$N/5 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 cc $\equiv \text{HOCH}_2-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$
8.609 mg に相当

したがって

$$\text{BID の分析値 g/l} = \frac{0.008609 \times (\text{Blank cc 数} - N/5 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ cc 数}) \times N/5 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ factor}}{\text{Sample 数}} \\ \times 0.606 \times 1000 \quad (\text{ただし } 0.606 \text{ は補正係数を示す})$$

4. 結 論

以上 Rosenmund 法による BID 分析法について要約すると

1) 分析値に影響をあたえる放置時間については、短かければ短いほどよく、また温度は水浴中 (5°C 前後) と常温 (20°C) とでは、たいした差はないが、やはり、低めでおさえた方が分析結果はよいようである。

2) 全ての分析値が真の分析値より常に過大値をあたえ、再現性も全般的にみて、よいとは言えないが、適当な放置時間 (3 min 以内)、サンプル採取量 (5 cc) を決め

てやれば、再現性のある分析値を得ることも可能である。ただしこの場合、分析値に対する補正係数処理が必要。

3) 分析の過大値についてはいろいろ原因も考えられるが、遊離のヨウ度、臭素酸カリウムの遊離などによるものと思われる。

ニッケルメッキ液の BID 管理については、従来から一般に補給量を使用電流量に応じて添加して行く方法が用いられているが、作業開始前、終了時、あるいは活性炭の処理を行なった後などで、はたしてニッケルメッキ浴中にどの程度の BID が存在しているのかをみきわめる場合など、その活用の仕方いかんによっては Rosenmund 法で、十分使用できるものと思われる。(1963.9.14 受理)

文 献

- (1) 玉手, 木下, 工化, **57**, 322 (1954)
- (2) 玉手, 木下, 工化, **57**, 922 (1954)
- (3) H. L. Lucas, D. Pressman, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **10**, 140 (1936)
- (4) Kaufmann, Chem. Abst., **19**, 1391 (1925)
- (5) Hoffman, H. D. & Green, C. E. Oil & Soap, **16**, 136 (1939)

光 沢 ス ズ メ ッ キ 浴 の 管 理†

土 肥 信 康*・加 門 幹 男*

Control of Bright Tin Plating Bath Studies on Bright Tin Plating (Part 3)

Nobuyasu DOHI*, Mikio KAMON*

Bath analysis, consumption of brightener, effect of temperature and impurity on bright acid stannous sulfate bath containing reaction product of aldehyde and amine, ether type nonionic surface activating agent, cresolsulfonic acid and formaldehyde were studied.

Cresolsulfonic acid and sulfuric acid in plating solution was determined by following method:

- a. Pipette a 5 ml into 250 ml flask.
- b. Add 15 ml ethyl alcohol.
- c. After aging, all the precipitated tin salt was removed by filtration.
- d. Add 50 ml water, and boil until total volume to 50 ml.
- e. Titrate the tin and ethyl alcohol free solution with 1.0 N sodium hydroxide solution until pH 4 and pH 11.5 at room temperature.

$$(\text{ml } N \text{ NaOH until pH } 11.5) - (\text{ml } N \text{ NaOH until pH } 4) = 37.8 \text{ g/l cresolsulfonic acid}$$

$$(2 \times \text{ml } N \text{ NaOH until pH } 4) - (\text{ml } N \text{ NaOH until pH } 11.5) = 9.8 \text{ g/l sulfuric acid}$$

Result:

- (1) Brightener was not only consumed in proportion to AH, but lost by drag-out and oxidation. It seemed better to control according to the appearance of Hull cell test.
- (2) Bath temperature had to be kept at 25°C or lower; over 30°C heavy loss of brightener and poor finish of plating took place.
- (3) Impurity ions in the plating solution, Cu^{++} , Fe^{++} , Cl^- , and NO_3^- of 0.001 M/l and Ni^{++} , Zn^{++} and NH_4^+ of 0.5 M/l had no effect on Hull cell test.

Filtration with activating carbon gave good result for removing the organic impurity.

† 光沢スズ電気メッキに関する研究 (第3報)

* 兵庫県工業奨励館 (神戸市須磨区上手崎町3) Industrial Research Institute, Hyogo Prefecture

1. 緒 言

硫酸第一スズ浴中における光沢添加剤として疎水性弱塩基性のアミン、アルデヒド、ケトンおよびそれらの化合物や誘導体が有効であることを認め¹⁾²⁾、さらにそれらの浴で使用される分散剤としては従来この種の光沢スズメッキ浴で用いられているオクチル硫酸ナトリウムよりもエーテル型非イオン活性剤が優れていることを実験的に立証すると共に、アルデハイドーアミンの反応生成物、エーテル型非イオン活性剤、クレゾールスルホン酸およびホルマリンを含む光沢スズメッキ浴例について、各成分変化の光沢メッキに与える影響などをしらべて前報³⁾において報告した。なおその後の半工業的実験によりこれらの浴の工業的利用にも見通しをえたので、メッキ浴各成分の分析法、光沢剤の消費量、陽極の純度、浴温および不純物の影響などを検討して工業的にメッキ浴を操業した際の長期浴管理法を確立する目的で当実験を行なった。

2. 実験方法

2-1 基本浴組成

メッキ浴分析法、光沢剤消費量、浴温および不純物の影響を検討するに当っては従来の報文との関連をも考慮して前報⁴⁾と同じ組成のものを基本浴とした(第1表)。

第1表 基本浴組成

SnSO ₄	60 g/l
H ₂ SO ₄	50 g/l
クレゾールスルホン酸	60 g/l
ポリエチレングリコールノニール フェニールエーテル(15H) ⁴⁾	20 g/l
光沢剤 ⁴⁾ (20% イソプロパノール溶液)	20 ml/l
ホルマリン	10 ml/l

第2表 メッキ浴中の SnSO₄ 測定例

分析方法		
(1) メッキ液 2 ml をピペットでとる		
(2) 純水 50 ml を加える		
(3) 1:1 HCl 5 ml を加える		
(4) 殿粉指示薬を用いて 0.1 N (f=1.001) ヨード溶液で滴定する		
$\therefore \text{ml} \times f \times 5.37 = \text{SnSO}_4 \text{ g/l}$		
分析結果例		
試 料	滴定値 ml	SnSO ₄ (g/l)
第1表に示す組成溶液	10.91	58.54
同上より光沢剤のみを除いた溶液	10.87	58.43

2-2 ハルセル試験およびメッキ試験片の前処理

光沢剤消費量、温度ならびに不純物の影響をしらべるためにハルセル試験を行ない、ハルセル試験片面の光沢面積を計算してそれらを定量的に検討した。

半光沢部分の光沢面積への換算およびメッキ試験片の前処理などは前報⁴⁾と同じ方法によった。

2-3 硫酸およびクレゾールスルホン酸の分析

フェノール類のOH基が強アルカリと反応するという特性⁵⁾を応用した硫酸とクレゾールスルホン酸の分析法に関する報文⁶⁾に基づいて、他の分析方法による測定値と比較しながら滴定溶液中のスズ塩の影響、終点の決定などについて検討を加えた。滴定中のpHの測定はマジックスターラーでカクハンしながらガラスpH計により行なった。

2-4 工業化中間実験

陽極の純度と陽極電流密度の関係、溶液のカクハン、浴温と各成分の適正保持およびパーレルメッキなどについて検討を加えるために10lと140lの浴槽で実験を行なった。

3. 実験結果

3-1 SnSO₄ の分析

従来、酸性硫酸第一スズメッキ浴中のSnSO₄およびSn(SO₄)₂の定量分析法に関しては多くの報文⁷⁾⁸⁾があり、各測定法による定量分析値の比較もなされている⁹⁾が、当該研究に使用した浴に対しては終点の明瞭さからみてヨード法による容量滴定が最も適当と認められた。またヨード法による浴中のSnSO₄の容量滴定に際して光沢剤含有量の分析操作、滴定誤差などに与える影響について実験的に検討を加えた結果、光沢剤含有の影響は測定上無視できる程度であった。第2表に測定例を示す。

なお、第二スズ塩については定量ができては適当な制御法および修正法がなく、その溶解度も小さいので、ここでは検討を加えていない。

3-2 遊離硫酸およびクレゾールスルホン酸の分析

第1図は報文⁶⁾中に示された酸性硫酸第一スズメッキ

第 1 図

第 2 図

浴中のクレゾールスルホン酸と硫酸の同時定量法である。この報文中で問題になると考えられる点は、浴中の Sn 塩が滴定の誤差および指示薬の終点判定困難の原因とならないかということと、b 点をチモールフタレインの変色点 (pH 10.2) に決定することの妥当性である。

以下の実験はそれらについて検討するために行なわれたものであるが、まずフェノール類の OH 基が強アルカリと定量的に反応する⁵⁾ という本質的な問題と Sn 塩の混入の影響を定性的に確認するために第 2 図の実験を行なった。

第 2 図において曲線 ① はクレゾールスルホン酸 60 g/l, ② は硫酸 50 g/l, ③ はクレゾールスルホン酸 60 g/l, 硫酸 50 g/l, ④ は ③ + SnSO₄ 60 g/l の溶液を各々 5 ml をとり純水で 50 ml に薄めた溶液について、0.2 N NaOH sol. で滴定した際の pH 変化を示したものである。

測定の結果からみると硫酸の有無にかかわらず ① と ③ の曲線の pH 4 以上の部分は同型を示しているが、SnSO₄ を含む溶液では曲線 ④ にみられるように pH 6 以下で Sn(OH)₂ の沈殿を生じるために曲線の型状に変化がみられると同時にアルカリ側の測定曲線も ① および ③ と比べて少しではあるがずれがみられる。なお、指示薬を用いた際の変化についてもあわせて検討したが、④ 曲線の測定中は pH 4 以上の部分において Sn(OH)₂ の沈殿のために色変化の判定はほとんど不可能であった。

第 3 図には第 1 図における b 点 pH の妥当性を再検討するために行なった実験結果を示す。

すなわち、他の方法¹⁰⁾ であらかじめ定量分析されたクレゾールスルホン酸の濃度をかえた溶液について、1 N NaOH sol. によって滴定した際の pH 曲線を求め、それらを照合することによってクレゾールの OH 基と濃アルカリの反応の終点 pH を求めようとしたものである。

第 3 図によると分析値 91.00%, 硫酸 7.11% のクレ

* 反応に使用したクレゾールと硫酸から逆算した値および I. G. 規格、目次番号 4657-0, 4657-1 (1938) に示されたナフタリンジスルホン酸中の全スルホン酸と遊離硫酸の定量分析法による分析値が一致したのでこれらの値を採用した。

第 3 図

ゾールスルホン酸 60 g/l の溶液をそれぞれ 10, 20, 40 ml を採取し、純水で全容量を 100 ml にした溶液を 1 N NaOH (f=0.94) で滴定すると pH 曲線は ①, ②, ③ のようになった。

次に ①, ②, ③ の pH 曲線を詳細にしらべてみると酸性側では滴定溶液の濃度と pH 4 まで上げるに要する NaOH の所要量が完全に比例し、pH 4~11.5 までの NaOH の所要量が滴定液中のクレゾールスルホン酸の濃度に比例していることがわかる。また第 1 図の計算方法によって a, b の終点を 4 および 11.5 とし、第 3 図の ①, ②, ③ の各測定溶液に対する 1 N NaOH の所要量から計算したクレゾールスルホン酸の量は他の分析法によってえられた値とよく合致する。したがってクレゾールの OH 基が濃アルカリと反応する際の pH 範囲は

第 3 表 スズメッキ液中のクレゾールスルホン酸と硫酸の分析法

- ① メッキ液 5 ml をメスピペットでとる
- ② エチルアルコール 15 ml を加える
- ③ よくカクハンして 3 h 以上放置
- ④ No. 6 ロ紙を用いて口過する。口液に沈殿が多いときには再口過
- ⑤ 沈殿物とロ紙をアルコールで十分洗浄し、洗浄液は口液に加える
- ⑥ 口液を約 10 min 間放置する。沈殿があれば④, ⑤, を繰返す。
- ⑦ 口液に 水 50 ml を加えて加熱する。全量が約 50 ml になるまで加熱を続けてエチルアルコールを除去する
- ⑧ 冷却後 1 N NaOH 規定液を用いて滴定を行ない、pH 4 および 11.5 の点を中和点とし、各中和点までに要する 1 N NaOH の所要 ml を a, b, とすれば

$$\therefore \text{クレゾールスルホン酸 } g/l = (b - a) \times 37.8f$$

$$\therefore \text{硫酸 (遊離)} \quad g/l = (2a - b) \times 9.8f$$

第4表 電解による光沢剤消費量

液量	400 ml/l, 1 l ビーカー, カクハンなし
陰極面積	0.1 dm ² (銅板)
陽極面積	約 1 dm ²
電流密度	2 A/dm ² (Dκ), 0.5 A/l,
温度	約 20°C (室温)
電解時間	計 480 h
光沢剤添加量計	24 ml

∴ Ah 当りの所要量……約 0.1 ml (20% sol.)

4~11.5 とするのが妥当であると思われる。

a, b 点測定用指示薬としてはメチルオレンジとアリザニンイエローを上記実験と併用して観察を行なったが熟練すれば終点の判定は指示薬のみを用いても可能であった。

第2, 3図の実験結果に基づいて、メッキ浴中のスズ塩をあらかじめエチルアルコールで除去した溶液について 1N NaOH sol. で滴定を行ない、pH 4 および 11.5 の点を中和点とし、クレゾールスルホン酸と遊離硫酸を分析する方法として新しく考案したのが第3表である。この際滴定に先立ってエチルアルコールを加熱除去しないとアルカリ側での正確な測定値はえられなかった。

第3表により各種の溶液について分析を行なったが、いずれも満足できるような結果がえられた。

3-2 光沢剤の消費量

3-2-1 電解による消費量

第4表に電解による光沢剤の消費量を求めるために行なった実験の条件とその結果を示す。メッキ浴の組成は上記第1表のとおりである。第4表の実験は 12 h ごとに新しい陰極と取りかえて、その際メッキ光沢の低下が観察されたときには 2 ml/l 程度の光沢剤を補給しながら行なったものである。

実験結果によると総計 24 ml/l の光沢剤を添加したのであるから通電による光沢剤の消費量は約 0.1 ml (20%

sol.)/Ah となる。しかし光沢が低下する以前に光沢剤を添加して常に光沢メッキがえられるような状態で第4表と同条件で実験を行なうと倍量の約 0.2 ml (20% sol.)/Ah 程度の光沢剤の添加が必要であった。

3-2-2 メッキ浴の長期保存と光沢剤消費量

メッキ浴中の光沢剤は空気にふれないような状態でしかも通電されない場合でも浴中で少しずつ変質してその効果が減少する傾向がみられる。第4図に経時による光沢剤の消費量を推定するために行なった実験とその結果を示す。すなわち直接空気にふれないような状態で保存中のメッキ浴に対して、毎月 1 回の割合でハルセル試験を行ない、その際の光沢剤の添加のみによってメッキ浴を修正して実験検討したもので、△印は試験した月日と光沢剤添加累計を示しており、○印はその月日に行なわれたハルセル試験の最終試験片光沢面積を示している。実験結果によると、経時による光沢剤消費量は一応 5 ml/l となっているが、これらの値からハルセル試験による電解消費量を第4表の実験結果から計算した量と汲み出しによる損失量を除くと、自己変質による光沢剤の月間消費量は 4 ml/l 程度と推定された。

なお 6 カ月経過の最後の実験においては活性炭口過を行なった後に光沢剤を添加してハルセル試験を行なった結果、光沢面積については浴調製時と同程度に復元することができた。

3-4 その他の成分の管理

光沢剤、分散剤およびホルマリンの量変化のハルセル試験片外観に与える影響については前報で述べたが、メッキ浴中のこれらの定量分析法については目下検討中で結論をえていない。しかし、10 l ならびに 140 l 浴槽での経験によるとハルセル試験によって浴管理を行なうことは可能と推定された。

3-5 浴温

第5図に浴温の光沢剤と分散剤の適正比率に与える影響をしらべた実験結果を示す。

第5図によるとハルセル試験で広範囲な光沢メッキを与えるためには浴温の上昇にともなって光沢剤添加量を多くする必要があることがわかる。また浴温が 30°C にな

液量 250 ml (250 ml 試験ビン保有)
 期間 11月~5月 (6カ月間)
 試験回数 50回 (ハルセル試験)
 光沢剤追加量 計 30 ml/l
 ∴ 月間消費量 5 ml/l

第4図 経時による光沢剤消費量

第5図 浴温の光沢剤と分散剤の適正比率に与える影響

第5表 不純物の影響

種 類	M濃度	0	1×10^{-5}	1×10^{-4}	0.001	0.002	0.01	0.1	0.5
Cl^- (HCl)		90 ◎	90 ◎	90 ◎	90 ◎	85 ○	70 ○	30 ×	
NO_3^- (HNO_3)		90 ◎	85 ◎	85 ◎	85 ◎	85 ○	80 ○	50 ×	
NH_4^+ ($[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$)		90 ◎	90 ◎	90 ◎	85 ◎	85 ◎	85 ◎	85 ◎	80 ◎
Cu^{++} (CuSO_4)		90 ◎	85 ◎	80 ◎	75 ◎	70 ○	50 ×		
Fe^{++} (FeSO_4)		90 ◎	90 ◎	90 ◎	85 ◎	70 ◎	65 ◎	65 ○	65 ○
Zn^{++} (ZnSO_4)		90 ◎	90 ◎	90 ◎	90 ◎	90 ◎	85 ◎	90 ◎	85 ◎
Ni^{++} (NiSO_4)		90 ◎	90 ◎	90 ◎	90 ◎	90 ◎	90 ◎	90 ◎	90 ◎

(注) ◎…ツキマワリ優, ○…良, ×…不可

ると光沢剤添加量を調整してもその適量範囲はせまくなっている。

3-6 陽極の純度と陽極電流密度

陽極の純度が低いと不純物の浴中への混入によってメッキに悪影響があることは当然予想されるが、その他に硫酸酸性スズメッキ浴では陽極の不働態化をまねき、浴中の金属成分の不足や光沢剤の酸化による消耗など多くの弊害を起こす。電解法によって硫酸第一スズ溶液を作るために 2 l ビーカーで素焼円筒を用いて 1~2 N 硫酸溶液中でスズ陽極を溶解した実験ならびに 10 l, 140 l 浴槽でパレルメッキをした場合の経験によると、不働態化を起こさずに作業を続けようとする際の許容陽極電流密度は 99.95% 以上 (試薬特級) のスズでは 0.5 A/dm^2 , 99.8% 以上 (試薬一級) では 0.2 A/dm^2 程度であった。

3-7 不純物の影響とそれらに対する処理

浴中へ混入の予期される陰イオンおよび陽イオンなどについてそれらの種類と濃度をかえてハルセル試験を行ない、ハルセル試験片面上の光沢面積と試験片裏面へのツキマワリの状態をしらべてそれらの影響を検討した結果を第5表に示す。表中の数字は光沢面積%, ◎, ○, ×印はツキマワリの優, 良, 可を表わしている。

第5表によると NH_4^+ , Zn^{++} , Ni^{++} は相当高濃度でもほとんど影響を与えないが, Cl^- , NO_3^- , Cu^{++} , Fe^{++} は 0.002 M/l 以上で悪影響がみられた。これらの内 Cu^{++} は Sn との置換により除去できるが、その他の無機不純物に対しては簡単な処置法はないようである。

また、メッキ浴は使用中および保存中に薄黄色→黄色→薄カッ色と変色してきて光沢剤などを補給してもハルセル試験による光沢面積が復元しないことがある。これは光沢剤などの変質分解によってできた有機不純物の影響と考えられるが、このような場合の処置としてはいずれも活性炭口過が有効であった。

4. 考 察

4-1 浴の分析管理

硫酸第一スズ、硫酸およびクレゾールスルホン酸の定

量分析は上記の方法でできるとしても、その他の有機添加剤についてはまだ分析法を検討中の段階であり、現状ではハルセル試験などによって管理されなければならない。これは一見浴管理上適格な処置をあやまりやすいように思われるが、一応分析方法の確立された光沢ニッケルメッキ浴における有機光沢剤の管理がほとんどハルセル試験などの外観試験と経験のみによって行なわれていることから推定して実用上ではあまり問題にならないものと考えられる。

クレゾールスルホン酸の分析については M. Clark¹¹⁾ らは pH 4.5 でメッキ浴中のスズを水酸化物として除去した溶液に対して 0.2 N NaOH sol. で滴定を行ない、pH 5.5 から pH 10.0 までに要する NaOH 量からクレゾールスルホン酸の含有量を計算する分析法を推奨している。この方法によってもスズ塩の影響は除かれるものと思われるが、終点に関しては上記実験結果から適当と認められた終点 pH 11.5 とかなり違っているので、滴定に使用する NaOH 規定液の濃度と共にさらに検討を要するものと思われる。

第3表に掲げたクレゾールスルホン酸と遊離硫酸を同時に定量する分析法において、浴中のスズ塩をエチルアルコールで除去する方法は他の報文¹²⁾にも述べられているが、当実験のようにアルカリ側での滴定値をも利用する際には、さらにアルコールの影響を除くようにしないと正確な分析値はえられない。

またクレゾールスルホン酸と遊離硫酸を全遊離酸として管理する方法¹²⁾¹³⁾は滴定方法も簡単であり、現場での浴管理には十分利用できるものと思われる。

4-2 光沢剤の消費とその機構

光沢剤の消費は次に述べられる原因の中いづれかによるもので、これらを総合したものがいわゆる光沢剤の消費量と考えられる。すなわち、① 電着物中への共析、② 経時による変質分解、③ 空気酸化などの影響による消費、④ メッキ浴からの汲み出し、である。

電着物中への共析と経時による変質分解に関する測定例については第4表と第4図に示した。メッキ浴からの

汲み出しによる消費は作業量と比例するものと考えられるが、空気酸化などの影響による消費は作業量と直接関係が少ないので作業量が多くない場合は空気酸化などの影響による消費量の比率が大きいものになるものと考えられる。この現象についてはオクチル硫酸ナトリウムを分散剤として使用した浴においても、操業率の低い浴槽における Ah 当りの光沢剤の消費量は操業率の高い浴槽における消費量よりも多いと報告されている¹⁴⁾。したがって光沢剤の消費量を単に作業量に比例すると考えるのは硫酸酸性光沢スズメッキ浴においては妥当ではないが、作業状態が決ればそれらを前提としての消費量は計算することができる。たとえば 10 l 浴槽、25~30 Ah/l/week の作業量で釣針をバレルメッキした際の光沢剤の消費量は 0.6 ml/Ah であった。

このように硫酸酸性光沢スズメッキ浴においては作業量に比例しない光沢剤の消費量が高率をしめる可能性があり、これらの制御管理は重要な問題であると考えられるので、以下に空気酸化の影響によって光沢剤の消費される機構について検討を加えてみたい。

溶液中の硫酸第一スズは空気中の酸素または陽極が不働態化した際に発生する酸素の影響を受けて第二スズ塩になる。これらの第二スズ塩はメッキ浴中での溶解度が小さいので容易に硫酸第二スズの沈殿 $[\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ または $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ¹⁵⁾ を生じるものと考えられる。またこれら第二スズ塩は沈殿に際して $2\text{SnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ の化学反応式に示されるように遊離硫酸を必要とするので沈殿物と溶液の界面では pH の上昇が予想される。メッキ浴中で pH の上昇した界面では光沢剤が遊離しやすく、近辺の固体表面に光沢剤の物理的吸着が起りやすいという現象については第一報¹⁾ で述べたが、ここでは硫酸第二スズ沈殿に対する光沢剤の単なる物理的吸着だけではなく化学的吸着をも含む吸着作用が起るものと考えられる。

なお、吸着後は被還元性固体酸と考えられる硫酸第二スズ沈殿と弱塩基性還元性物質である有機光沢剤の間に化学反応が進行し、より安定な化合物沈殿、すなわちスラッジとなることによって光沢剤が消費されるものと思われる。

このように酸化の影響を受けてできた第二スズ塩の沈殿に対する吸着によって光沢剤が消費され、硫酸酸性光沢メッキ浴におけるスラッジは主として第二スズ塩と光沢剤の反応生成物であるという考え方は、これらのスラッジが常に一定量のスズを含有し¹¹⁾、有機溶剤にも容易に溶解しないという実験結果ともよく合致する。

4-3 その他浴管理上の注意事項

浴温の変化によって分散剤と光沢剤の適量比が変わる(第5図参照)のは各温度によって分散剤の分散能力が

変化するためであると思われる。したがって温度が変化した場合にそれらの比を調整する必要のあることはもちろんであるが、30°C 以上では明らかに光沢メッキのえられる電流密度範囲が非常にせまくなるし、空気酸化の影響が顕著になって浴の老化を早めるので、温度は上限を 25°C と考えて、通常 20°C を保持するのが最もよい結果がえられるようである。しかし下限については分散剤と光沢剤の比、浴温の急変化および適正電流密度に留意して作業すれば 10°C でも特に支障はないようである。

浴中に混入が予測される無機不純物としては Cl^- 、 NO_3^- 、 Cu^{++} 、 Fe^{++} などがその主なものであるが、 Fe^{++} を除いては 0.002 M の濃度でいずれも光沢メッキのえられる電流密度範囲が減少し、ツキマワリも悪くなる傾向がみられるので特に注意すべきである。

有機不純物の除去にはホルマリンの添加が有効であると報告¹¹⁾されているが、活性炭による口過が最も効果が多いようである。

陽極電流密度は無光沢スズメッキ浴では 2.7 A/dm^2 ¹⁶⁾ 光沢メッキ浴では 1.3 A/dm^2 ¹⁷⁾ 以下では実用上障害はないと報告されているが、上述の実験結果、浴槽中での有効面積および光沢剤の吸着による表面積の低下などを考慮に入ると高純度の陽極を 0.5 A/dm^2 程度で使うことが望ましい。

5. 結 論

アルデハイドーアミンの反応生成物、エーテル型非イオン活性剤、クレゾールスルホン酸およびホルマリンを含むような硫酸酸性光沢スズメッキ浴を工業的に操業する際の浴管理上の問題を解決することを意図して本研究を行なった結果、つぎのことが明らかになった。

(1) メッキ浴中のクレゾールスルホン酸と硫酸は、あらかじめスズ塩を除去した溶液を pH 4.0 および pH 11.5 を終点として 1 N NaOH 溶液で滴定すればそれらを同時に定量することができる。

(2) 光沢剤は通電量に比例して消費されるばかりでなく、メッキ浴の汲み出しと酸化の影響によって消費される。管理はハルセル試験片の外観によって添加するのが最も簡便であった。

(3) 浴温は 25°C 以下に保持されねばならない。30°C 以上では光沢剤の消費量も多く、メッキの仕上りにも悪影響がある。

(4) メッキ浴中の不純物としては、 Cu^{++} 、 Fe^{++} 、 Cl^- 、 NO_3^- については 0.001 M/l、 Ni^{++} 、 Zn^{++} 、 NH_4^+ については 0.5 M/l 以下の場合にはハルセル試験による悪影響はみられなかった。

なお、各種有機不純物に対しては活性炭口過が有効であった。

本研究に対しご指導賜わった高嶋館長(兵工奨), 石田教授(大阪府大・工)に深く感謝する。
(昭和38年6月第27回本協会講演会に発表)

(1963.10.9 受理)

文 献

- (1) 土肥, 高嶋, 本誌, **13**, 515 (1962)
- (2) 土肥, 高嶋, 兵工奨研究報告, No. 2, 59 (1963)
- (3) 土肥, 本誌, **14**, 406 (1963)
- (4) 文献 (3) p. 407 参照
- (5) 船久保英一, 有機化合物確認法, p. 41 (昭和29, 養賢堂)
- (6) 山口, 太田, 石川, 本誌, **10**, 458 (1959)
- (7) Modern Electroplating, 420 (1953)
- (8) 小西, 本誌, **13**, 159 (1962)

- (9) 文献 (8) p. 161 参照
- (10) 日本分析化学会編, I. G. 社における有機工業分析法 (昭和32年, 丸善)
- (11) M. Clark, S. C. Britton, Trans. Inst. Metal Finishing, **39**, 12 (Spring 1962, part 1)
- (12) S. Baier, "Electroplating", Tin Research Inst. Publ., 92 (3rd ed.) (March, 1940)
- (13) 文献 (7) p. 421 参照
- (14) 文献 (11) p. 8 参照
- (15) J. W. Meller, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chem., **7**, 479 (1927)
- (16) 文献 (7) p. 422 参照
- (17) 文献 (11) p. 7 参照

会 告

第1回理工学における同位元素研究発表会

—— 論 文 募 集 ——

共 催 金属表面技術協会・日本放射性同位元素協会のほか36学協会

期 日 昭和39年4月21~23 (火~木)

場 所 東京大学(東京都文京区本富士町)

本会では関係学協会との共催にて, 標記研究会を開くことになりました。

この研究発表会の目的は, 異なった分野の研究者が一堂に会し, 同位元素および放射線の利用の技術を中心とした研究ならびにその技術の基礎となる研究の発表と討論を行ない各専門分野間の知識と技術の交流を図ろうとするものです。

会員各位におかれては奮ってご応募ご参加下さることをお願いします。

内 容 各研究分野において, その専門的成果を得るに至った同位元素および放射線の利用の技術に重点をおいた論文と, 同位元素, 放射線の利用の基礎となる研究論文とします。

なお, 得られた専門的成果の報告もさしつかえありません。

研究の内容には, 少なくとも一部に未発表の部分が含まれていることが必要となります。

発表申込区分

- 1) 放射性同位元素による放射線照射に関するもの。
- 2) 放射性同位元素以外の放射性発生装置による放射性照射に関するもの。
- 3) ラジオグラフィに関するもの。
- 4) オートラジオグラフィに関するもの。
- 5) 放射性利用計測機器の利用と開発に関するもの。
- 6) トレーサーの利用に関するもの。
- 7) 分析に関するもの。
- 8) 放射性同位元素の製造, 分離, 精製に関するもの。
- 9) 化合物の合成, 標識化に関するもの。
- 10) 放射線測定法および測定器に関するもの。
- 11) 放射線のしゃへい, 施設, 設備など安全取扱に関するもの。
- 12) 廃棄物処理, 汚染除去に関するもの。
- 13) 保健, 健康管理に関するもの。
- 14) その他。

発表時間 1件15分以内

資 格 本会会員および共催学協会会員に限る。

申 込 所定の申込書(日本放射性同位元素協会にあり)に記入の上, 昭和39年2月10日までに日本放射線同位元素協会内理工学における同位元素研究発表会運営委員会(東京都文京区上富士前町31 理化学研究所気付)あてお送り下さい。申込あり次第講演要旨用の原稿用紙をお送りします。