ニッケル-タングステン合金メッキ浴における 錯体形成の影響†

椎 尾 一*・清水 輝 夫*

Effects of Complex Formation in Nickel-Tungsten Electroplating Baths Studies on Electroplating of Tungsten Alloys (Part 4)

Hajime SHIIO and Teruo SHIMIZU

Spectrophotometric and polarimetric measurements were made on Ni-W complexing agent systems.

Citric and tungstic acids formed a very stable complex ion at the molar ratio of 1 : 1. Complex of tartaric acid was also formed at the same ratio as above, but it was less stable than that of citric acid, because it was changeable by heating or aging.

Complex ions of nickel with citric or tartaric acid were formed at pH=5.0. However, they were less stable than those of tungstic acid and were decomposed on addition of tungstate solution.

On addition of sodium fluoride to the above systems, the values of spectral transmittance were changed in only the system of containing tungstate. It suggested the formation of tungsten complex, in which fluorine is co-ordinated as ligand atoms.

1. 緒 言

化学的性質の異なる金属を同時に電着させる合金メッキにおいては、一般に錯化剤の効果が重要な役割を示している。ニッケル-タングステン合金メッキでは、アンモニア、クエン酸、酒石酸等を多量に使用したアルカリ浴が多く研究され、アルカリ性で沈殿するニッケルイオンの錯化が問題とされている¹⁾。一方酸性浴になるとニッケルイオンは安定となるが、タングステン酸イオンが不安定となり、ポリ酸を形成する。参考のために第1図に各 pH におけるタングステンイソポリ酸を示す²⁾。

前報において^{3) 4)}、酒石酸を錯化剤とした酸性浴を報告したが、この時、浴作成条件、経過日時によりビリの発生が起り、タングステン酸の錯体形成とポリ酸の形成との関係が問題となった。第1図の関係は、タングステン酸のみの水溶液についてのものであり、錯化剤などの添加剤が混入すれば変化する事が予想され、これが合金メッキ浴の性質に影響をおよぼす事が考えられる。

タングステンポリ酸の研究は、従来放射性タングステンを使用した拡散常数の測定⁵⁾、ペーパークロマトグラフィ⁶⁾、光散乱⁷⁾、電導度滴定⁸⁾、ポラログフ⁹⁾など

により行なわれているが、今回は添加剤の影響を知るに便利な分光光度計を使用した。

タングステン酸水溶液の分光透過率曲線は、可視部、紫外部共に特定の吸収のピークがなく、可視部では透過率はほとんど100%を示すが、紫外部になると急に吸収がふえてS字形に0に降下するだけである。降下部分の中心すなわち50%透過率を示す波長を指標として、タングステンポリ酸の動向を求めたところ、他の測定方法による結果と一致し、さらに錯化剤などの影響に対する知見を得たので報告する。

2. 実 験

装置は日立製自記分光光度計 EPS 3 形を用い、分光透過率は溶液と水との差を測定した。

試薬は市販特級品を用い、あらかじめ次の原液を作成し、測定時にビペットで一定量を取り、塩酸、水酸化ナ

第1図 タングステンのイソポリ酸

† タングステン合金メッキに関する研究 (第4報)

* 名古屋市工業研究所 (名古屋市熱田区六番町)

Nagoya Municipal Industrial Research Institute

第2図 タングステン酸水溶液の分光透過曲線(pH 5.0)
(ただし曲線中数字は A液 ml/100 ml)

トリウム濃液で pH を ± 0.02 以内に調整し、その後水を加えてメスフラスコで一定量にする。pH メーターは日立一堀場 F-5 形 (pH 測定最小目盛 0.02) を使用した。

A液：タングステン酸ナトリウム液

($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 200g/l

B液：クエン酸ナトリウム($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)400g/l

C液：ロシエル塩($\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 200g/l

D液：硫酸ニッケル($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 200g/l

3. 実験結果とその考察

3-1 タングステイソポリ酸

タングステン酸水溶液の pH 5.0 における分光透過率曲線は第2図のようになった。図中各曲線の数字は、100ml 水溶液中にA液の混合 ml 数を表す。5t の曲線は、A液 1 ml/100ml 水溶液を使い、分光光度計液体セル中に5mm厚の石英板を入れ、通常セルの1cm液層を半分にした場合の測定値である。

第2図のように、紫外部で分光透過率が急に減少する原因として、大きな吸収があるか、散乱があるか、二つの場合が考えられる。第2図の結果では、液を薄めたり、液層を半分にすると、降下点が次第に紫外部によるだけで、特定の吸収ピークも現われていない。したがってこの場合の降下の原因は、散乱にもとづくと推定される。散乱の原因には、溶媒和の変化、粒子形状の変化なども考えられるが、一応最も簡単な場合として、粒子が大きくなると散乱が大きくなり、より長波長で透過率が降下すると考える。すなわちタングステン酸が重合してポリ酸を作り、分子が大きくなると、透過率曲線降下点が長波長にずれると考え、この指標として50%透過率点の波長($\lambda_{1/2}$)を用いて次の考察を進める。

従来の測定結果との比較のために、一定濃度におけるタングステン酸水溶液の pH 変化を測定した。

第3図実線はA液 1 ml/100ml 水溶液の各 pH にお

第3図 タングステン酸水溶液 (A液 1 ml/100ml) の pH 変化

第4図 クエン酸の錯体形成効果 (pH 5.0)

ける $\lambda_{1/2}$ を示し、波線は、拡散常数測定値⁹⁾を表す。拡散常数は、アルカリ性では大きく、酸性で小さくなりタングステン酸が酸性で重合しポリ酸を作る考えの一つの実験的根拠にされている。 $\lambda_{1/2}$ についての結果も同様で、酸性になると $\lambda_{1/2}$ が長波長にずれて、タングステン酸の重合を暗示し、測定値の再現性もよいので、今後の錯体形成効果の判定に使用できると思われる。

ただしこの測定において、pH5.0 以下、または pH調整時に局部的に強酸性になったと思われる場合に、323 mμ、および 260 mμ に吸収が生じ、 $\lambda_{1/2}$ が異常値を示したが、次第に吸収が減少し、翌日、または二、三日後には吸収がなくなり、 $\lambda_{1/2}$ は定常値にもどった。これを80°C に加熱すると再び吸収が生じ、放置するとまた定常値にもどる。Glemser ら¹⁰⁾ のいうポリタングステン酸 Y ができたようである。このように余分の吸収があると $\lambda_{1/2}$ が時間と共に移動するので、この場合は二、三日後の吸収がなくなり、定常値になった時の $\lambda_{1/2}$ を使用した

3-2 タングステン酸の錯体

酒石酸とタングステン酸との錯体は、前報による旋光能の測定で、pH 5.0 において、1:1 の mol 比で形成され、また日時の経過と共に旋光能が変化する事から、この錯体があまり安定でない事がわかった⁹⁾。

クエン酸は光学的に不活性で、旋光度計が使用できないので、分光光度計で測定した。タングステン酸A液 1 ml/100 ml について、クエン酸ナトリウム B液を各濃度に加えた液の、pH 5.0 における $\lambda_{1/2}$ の値を第4図に示す。

タングステン酸水溶液にクエン酸が次第に加わると、 $\lambda_{1/2}$ が小さくなり、散乱が減少する事を示す。この $\lambda_{1/2}$ の減少は、クエン酸がタングステン酸と等 mol になった点で終り、これ以上クエン酸が加えられても $\lambda_{1/2}$ は変化しない。この事から、タングステン酸とクエン酸が mol 比 1:1 の錯体を作ることが推定される。

各錯体の安定度をみるために、 $\lambda_{1/2}$ の経時変化を行ない、第1表の結果を得た。

クエン酸との錯体は、 $\lambda_{1/2}$ が一定で、各 pH において安定な事を示す。これに反し酒石酸との錯体は不安定であり、とくに pH 5.0 付近は変化が大きい。

3—3 ニッケルの錯体

酸性浴においては、ニッケルイオンの錯体形成効果はあまり重要ではないが、電着反応に何等かの影響を与える可能性があるので測定した。

ニッケルイオンはタングステン酸の場合と異なり、液

が着色している事からもわかるように、可視部に吸収を有する。この吸収最大における波長 (λ_{ad}) は、硫酸ニッケルのみの水溶液 pH 5.0 において 395m μ を示す。

この吸収波長 λ_{ad} は、周囲に H₂O 分子が何個か配位した時のニッケルイオンの電子構造に基づくものであり、H₂O 分子以外のクエン酸や酒石酸分子が配位すれば、この値が変化する事が予想される。

各種溶液について、 λ_{ad} と旋光度を測定し、第2表の結果を得た。

クエン酸の影響は第2表 1~4 に示すが、ニッケルとクエン酸のみを含む 2 では λ_{ad} は 390m μ となり、通常の値 395m μ と異なり、pH 5.0 でも、ニッケル、クエン酸錯体が生成している事を示している。タングステン酸を、クエン酸の約半分量加えた 3 では、 λ_{ad} は 1, 2 の中間の値を示し、さらにタングステン酸が加わり、クエン酸と約等 mol になった 4 では、 λ_{ad} はニッケルイオン単独の値とほとんど変らなくなる。すなわちクエン酸は pH 5.0 において、ニッケルイオンと錯体を作るが、結合が弱く、タングステン酸が共存すればこれと等 mol 比の錯体を作り、ニッケルイオンは遊離されるようである。

第1表 錯体形成効果の安定性

pH	A液 1 ml/100 ml 液中 錯化剤添加量		$\lambda_{1/2}$ (m μ)			
			当 日	翌 日	4 day 後	80°C 加熱後
8.0	B 液	1 ml	275.2	275.2	275.7	275.7
8.0	C 液	1 ml	241.1	241.2	243.2	241.5
5.0	B 液	1 ml	282.5	282.5	282.7	283.0
5.0	C 液	1 ml	294.0	302.4	308.3	305.2
3.0	B 液	1 ml	282.2	282.2	282.7	283.0
3.0	C 液	1 ml	286.2	286.0	287.2	293.0

第2表 ニッケルの錯体形成効果 (pH 5.0)

番 号	液 組 成 (ml/100 ml)				λ_{ad} (m μ)	旋 光 度 (20 cm管)
	A	B	C	D		
1	—	—	—	1	395	
2	—	1	—	1	390	
3	1	1	—	1	392	
4	2	1	—	1	394	
5	—	—	3	—	—	0.29°
6	—	—	3	2	398	1.20°
7	1.5	—	3	—	—	1.13°
8	1.5	—	3	2	395	1.28°
9	3	—	3	—	—	1.67°
10	3	—	3	2	395	1.67°

第3表 フッ化物の影響 (pH 5.0)

番 号	液 組 成 (ml / 100 ml)			$\lambda_{1/2}$ (m μ)	
	A	B	C	NaF なし	NaF 0.1 g 添加
1	1	—	—	345	342
2	—	1	—	235	235
3	1	1	—	283	287
4	—	—	1	395 (λ_{ad})	395 (λ_{ad})
5	—	1	1	233	233
				390 (λ_{ad})	390 (λ_{ad})
6	1	1	1	286	295

酒石酸との錯体形成効果は、第2表6で示すように、 λ_{ad} が 398 m μ となり、通常の値より 3 m μ 長波長にずれ、酒石酸、ニッケルも pH 5.0 で錯体を作っているとみなされる。これにタングステン酸を加えると、 $\frac{1}{2}$ mol 入った8、等 mol 入った10のように、 λ_{ad} は 395 m μ と正常な値にもどっている。しかし旋光能の測定値をみると、 $\frac{1}{2}$ mol 加えた8は、ニッケルを除いた7の旋光度より 0.15° 大きく、酒石酸、ニッケルの間に、なお若干の関係が残っている事を示している。この酒石酸、ニッケル間の弱い関係も、タングステン酸が等 mol 混入した9、10では消滅し、旋光度は共に 1.67° と同一の値となる。

3-4 フッ化物の影響

クエン酸添加浴に、フッ化物を加えると、ハルセル試験など良好な結果をうるので¹¹⁾、この影響を調べ、第3表をえた。

フッ化ナトリウムを添加した場合、第3表によると、タングステン酸を含む時はいつも $\lambda_{1/2}$ が変化しており、フッ素とタングステン酸との間に何らかの関係が生じているようである。

タングステン酸は、水中ではO原子4個の外に、H₂O分子が2個集まり、6配位の錯体となる。フッ素イオンがH₂O分子の代りに配位しているのか、O原子の代りに配位してオキソフッ化物が少し出来ているのか、第3表の結果だけでは断言できない。しかしクロムメッキの時もフッ化物の添加が良い効果を示している事、オキソフッ化クロムが電極反応水素還元で生じ、ただちに分解して金属クロムを析出させる触媒的作用をなしているとも考えられる事、またオキソフッ化物が、Cr, Mo, Wと中心原子が大きくなるにつれ次第に安定化する事などから、第3表の結果はうなづけない事もない。

4. 結 論

タングステン、ニッケル合金メッキ浴中の各分子間の錯体形成効果を、分光透過率が50%になるときの波長

($\lambda_{1/2}$) の測定より推定し、次の結果を得た。

①クエン酸とタングステン酸は pH 5.0 で mol 比 1:1 の安定な錯体を形成する。

②酒石酸とタングステン酸の錯体は、pH 5.0 では不安定であり、経時変化、熱処理変化がみられた。

③ニッケルイオンは、クエン酸、酒石酸とも錯体を作るがいずれも弱く、タングステン酸が共存すると錯化剤はタングステン酸との等 mol 比の錯体形成に移り、それ以上に錯化剤が余っていれば、ニッケルイオンと錯体を作る。

③フッ化物はタングステン酸の水溶液中における構造に、何らかの影響を与えているようである。

(1968—9—24 受理)

(昭和43年5月、本協会第3回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) Abner Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, 2, 365 (1963, Academic Press)
- 2) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, p. 941, (1967, Interscience Pub.)
- 3) 清水, 椎尾, 本誌, 19, 59 (1968)
- 4) 椎尾, 清水, 本誌, 19, 64 (1968)
- 5) J. S. Anderson, K. Saddington, *J. Chem. Soc.*, 381 (1948)
- 6) J. F. Duncan, D. L. Kepert, *J. Chem. Soc.*, 205 (1962)
- 7) H. R. Craig, S. Y. Tyree, Jr., *Inorg. Chem.*, 4, 997 (1965)
- 8) R. S. Saxena, O. P. Sharma, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 333, 154 (1964)
- 9) F. Pantani, *Ric. Sci., Rend. Sez.*, A3, 873 (1963) C. A. 60, 8899 (1964)
- 10) O. Glemser, W. Holznagel, W. Hoeltje, H. Schwarzmamm, *z. Naturforsch.*, 206(8), 725 (1965), C. A. 63, 17454 (1965)
- 11) 清水, 椎尾, 本誌投稿中