鉛—スズ合金メッキ液の管理と析出物の分析方法

小 西 三 郎*・土 肥 信 康**

Control of Lead-Tin Fluoborate Plating Bath and Analysis of the Deposit

Saburo KONISHI* and Nobuyasu DOHI**

Each component in the lead-tin fluoborate plating bath would be quantitatively analyzed by the following procedures simply and correctly.

Pb: After the excess of EDTA being added to the bath, Sn^{++} was oxidized with H_2O_2 . Then, the solution was masked with triethanolamine and back titrated with Zn^{++} at $\text{pH} = 10$ using BT as indicator.

Sn^{++} : After Pb was precipitated with H_2SO_4 , titrated by iodometry.

Free HBF_4 and Free H_3BO_3 : After Pb was precipitated with Na_2SO_4 , free HBF_4 was determined by alkaline titration with pH-meter to $\text{pH} = 3.5$ as the end point. Then, pH was made to 7.0, mannite was added to it, and free H_3BO_3 was determined by alkaline titration to $\text{pH} = 8.0$ as the end point.

Hydroquinone: Precipitate was filtered off from the solution after the determination of HBF_4 and H_3BO_3 and titrated with Ce^{+4} using ferroin as indicator after made acidic with H_2SO_4 .

Lead and tin in the deposit could be determined by the following procedures.

Pb: Lead-tin plated layer was dissolved by a remover such as Enstrip TL and the excess of EDTA was added to the solution. Then, tin was masked with triethanolamine and back titrated with Zn at $\text{pH} = 10$.

Sn: The above solution was made acidic with HCl and back titrated with Zn at $\text{pH} = 5$ in the warm state using PV as indicator to determine Sn + Pb. Then, Sn was calculated.

1. ま え が き

鉛—スズ合金メッキは、多くの工業用目的のために使用される。その主な用途としては、4~10% (特に 6%) のスズを含有した合金メッキは鉄の耐食被覆に用いられ、7~10% のスズ合金メッキはベアリングの表面に、また 10~60% のスズを含んだいわゆるハンダメッキは、固形ハンダを使用することなしにハンダ付けが可能であるため、電子工業部品およびその他の部品の組立てに便利である¹⁾。最近、筆者の一人である土肥²⁾により、外国にもその例を見ない完全鏡面光沢の鉛—スズ合金メッキが開発され、その用途はさらに拡大されつつある。その他の利用としては、ハンダのスクラップより、鉛およびスズの再生にも用いられる³⁾。

これらの鉛—スズ合金メッキは、主にハウフッ化浴からメッキされるが、ある組成の鉛—スズ合金メッキをうるためには、メッキ液をよく管理する必要がある。ハウ

フッ化鉛—スズ合金メッキ液中のスズは、ヨード法で比較的簡単に分析することができるが、鉛の分析は重量法によらなければならない³⁾。一般に、ハウフッ化鉛—スズメッキ液の分析法については、ハウフッ化鉛またはハウフッ化スズメッキ液の分析方法を参照としてある⁴⁾けれども問題点が多い。遊離ハウフッ酸、および遊離ハウフ酸についても同様である。

析出物の組成の決定法としては、鉛メッキと鉛—スズ合金メッキの電気化学当量の相違により求める方法^{1) 5)}があるが、析出物の組成を簡単な方法で化学分析により求める方法は知られていない。ゆえに筆者らは、EDTAを用いて、簡単に合金メッキ液中の鉛、析出物中の鉛およびスズを分析する方法を検討し、良好な結果をうることにできた。その他、遊離ハウフッ酸、遊離ハウ酸および添加剤についても検討したので、これらについても報告する。

2. 鉛—スズ合金メッキ液の分析法

2-1 鉛⁶⁾

使用試薬

0.05 M EDTA 標準溶液

* 大阪府立工業奨励館東大阪分館 (大阪府布施市高井田中) Industrial Research Institute Osaka Prefecture

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

0.05 M 硫酸亜鉛標準溶液

30% 過酸化水素水

1 M/l (282 g/l) ロッセル塩溶液

20% トリエタノールアミン溶液

pH 10 緩衝溶液 (塩化アンモニウム-アンモニア)

BT 指示薬

分析操作法

- 1) 鉛-スズ合金メッキ液 2 ml をピペットで正確にとり、これに 1 M/l ロッセル塩溶液 5 ml を加えたのち、30% 過酸化水素水約 1 ml を加える。
- 2) 純水 100~150 ml と 20% トリエタノールアミン溶液 5 ml を加える。
- 3) 0.05 M EDTA 標準溶液 25 ml を正確に加えたのち、pH 10 の緩衝溶液 10 ml を加える。
- 4) BT を指示薬として、過剰の EDTA を 0.05 M 硫酸亜鉛標準溶液で逆滴定する。終点は青色が赤色になったところである。
- 5) 計 算

$$\text{Pb g/l} = 0.01036 \times (25 \text{ ml}$$

$$- 0.05 \text{ M 硫酸亜鉛 ml}) \times \frac{1000}{2}$$

$$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \text{ g/l} = 0.01904 \times (25 \text{ ml}$$

$$- 0.05 \text{ M 硫酸亜鉛 ml}) \times \frac{1000}{2}$$

この方法で鉛-スズ合金メッキ液中の鉛を分析した結果は、重量で行なった場合⁷⁾とよく一致した。

2-2 スズ

鉛-スズ合金メッキ液中の Sn^{+2} の分析法については、とくに記載された文献はなく、ただハウフッ化スズメッキ液中の Sn^{+2} と同様の方法で、ヨード法で行なうように書かれている⁴⁾。しかし、鉛-スズ合金メッキ液中の Sn^{+2} をヨード法で分析する場合、ハウフッ化スズメッキ液中 Sn^{+2} を分析する場合のように、塩酸性でヨードの標準溶液でデンプンを指示薬として滴定した場合、ヨウ素イオンと鉛とが反応して黄カッ色のヨウ化鉛を生成し、終点を不明瞭にする。

この場合に、塩酸の代りに硫酸を使用すると良好な結果がえられる。すなわち、鉛-スズ合金メッキ液に硫酸を添加すると、白色の硫酸鉛が沈殿するが、これにヨウ素イオンが入ってもヨウ化鉛が生成することはない、したがって、終点は非常に明瞭である。

2-3 遊離ハウフッ酸および遊離ホウ酸

使用試薬

1 N 水酸化ナトリウム標準溶液

30% 硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶液

マニット

装 置

pH メータ

分析操作法

- 1) メッキ液 10 ml をピペットで正確にとり、これに純水 100 ml と 30% 硫酸ナトリウム溶液 10 ml を加える。
- 2) 1 N 水酸化ナトリウム標準溶液で pH メータを用い、pH 3.5 を終点として滴定する。
- 3) 計 算

$$\text{HBF}_4 \text{ g/l} = 0.0878$$

$$\times 1 \text{ N 水酸化ナトリウム ml} \times \frac{1000}{10}$$

- 4) つづいて水酸化ナトリウム標準溶液を徐々に滴下し、pH を正確に 7.0 にする。
- 5) マニット約 5 g を加え、よくカクハンしたのち、1 N 水酸化ナトリウム標準溶液で滴定する。終点は pH 8.0 (または、フェノールフタレインを指示薬として使用した場合には赤色になったところ) である。pH 7.0 以後に使用した 1 N 水酸化ナトリウム標準溶液の ml を読む。

- 6) 計 算

$$\text{H}_3\text{BO}_3 \text{ g/l} = 0.06184$$

$$\times 1 \text{ N 水酸化ナトリウム ml} \times \frac{1000}{10}$$

ハウフッ酸は次の反応式に示したように、4 mol のフッ化水素と 1 mol のホウ酸が反応することによりえられる。

第 1 図の A は、試薬特級のフッ化水素の滴定曲線である。これに上式に当量のホウ酸を添加すれば、B のハウフッ酸の滴定曲線がえられる。この場合の反応は、滴定曲線からも分るように

であり、この反応は pH 3.5 以上において完結する。したがって、遊離ハウフッ酸の分析のための指示薬としては、pH 3.5 以上で変色する指示薬、たとえばメチルオレンジ⁷⁾が必要であり、クレゾールレッドなどの pH 4 以下で変色する指示薬⁹⁾の使用はよくない。ハウフッ酸と水酸化ナトリウムとの反応については、 HBF_4 、 $\text{HBF}_3(\text{OH})$ および $\text{HBF}_2(\text{OH})_2$ などの hydroxyfluoboric acid の生成に基づいて中和される⁹⁾といわれているが、これらは第 1 図の B にみられるように正しくないと思う。

これにさらに過剰のホウ酸を加えた場合には、第 1 図の C 以下の滴定曲線となる。これらの滴定曲線からも分るように、遊離のハウフッ酸の中和は pH 3.5 において完結するが、これに過剰のホウ酸が存在した場合には、pH 4~7 においてある種の化合物、pH 7 以上においては遊離ホウ酸の緩衝作用がみられる。この pH 4~7 で緩衝作用のある化合物は未確認であるが、ホウ酸飽和量までは、ホウ酸量に比例した量の化合物が存在する。しか

- A ; 市販特級フッ化水素水 2 ml
 B ; Aに当量のホウ酸を添加 (HBF₄)
 C ; Bに 0.2 g のホウ酸を添加
 D ; Bに 0.3 g のホウ酸を添加
 D' ; pH 7 においてマニットを添加
 E ; Bにホウ酸を飽和
 E' ; pH 7 においてマニットを添加
 F ; Bに 0.5 g ホウ酸を添加 (過飽和)
 F' ; pH 7 においてマニットを添加
 G ; Bに 0.75 g のホウ酸を添加 (過飽和)
 G' ; pH 7 においてマニットを添加
 H ; Bに 1 g のホウ酸を添加 (過飽和)

第1図 フッ化水素とホウフッ酸の滴定曲線

し、ホウ酸を過飽和 (滴定条件では完全に溶解している) にしても、その量はホウ酸飽和の時と変わらない。

pH 7 でマニットを添加すれば pH は低下し、つづいて pH 8 を終点として水酸化ナトリウムで滴定すれば、遊離ホウ酸を求めることができる。これらを図示すれば、第2図のようになる。

市販のホウフッ酸中には、必ず遊離ホウ酸が含まれているが、その量は一定ではない。この遊離ホウ酸が、ホウフッ酸の Hydroxyfluoroboric acid への加水分解を防止

しているといわれている¹⁰⁾が、筆者らの実験では、遊離ホウ酸を含まないホウフッ酸を相当長く放置しておいても Hydroxyfluoroboric acid の生成を認めなかった。また市販のホウフッ酸中には、5~12% の monohydroxyfluoroboric acid が含有されているといわれている⁹⁾が、これは筆者らがいつているホウ酸過剰の場合の“ある種の化合物”ではないかと思われる。

以上はホウフッ酸単独溶液の場合であるが、これに金属イオンが存在した場合には、さらに問題が多くなる。

第3~4図は、遊離ホウ酸を含まないホウフッ酸とホウ酸を飽和したホウフッ酸 (第1表) 200 ml, 市販ホウフッ化スズ溶液 50 ml, ホウフッ化鉛溶液 100 ml (第2表) でメッキ液を作り、pH メータを用いて滴定した場合の結果である。第1表は、第1図の滴定曲線より計算した結果であり、第2表のホウフッ化スズおよび鉛溶液の分析は次のような方法で行なった。ホウフッ化スズ溶液中のスズはヨード法、遊離のホウフッ酸は pH 3.5 を終点として水酸化ナトリウムで滴定した。この条件ではスズは沈殿しない。遊離ホウ酸は、前記の分析法と同様の方法で、pH 7 においてマニットを添加して求めた。ホウフッ化鉛メッキ液中の鉛は EDTA 法⁶⁾、遊離ホウフッ酸

第2図 ホウフッ酸中のホウ酸

- A ; 0.5 ml/ ホウフッ化スズ溶液
 A' ; pH 7 においてマニット添加
 B ; 1 ml/ ホウフッ化鉛溶液
 C ; B+Na₂SO₄
 C' ; pH 7 においてマニット添加
 D ; 遊離ホウ酸を含まないホウフッ酸 2 ml
 E ; A+D
 F ; B+D
 G ; A+B+D
 G' ; pH 7 においてマニットを添加
 H ; ハイドロキノン 10 g/l 溶液 2 ml
 O 濁りの生じた点

第3図 ホウフッ化スズおよびホウフッ化鉛溶液とこれに遊離ホウ酸を含まないホウフッ酸を加えた場合の滴定曲線

- A ; 0.5 ml フッ化スズ溶液
 B ; 1 ml フッ化鉛溶液
 C ; ホウ酸を飽和したフッ化スズ 2 ml
 D ; A+C
 E ; B+C
 F ; A+B+C

○ 濁りの生じた点

第4図 フッ化スズおよびフッ化鉛溶液とこれにホウ酸を飽和したフッ化スズを加えた場合の滴定曲線

は、pH 3.5 を終点とするアルカリ滴定では多量の水酸化鉛が沈殿し誤差となるので、硫酸ナトリウムを加えて鉛を沈殿させたのち、pH 3.5 を終点としてアルカリ滴定した。遊離ホウ酸も、鉛を沈殿せしめた溶液で上記の方法により定量した（第2図参照）。

ホウ酸を含まないフッ化スズに、上記のフッ化鉛溶液を加えた場合には、添加ホウ酸（フッ化鉛溶液中の遊離ホウ酸を含む）に当量よりも少ないアルカリ量で濁りを生じ、フッ化スズ溶液を加えたときには多いアルカリ量で濁りを生じる。鉛とスズを同時に加えた場合には、両者の間で濁りを生じる。ホウ酸を飽和したフッ化スズ中에서도、ほぼ同様の現象がみられるが、一般にアルカリの多い点で濁りを生じる。特に、スズのみを添加した場合には、相当高い pH、すなわち pH 5 付近において初めて濁りを生じる。

フッ化メッキ液中の遊離のフッ化スズの分析は、通常指示薬として、クレゾールレッドを用いたり、濁り

第1表 試薬特級フッ化スズにホウ酸を加えて作ったフッ化スズ

	フッ酸	遊離ホウ酸を含まないフッ酸	ホウ酸飽和のフッ化スズ
比 重	1.13	1.24	1.26
酸	HF 472 g/l (42.5%)	HF ₄ 526 g/l (42.5%)	HF ₄ 526 g/l (42.5%)
遊離ホウ酸	—	0 g/l (0%)	185 g/l (14.7%)

- A ; { ホウ化スズ溶液 50 ml/l
 フッ化鉛溶液 100 ml/l
 フッ化スズ（遊離ホウ酸なし） 200 ml/l
 ホウ酸 37 g/l
 ペプトン 3 g/l
 ハイドロキノン 10 g/l

- B ; A+Na₂SO₄
 B' ; pH 7 においてマニト添加
 ○ 濁りを生じた点

第5図 フッ化スズ—鉛メッキ液の滴定曲線

を生じた点を終点とする方法などが用いられているが、クレゾールレッドは pH が 0.2~1.8 で赤〜黄に変色するので、指示薬としては不適当であり、また濁りを終点とする方法は不明瞭であるのみならず、上述のように金属の種類と量、添加した水の量および添加剤の種類によっても異なる。

しかしながら上述のように、鉛を硫酸塩で沈殿せしめてのち、pH メータを用いて pH 3.5 を終点として滴定すれば、満足すべき結果が得られる（第5図）。

遊離ホウ酸は、金属分を含まない場合と同様の方法で求めることができる。鉛—スズフッ化液中の遊離ホウ酸の飽和濃度は、遊離ホウ酸の濃度によって異なるが、42.5% フッ化スズ 200 ml/l の場合には遊離ホウ酸の濃度は 75 g/l にもなる。一般にホウ酸の溶解度は小さく、ニッケルメッキ液などにおいてもその溶解度は 35~40 g/l であるのに、この場合には 75~80 g/l にも

第2表 フッ化スズおよび鉛溶液

	フッ化スズ溶液	フッ化鉛溶液
比 重	1.54	1.92
金 属	Sn ⁺² 267 g/l (17.3%)	Pb 591 g/l (30.8%)
金 属 塩	Sn(BF ₄) ₂ 658 g/l (42.5%)	Pb(BF ₄) ₂ 1090 g/l (56.8%)
遊離ホウ酸	360 g/l (24.0%)	96 g/l (5.0%)
遊離ホウ酸	92 g/l (6.0%)	31 g/l (1.6%)

第6図 ホウフ化鉛—スズメッキ液中の Sn^{+2} の減少量

なる。これは、第1表からも分るように、ハウ酸を飽和したハウフツ酸中には、すでに 185 g/l もの遊離ハウ酸を含んでいる。この溶液で、200 ml/l のハウフツ酸を含んだメッキ液を作れば、これにはすでに 37 g/l の遊離ハウ酸を含んだメッキ液を作ったことになる。このメッキ液に、さらにハウ酸を添加すれば、さらにハウ酸は溶解する。この後者のハウ酸量は 38 g/l である。この値は、普通のメッキ液中のハウ酸の溶解度に近い。これらのことから、ハウ酸はハウフツ酸と何らかの反応をし、“ある種の化合物”を形成していると考えられる。

ハウフ化メッキ液の pH をガラス電極 pH メータで測定する場合には、ハウフ化イオンにより、ガラス電極が侵されるので信頼できない⁴⁾といわれているが、本実験においては、ハウフ酸を含んだ多くのメッキ液について滴定曲線を求めたが、そのような現象は見られなかった。またこの pH メータは、現在も他のいろいろの実験に使用しているが、別に問題はない。しかし、ハウフ化メッキ液をガラス瓶に入れて長らく放置しておくと、やはりガラスは侵されるので、ハウフ化メッキ液の pH をガラス電極で測定する場合には、できるだけ速やかに測定し、よく洗浄しておくことが望ましい。

pH メーターを使用しないで、pH 指示薬が使用できれば有利であるので、pH 3.8 で変色するメチルオレンジキシレンシアノール FF、pH 7.1 で変色するニュートラルレッド—ブロムチモールブルーなどの中和滴定用混合指示薬を試みたが、結果は良好ではなかった。

2-4 ハイドロキノン

ハイドロキノンのハウフ化鉛—スズメッキ液への添加は、第6図に示したようにメッキ液中の $\text{Sn}^{+2} \rightarrow \text{Sn}^{+4}$ の酸化を防止するのみならず、析出物中のスズの増加に役立つ(第7図)。ゆえに、ハウフ化鉛—スズメッキ液にハイドロキノンを添加することは、鉛—スズメッキにとって非常に有利となる。

スズメッキ液中のクレゾールまたはフェノールなどは、bromination 法により正確に分析できるといわれているが、その操作法は明記されていない¹¹⁾。また、ハウフ化鉛—スズメッキ液中のレゾルシノールも Bromination 法で分析できる¹⁾として文献¹²⁾をあげているが、この文献には該当するものはみられなかった。

ゆえに筆者らは、JIS によるハイドロキノンの分析法¹³⁾を、ハウフ化鉛—スズメッキ液に応用した。

使用試薬

0.1 N 硝酸セレンウムアンモニウム標準溶液

120°C で乾燥した $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ 約 55 g を 30 ml/l 硫酸溶液 1 l に溶解する。標定は 0.1 N 硫酸第1鉄アンモニウム標準溶液でフェロインを指示薬として行なった。

フェロイン (Ferroun) 溶液

1.624 g の o-Phenanthroline 塩酸塩と硫酸第1鉄 0.695 g を純水 100 ml に溶解する。

浴組成およびメッキ条件

Sn^{+2}	14.5 g/l
Pb	54.0 g/l
市販ハウフツ酸	200 ml/l
添加ハウフ酸	25 g/l
ペプトン	3 g/l
ハイドロキノン	0~20 g/l
D_K	3 A/dm ² , 浴温 30°C

第7図 ハイドロキノンの影響

6N 硫酸

分析方法

- 1) 遊離ホウフッ酸と遊離ホウ酸定量後の試料溶液を、メスフラスコを用いて正確に 200 ml としたのち、乾いたロートと口紙で 100 ml のメスフラスコに口過する。
- 2) この口液に 6N 硫酸 10ml と フェロイン溶液数滴を加え、0.1N 硝酸セレンウムアンモニウム標準溶液で滴定する。終点は、橙色が淡青色になったところである。
- 3) 計 算

$C_6H_4(OH)_2$ g/l = $0.005506 \times (0.1N \text{ 硝酸セレンウムアンモニウム ml} \times 2) \times \frac{1000}{10}$

この方法では Ce^{+4} により、メッキ液中の Sn^{+2} は Sn^{+4} に酸化され Ce^{+4} を消費するので、メッキ液中の Sn^{+2} は完全に除去しておかねばならない。この方法についてはいろいろ検討したが、上記のように遊離ホウフッ酸と遊離ホウ酸定量後の試料溶液を利用するのがもっとも便利である。

この分析方法を応用して、第 6 図に示した約 3 ヶ月間放置して Sn^{+2} が減少したメッキ液について、ハイドロキノン进行分析したが、第 3 表に示したように、ハイドロキノンはほとんど減少していないことが分った。すなわち、メッキ液中のハイドロキノンは、自分自身が酸化されて、 Sn^{+2} の Sn^{+4} への酸化を防止しているのではなく、自分自身も酸化しないで、 Sn^{+2} の Sn^{+4} への酸化を防止している。

浴組成およびメツキ条件

Sn^{+2}	0~27.5 g/l
Pb	54.0 g/l
市販ホウフツ酸	200 ml/l
添加ホウ酸	25 g/l
ペプトン	3 g/l
ハイドロキノン	10 g/l
DK 3A/dm ² , 浴温 30°C	

第 8 図 浴中のスズ濃度の影響

浴組成およびメツキ条件

Sn^{+2}	14.5 g/l
Pb	54.0 g/l
市販ホウフツ酸	200ml/l (0~300ml/l)
添加ホウ酸	25 g/l (0~30 g/l)
ペプトン	3 g/l
ハイドロキノン	10 g/l
DK 3A/dm ² , 浴温 30°C	

第 9 図 遊離ホウ酸および
ホウフツ酸の影響

第 3 表 メッキ液中のハイドロキノン

試料溶液	ハイドロキノン 添加濃度	3 カ月間放置後のハ イドロキノン分析値
A	10 g/l	9.9 g/l
B	10 g/l	10.0 g/l
C	10 g/l	9.8 g/l
D	10 g/l	9.9 g/l

3. 析出物の組成の決定と 平均厚サの測定

析出物中の鉛とスズとの比は、メッキ液中の鉛とスズとの組成に関係のあることはもちろんのことである（第 8 図）。メッキ液中の遊離ホウフッ酸、ホウ酸には大きな影響はないけれども、添加剤および電流密度などによっても大きく変化する（第 9, 10 図）。

一般に、メッキ液の分析結果からは析出物の組成を推測することはできるが、正確にはその析出物を分析してみる必要がある。

3-1 鉛—スズ合金析出物組成の分析

使用試薬

メッキハク離剤

水酸化ナトリウム 100 g/l, o-ニトロ安息香酸 50 g/l

または、エンストリップ TL 150 g/l (エンソン社,

鉛—スズ合金メッキハク離剤)

0.05 M EDTA 標準溶液

0.05 M 硫酸亜鉛標準溶液

20% トリエタノールアミン溶液

塩化アンモニウム (固体)

浴組成およびメツキ条件

Sn^{+2}	14.5 g/l
Pb	54.0 g/l
市販ホウフツ酸	200 ml/l
添加ホウ酸	25 g/l
ペプトン	3 g/l
ハイドロキノン 0 および 10 g/l	
DK 3A/dm ² , 浴温 30°C	

第 10 図 電流密度の影響

6N 塩酸

3N 酢酸ナトリウム溶液

BT 指示薬および PV 指示薬

操作方法

1) 表面積約 10 cm² の鉛—スズ合金メッキ試料を, 80 ~ 90°C に加熱したハク離液約 10 ml 中でメッキを完全に溶解せしめる。

2) 試料を取出してのち, 0.05M EDTA 標準液 50 ml を正確に加えてのち, メスフラスコを用いて正確に 100 ml に希釈する。これを正確に 50 ml づつに分け, その各々の試料溶液で鉛とスズとを分析する。

一鉛の分析—

3) 一つの試料溶液に 純水 約 150 ml と 20% トリエタノールアミン溶液 5 ml を加え, スズをインベリしたのち, 2.5 g の塩化アンモニウムを加えれば pH 10 となる。

4) BT を指示薬として, 過剰の EDTA を 0.05 M 硫酸亜鉛標準溶液で逆滴定する。終点は試料溶液が黄色に着色しているのち, 緑色から赤色になったところである。

5) 計算

この時の 0.05 M 硫酸亜鉛の滴定 ml を a とすれば, 試料中の鉛の重量 A (g) は

$$A = 0.01036 \times \left(\frac{50}{2} - a \right) \times 2$$

—スズの分析—¹⁴⁾

6) いま一方の試料溶液に 6N 塩酸 5 ml を加え, 数 min 間加熱沸騰せしめる。これに純水約 150 ml と 3N サク酸ナトリウム溶液約 20 ml を加えれば pH は約 5 となる。

7) 70 ~ 80°C に加熱し, PV 指示薬 4 ~ 5 滴を加え, 0.05 M 硫酸亜鉛標準溶液で熱時逆滴定する。終点は, 黄色が緑色になったときである。

8) 計算

この時の 0.05 M 硫酸亜鉛の滴定 ml を b とすれば, $(50/2 - b) \times 2$ は鉛 + スズに相当するので, 試料中のスズの重量 B (g) は

$$B = 0.005935 \times (a - b) \times 2$$

となる。

9) ゆえに, 析出物中の鉛およびスズの百分率は

$$\text{Pb \%} = \frac{A}{A+B} \times 100, \quad \text{Sn \%} = \frac{B}{A+B} \times 100$$

となる。

鉛—スズメッキのハク離法としては, すでに発表されているいくつかの方法¹⁾があるが, この場合には, 上記のハク離を使用した場合の方が便利である。o-ニトロ安息香酸を使用した場合には, 素地が黄銅の場合, 素地金

属がいくらか侵されるので誤差を生じるが, 銅および鉄素地の場合にはそのようなことはない。エンストリップ TL の場合には, 黄銅, 銅および鉄など, いずれの素地金属であっても腐食されることはない。これらのハク離剤を使用すると, いずれも黄~黄カッ色に着色するが, 滴定の終点を妨害するようなことはない。経済的には, o-ニトロ安息香酸を使用するよりも, エンストリップ TL を使用した方がかなり有利のようである。また鉛—スズ合金メッキは非常に柔らかいので, ナイフなどでメッキを削りとり, これを硝酸で加熱溶解してのち, 上記(2-1)の方法に準じて分析してよい。

上記分析操作法中, 鉛の分析はスズの分析に比べ簡単であるのと, 素地金属は溶解せず, 鉛—スズ合金メッキが溶解されるのを利用し, $A+B$ は, メッキを溶解した前後の重量差より求め, 鉛のみを上記の分析法で分析し, $(A+B)-A$ で, スズ B を求めてもよい。

これらの方法による分析結果は, 鉛とスズの電気化学当量の差を利用した電解法による析出物の組成の決定法, および重量法で求めた組成とよく一致した。

この他にも EDTA を利用する方法で, 鉛 + スズを XO を指示薬として, 過剰の EDTA を鉛溶液で滴定したのち, これにフッ化ナトリウムを加え, スズとキレートした EDTA を遊離せしめ, これをさらに鉛溶液で滴定する方法¹⁵⁾もあるが, この場合には良好な結果を示さなかった。

3-2 鉛—スズ合金メッキの平均厚サ測定法

メッキの平均厚サは

$$T = W/kC$$

で表わすことができる。この場合の T はメッキの厚サ (μ), W はメッキの重量 (g), C は試料の表面積 (cm²) であり, k は金属の種類により定まる定数であり, 金属の比重と単位の換算を含んだものである。スズおよび鉛メッキの場合には, それぞれ k は 0.00073 および 0.00113 となる。これら両者の合金メッキでは, 合金の組成により, その比重が直線的に変化するものとすれば, 鉛のある % (たとえば D %) においては, その係数 k' は

$$k' = 0.00073 + 0.0004 \times \frac{D}{100}$$

となる。ゆえに, この場合のメッキの厚サ T は

$$T = \frac{A+B}{\left(0.00073 + 0.0004 \times \frac{D}{100}\right)C}$$

で表わすことができる。この方法で, 幅 60 cm の帯鋼に連続メッキ装置により鉛—スズメッキした試料の厚サを測定した場合と, 顕微鏡により測定した値とはよく一致した。

4. お わ り に

ホウフッ化鉛—スズメッキ液中の鉛は、EDTAにより簡単にしかも迅速に分析することができる。また従来から、いろいろ問題となっていた遊離ホウフッ酸、遊離ホウ酸およびヒドロキノンの分析法を確立した。

鉛—スズ合金析出物中の各成分も、EDTAで簡単に求めることができる。これらの方法は、実際に現場でホウフッ化鉛—スズメッキ浴を管理されている人達にとっては非常に有効であると確信する。(1966. 5. 16 受理)

文 献

(1) A. Brenner, Electrodeposition of Alloy, II, p. 4 (Academic Precess)
(2) 土肥, 本誌および Metal Finishing に投稿中
(3) K. E. Langford, Analysis of Electroplating and

Related Solutions, p. 97 (Second Edition)
(4) A. K. Graham, M. B. Diggin, Electroplating and Engineering Handbook, p. 251
(5) F. A. Lowenheim, A. H. DuRose, W. Blum, Modern Electroplating, p. 251 (Second Edition)
(6) 上野, キレート滴定法, p. 293
(7) K. E. Langford, Ibid., p. 278
(8) K. E. Langford, Ibid., p. 68
(9) A. G. Gray, A. H. DuRose, W. Blum, Modern Electroplating, p. 288 (First Edition)
(10) F. A. Lowenheim ら, Ibid., p. 244
(11) A. G. Gray ら, Ibid., p. 421
(12) J. B. Mohler, Iron Age, **169**, Feb. 7, 139~141 (1952)
(13) JIS K 8738
(14) J. Jankovsky, Collection, **22**, 1052 (1957)
(15) L. T. Ottendorfer, Chemist-Analyst, **47**, 96 (1958)

バフ研磨の自動化に関する講演会

主 催 金属表面技術協会
企 画 金属表面技術協会 研磨部会
期 日 昭和41年10月18日(火)午後1時より
場 所 日本化学会 会議室
(国電「お茶の水駅」下車徒歩3分 明大大学院うら)
会 費 無 料
講 演

1. バフ研磨の自動化について.....	光 陽 研 磨 材 (株)	遠 藤 幸 雄
2. ハモンド製自動バフ研磨機について.....	小 林 捨 次 郎 商店	永 田 実
3. 自動バフ研磨機について.....	(株) 中 央 製 作 所	江 口 寿
4. 自動バフ研磨機について.....	(株) 野 水 機 械 製 作 所	野 水 博 司