color is obtained) (a yellow color is obtained)

1. ま え が き

メッキに使用される添加剤の種類は非常に多く、有機系と無機系の二つに大別され、中でも有機系の添加剤が最もよく使われている。しかしながらその管理は、添加量が微量なことならびに分析が複雑であることなどのために困難な場合が多い。

フェノールスルホン類の分析は重量法¹⁾、吸光比色法²⁾および臭素滴定法³⁾などにより行なわれているが、これらの方法はいずれも操作が複雑であるために現場的にはあまり好ましくなく、より現場的方法の出現が望まれている。

フェノール類のOH基が強アルカリと反応することは有機化学の分野でよく知られていることであるが⁴⁾、この特性を応用し、フェノールスルホン類のアルカリ滴定による定量法について検討を加え、一応の成果を得ることができた。

* 富士電機製造株式会社・研究部 (川崎市田辺新田)

* Research Dept., Fuji Electric Manufacture Co., Ltd.

- a) クレゾールとカセイソーダ A: メチルオレンジの変色点
 b) クレゾールと炭酸ナトリウム B: チモールフタレンの変色点
 c) クレゾールスルホン酸とカセイソーダ
 d) クレゾールスルホン酸と炭酸ナトリウム
 e) フェノールスルホン酸とカセイソーダ

第1図 フェノールスルホン類のアルカリ滴定曲線

第2図 スズメッキ液中クレゾールスルホン酸の滴定曲線

- a) メツキ液 A: チモールフタレンの変色点
 b) メツキ液とフェノールスルホン酸 B: ニュートラルレッドの変色点
 c) メツキ液中の Cu を Al で置換除去

第3図 銅メッキ液のアルカリ滴定曲線

第4図 銅メッキ液中フェノールスルホン酸の滴定曲線

2. 予備実験

2-1 試料

本実験に用いた試薬は、全で一級試薬であるが、分析の対象となる、クレゾールスルホン酸とフェノールスルホン酸の純度は、アルカリ滴定、その他によって求め、これを参考にした。

2-2 フェノールスルホン類のアルカリ滴定曲線

クレゾール、クレゾールスルホン酸およびフェノールスルホン酸のアルカリ滴定曲線を求めた結果第1図のとおりで、次のようなことが明らかとなった。

(1) 炭酸ナトリウムに対し、クレゾールは反応を示さず、クレゾールスルホン酸およびフェノールスルホン酸は一塩基酸の挙動を示す。

(2) カセイソーダに対し、クレゾールは一塩基酸、クレゾールスルホン酸およびフェノールスルホン酸は二塩基酸の挙動を示す。

(3) フェノールスルホン類のカセイソーダとの反応における pH および pH 10 の中和反応は次のように解釈される。

pH 3 の反応: $-\text{SO}_3\text{H}$ と NaOH の中和反応

pH 10 の反応: $-\text{OH}$ と NaOH の中和反応

フェノールスルホン酸およびクレゾールスルホン酸を一定量とり、N/10 カセイソーダ規定液による滴定曲線より中和点を求め、いずれもスルホン基は一個付加していると仮定して、次式により純度を求めた結果が第1表である。

なお水分は Karl Fisher 法により別に求めた。

硫酸: $(2a-b) \times 0.049f$ (1)

クレゾールスルホン酸: $(b-a) \times 0.189f$ (2)

フェノールスルホン酸: $(b-a) \times 0.174f$ (3)

a: pH 3 までの中和に要したカセイソーダ量

b: pH 10 までの中和に要したカセイソーダ量

f: N/10 カセイソーダの力価

第1表 試薬の純度 (%)

成分	試薬	クレゾールスルホン酸	フェノールスルホン酸
純度		52.3	81.4
硫酸		22.2	2.5
水		25.8	21.4
計		100.3	105.3

第2表 スズメッキ液中のクレゾールスルホン酸

試料番号	理論値 g/l	滴定値 g/l
1	52.7	50.7
2	52.7	51.2
3	52.7	51.0

第3表 銅メッキ液中のフェノールスルホン酸

試料番号	理論値 g/l	滴定値 g/l
1	3.6	3.6
2	7.2	6.5
3	10.8	9.9

3. メッキ浴を用いた実験

予備実験の結果から、フェノールスルホン類の分析がカセイソーダによる中和滴定で定量できることがわかった。そこで pH 3 または 7 および 10 で変色を示す指示薬としてメチルオレンジまたはニュートラルレッドおよびチモールフタレンを混合指示薬として選び、実際にメッキ浴に含まれるフェノールスルホン類の分析に応用するため、添加剤としてフェノールスルホン類が用いられている代表的な例として酸性スズおよび酸性銅の両メッキ液を選んで実験を行なった。

3-1 酸性スズメッキ浴中クレゾールスルホン酸の分析

次に示すような酸性スズメッキ液 5 cc をとり、水 50 cc を加えた後メチルオレンジとチモールフタレンの各指示

硫酸第一スズ	100 g/l
硫酸	100 "
クレゾールスルホン酸	52.7 "

薬数滴を加えて $N/5$ カセイソーダ規定液を用いて滴定を行ない、液が黄色および青色となる点を各中和点とし、(2)式を用いてクレゾールスルホン酸含有量を求め第2表のような結果を得た。なお同時に求めた滴定曲線を第2図に示したが、いずれの指示薬も濃い発色をもって中和点とするのが好ましい。定量値はやや小さい値を示すがメッキ浴の分析には十分適用できる。本滴定にスズの加水分解の影響が、見られないが試料採取量が少ないためと考えられる。

3-2 酸性銅メッキ浴中フェノールスルホン酸の分析

次のような組成を有するメッキ液とフェノールスルホン酸標準液を作成し、両者を適当量ずつとり被分析液とした。

メッキ液	硫酸銅	200 g/l
	硫酸	50 "
フェノールスルホン酸標準液 0.023 g/cc		

まず、メッキ液のみについてカセイソーダ規定液による滴定を行ない、第3図(a)のような滴定曲線を得た。滴定曲線の pH 3 および 6 付近に中和点があるが、それぞれ硫酸の中和反応および硫酸銅の加水分解反応によるものと考えられ、特に後者では薄青色の水酸化第二銅の沈殿が生ずる。上記メッキ液にフェノールスルホン酸を添加した試料についてカセイソーダ規定液で滴定を行なった結果第3図(b)のような結果となり、pH 10 付近のフェノールスルホン酸の中和点がはっきりと確認できる。したがって適当な指示薬を選べばフェノールスルホン酸の定量が可能であるが、水酸化第二銅の薄青色の沈殿に困惑されないような指示薬が見当らず、直接滴定は不可能である。

滴定を妨害する硫酸銅の除去法としてはアルミニウムまたは亜鉛による置換除去および水酸化第二銅として沈殿除去などが考えられる。前者については第3図(c)に示すように、両性金属であるために水酸化物とアルカリと

の反応がちょうど pH 10 付近にあり、フェノールスルホン酸とアルカリとの反応と判別できなくなる。

水酸化第二銅として除去する方法について次のような検討を加えた。

フェノールスルホン酸を含むメッキ液を $2N$ カセイソーダ規定液を加えて pH 12 付近とし、水酸化第二銅の沈殿をろ過した後、ろ液を $N/10$ 塩酸規定液を用いて滴定曲線を求め、第4図のような結果を得た。曲線中、pH 7 における中和反応は第3図と比較すれば、水酸化

第二銅が両性的性質をかすかに有することによる(4)または(5)の反応を示すものと推定される。

そこで混合指示薬としてニュートラルレッドとチモールフタレンを選ぶことにした。

メッキ液 25cc をとり、フェノールスルホン酸一定量を添加した後、チモールフタレンおよびニュートラルレッドの各指示薬数滴を加え、液の色が濃青色となるまで $2N$ カセイソーダ規定液を加える。生成した沈殿は吸引漏斗を用いてろ過し、沈殿を蒸留水を用いて水洗した後ろ液を $N/10$ 塩酸規定液を用いて滴定を行なった。中和点は青色から無色（やや薄黄色）になる点および黄色から赤色になる点である。滴定値からのフェノールスルホン酸含有量の計算は予備実験の場合と同様にして次のような式を用い、第3表のような結果を得た。クレゾール

フェノールスルホン酸 (g/l): $(b-a) \times 3.49fC$

a: 無色となるまでに要した塩酸量 cc

b: 赤色となるまでに要した塩酸量 cc

C: 試料採取量 cc

f: $N/10$ 塩酸規定液の力価

スルホン酸の場合と同様、メッキ浴中の添加剤の定量法として十分適用できることが判った。

4. 総 括

メッキ浴中のフェノールスルホン酸の分析はフェノールの OH 基とアルカリとの中和反応を利用して定量しうることが判ったが、次に酸性スズおよび酸性銅両メッキ浴中の分析法を記しまとめとする。

4-1 スズメッキ浴中クレゾールスルホン酸の定量

〔試 薬〕 $N/5$ カセイソーダ規定液

〔指示薬〕 チモールフタレンおよびメチルオレンジ

〔操 作〕 メッキ液 5cc を 250cc 三角フラスコにとり、蒸留水 50cc を加えたのち、メチルオレンジならびにチモールフタレン数滴を加え、 $N/5$ カセイソーダ規定液で滴定する。液の色が黄色および青色となった時の各滴定値 A および Bcc を読み、液の色が青色となった点を滴定の終点とする。

〔計算法〕 クレゾールスルホン酸 (g/l):

$$(B-A) \times 7.56f$$

f: $N/5$ カセイソーダ規定液の力価

4-2 銅メッキ浴中フェノールスルホン酸の定量

〔試 薬〕 $2N$ カセイソーダおよび $N/10$ 塩酸規定液

〔指示薬〕 チモールフタレンおよびニュートラルレッド

〔操 作〕 メッキ液 25cc を 300cc ビーカーにとり、ニュートラルレッドならびにチモールフタレン数滴を加

え、2N カセイソーダ規定液を液の色が濃青色となるまで加え、数分放置して色の変らないことを確認した後、吸引漏斗を用いてろ過し、沈殿を蒸留水を用いて3回程度洗浄する。洗浄液とろ液を一緒にして N/10 塩酸規定液で滴定する。液の色が青色から無色および黄色から赤色となる点の各滴定値 A および Bcc を読み、液の色が赤色になった点を滴定の終点とする。

〔計算法〕 フェノールスルホン酸 (g/l) :

$$(B-A) \times 0.696f$$

f: N/10 塩酸規定液の力価

金属表面技術協会第19回講演大会〔(昭34-6-11)明治大学〕において講演 (1956.8.3 受理)

文 献

- (1) 岸 松平, 光沢ニッケルメッキ講習会テキスト, (昭29)
- (2) 山之内昭夫, 米山高範, 本誌 9, 292 (1958)
- (3) 石川 強, 富士電機社内報告
- (4) 船久保英一, 有機化合物確認法 p. 41 (昭29 養賢堂)

アルミニウムおよびアルミニウム合金上の クロムメッキの密着性について

吉岡正三*・山本 久*・喜田博三**

On the Adhesion of Cr plates on Al and Al Alloys

Shozo YOSHIOKA*, Hisashi YAMAMOTO*, Hirozo KIDA**

The strength of adhesion of Cr layer electrodeposited on zinc-clad Al and Al alloys was compared, respecting to the different methods of treatment as follows: (1) Heat treatment at 380°C for 20 min. in vacuum or in cracked town gas atmosphere was done after Zn intermediate electrodeposit was formed from cyanide bath on substrata which had been previously etched with some one of six kinds of acidic or alkaline solution. (2) Heat treatment was not done.

The results were: (1) On pure Al plate, adhesion was found to be pretty firm regardless of the heat treatment and the kind of etching reagent. (2) On Al Alloys of D (17S), SD (24S) and ESD (75S), heating in vacuum was effective for the stronger adhesion independently of the kind of etching reagent, though in the case of absence of heat treatment, the exfoliation was occasionally found preceding the fracture of substratum in bending test. (3) Heating in cracked town gas gave considerable improvement in regard to the adhesion, but the effect was not so remarkable as that of heating in vacuum.

1. 緒 言

アルミニウムおよびアルミニウム合金面上のクロムメッキについては、従来より種々の方法が試みられ報告されているが¹⁾²⁾著者らはクロムメッキの密着性をよくする一つの試みとして、市販アルミニウム 17S, 25S, 75S のアルミニウム合金面を6種類の前処理液で処理後、亜鉛中間メッキを施した後、加熱処理をしてその上にクロムメッキをつけて見たところ、アルミニウム合金について加熱処理による密着性の改良が見られたのでここに報

告する。

2. 実験方法

試料: 実験に使用したアルミニウムおよびアルミニウム合金試料の大キサは 40×20×1mm の板であって、その化学組成は第1表のとおりである。いずれも焼ナマ材を用いた。これら4種類の素材の上に次の順序に従っ

第1表

	Al	Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Zn	Cr
市販アルミニウム	99.64	Tr	Tr	Tr	0.07	0.29	Tr	—
17S (D.)	R	4.0	0.5	0.7	0.7	0.08	—	—
24S (S.D.)	R	4.5	1.5	0.5	0.3	0.4	—	0.05
75S (E.S.D.)	R	1.6	2.5	0.2	—	0.5	5.6	0.3

* 大阪府立大学工学部 (大阪府堺市百舌鳥梅町)
Osaka Pref. Univ. College of Eng.

** 久保田鉄工K.K. (大阪市浪速区船出町)
Kubota Iron & Machine Works Co.