報 文

(浪速大学工学部応用化学科*) (昭和29年3月29日受理)

弗化物添加クローム鍍金液中の弗素の定量

東 野 利 昌・武者 宗 一 郎

Determination of Fluorine in the Chrome-Plating Baths Containing Fluorides

TOSHIMASA HIGASHINO and SÔICHIRO MURAHARA
(Engineering College, Naniwa University)

In the case of chrome-plating, the addition of small amounts of the various kinds of fluorides to the baths recently prevails in order to obtain the higher quality of the plate and to improve its procedure. But it has yet been difficult to control the contents of the fluorine owing to the lack of an adequate method for determining it. In the present work this method was investigated and the satisfactory results were obtained with the sample solutions containing from 0.2 to 5 mg of fluorine per liter. The analytical procedure is as follows: 5 ml of the solution, which is obtained by diluting the original sample solution by 75 times, is taken and the chromium is reduced to chromic by heating with the addition of 2 ml of ethanol and 3 ml of *N*-hydrochloric acid. Excess amounts of the chromic ion is exchanged by means of Daiya Ion K. The exchanged solution is added with sodium hydroxide to the faint red color of phenolphthalein and then added with 5 ml of alum solution (40 γ of aluminium), 8 ml of *N*-hydrochloric acid, 5 ml of 3 *N* ammonium acetate, 5 ml of 0.1% solution of aluminon and 0.5 ml of 6 *N* ammonium carbonate. The total volume of the solution is brought up to 100 ml (pH = 4.6) and is allowed to stand in the thermostat (31°C) for 45 minutes to develop the color. The amounts of fluorine are determined by the electrophotometric method, using the calibration curve. The analytical error is 2% and the time required is 75 minutes. Silicic acid and oxalic acid interferes. (Received March 29, 1954).

緒 言

近時クローム鍍金の品質改善と鍍金操作の改良を目的として鍍金液中に各種の弗化物の少量(CrO_3 250g: HF 4g/l, CrO_3 250g: H_2SO_4 (100%) 1.5g: HF 1g/l, この外 HF の代りに H_2SiF_6 , NH_4F 等を F^- として 0.15 mol 程度加えられている)を添加せられることがある¹⁾。この添加される少量の弗素化合物は揮発性、腐蝕性著しく常に其の含量を制御せねばならないのに拘らず、従来適当な定量法が見当らなかった。著者等はこの点研究を進めイオン交換法とアルミニウム-アルミノン法²⁾(以下 Al-Al 法と略称す)とによる弗素定量法を応用検討した。先づ共存する過大量の CrO_3 は HCl 酸性-エタノールで還元後 R-H 型イオン交換法で Cr^{3+} として除去し、次いでその交換液中の F^- を Al-Al 法で光電比色法により測定した。この方法によって 0.2~5 mg/l の弗素を定量することが出来、実用的に満足な結果を得たので茲に報告する。

I 装置並びに試薬

a) イオン交換筒: 舟坂³⁾の実験を参照し、迅速定量を考慮して 40~60 mesh に砕いたダイヤイオン K (以下 D.K. と略称す)を膨潤させて交換筒に 25 ml を充填し、なお D.K. 層の上下端には glass wool を 2 mm つめた。

b) 比色装置: F^- 及び Cr^{3+} の定量にはセレンウム

光電比色装置⁴⁾を使用、 F^- には防熱及び GI フィルターを、 Cr^{3+} には硫酸ニッケルの硫酸性溶液フィルターを夫々使用。

c) pH 測定装置: アンチモン電極水素イオン濃度計を使用。

d) F^- を取扱うガラス器具類は総てパラフィン引きにした。

e) Cr^{3+} 定量用試薬: Cr^{3+} はジフェニルカルバチド法で定量した⁵⁾。

f) 弗素定量用試薬²⁾及び弗素標準溶液: i) 0.1% アルミノン水溶液, ii) アルミニウム溶液: $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 7.300 g/500 ml を調製、使用に際して 100 倍にうすめて 0.04 mg Al^{3+} /5 ml とする。iii) 弗素標準溶液: NaF 2.2107 g/l を調製し 100 倍にうすめて 0.01 mg F^- /ml とする。iv) HF 並びに NH_4F 溶液(電鍍溶液添加用): HF はフェノールフタレイン(以下 P. P. と略称す)で中和逆滴定法にて⁶⁾、 NH_4F は CaF_2 重量法にて夫々⁷⁾使用の都度濃度を決定。

g) 陽イオン交換樹脂⁸⁾: D.K. を 40~60 mesh に粉碎し水簸法にて細いものを除き重量で 10 倍量の 0.5 *N*- HCl を加え重湯煎上で 60°C に 1 時間加熱し、上層液が無色透明になるまで繰返したものを R-H 型とする。

h) 妨害限度検定用試薬: i) PO_4^{3-} 溶液: 24.85 mg/ml, H_3PO_4 をメチールオレンジを指示薬として中和法で標定 ii) SO_4^{2-} 溶液: 3.517 mg/ml H_2SO_4 (中和法

* 堺市百舌鳥東之町

にて標定) iii) AsO_4^{3-} 溶液: 14.116 mg/ml, As_2O_3 2.5130 g を精秤し過剰の濃アルカリに溶解し H_2O_2 にて Na_3AsO_4 となし煮沸して H_2O_2 を除く iv) SiO_3^{2-} 溶液: 7.09 mg/ml, 水ガラス 2.8450 g/250 ml を調製, この一定量を採りこれに H_2SO_4 を加えて蒸発乾涸する. これを繰り返して濾過 (重量法で標定) v) BO_3^{3-} 溶液: 8.108 mg/ml, H_3BO_3 をニッケル坩堝で熔融し冷却後 B_2O_3 1.200 g/250 ml を調製 vi) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 溶液: 1.164 mg/ml (KMnO_4 にて標定) vii) Cr^{3+} 溶液: 26.005 mg/ml (1.5 N), CrCl_3 を Na_2O_2 にて酸化 (沃度法で標定⁸⁾) 以上 i~vii は使用の都度適当に希釈して用う. なお vii) 液を D. K. 吸着限度検定用にも用いた.

上記試薬類は一切分析用最純品を使用した.

II 基礎実験

[A] Al-AI 法による弗素定量法の検討^{9,10)}

F^- は直接に陽イオンと呈色錯塩を作らないので, F^- と錯塩を作る陽イオンに適当な発色試薬を加えて呈色化合物を作り, ついでこの溶液に F^- を加えることにより呈色錯塩を分解する時の退色従って光学密度の減少を測定して F^- を定量している. この陽イオンとして Zr^{4+} , Th^{4+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} , Al^{3+} 等があるが, 工業分析法として一般に Fe^{3+} 又は Al^{3+} を用いることが望ましいと考えられる. 定量に際して鋭敏正確を期する為には呈色錯塩が安定 (遊離陽イオンが殆んど存在しない) で, その呈色が濃厚であり, しかも用いた陽イオンと F^- の錯塩が呈色錯塩に比して更に安定でなければならぬ. 然るに陽イオンとの呈色錯塩及び弗化物錯塩の安定度は, その溶液の pH により左右せられる. 一般に pH が小になればこれらの錯塩は不安定となり定量に対する鋭敏度は落ちて来る. pH の大なる方が良好と思惟されるが, Fe^{3+} は pH 約 2.3 で, Al^{3+} は約 4.2 で沈澱し初め¹⁹⁾ この限度を少し越えると呈色錯塩が分解し初める. 又 $[\text{AlF}_m]^{-(3-m)}$ 及 $[\text{FeF}_m]^{-(3-m)}$ の平衡恒数は $m=6$ の場合 1.44×10^{-20} 及約 5×10^{-16} で²⁰⁾ 呈色錯塩の安定 pH 領域並びに弗化物錯塩の安定度よりいって用いる陽イオンとしては Fe^{3+} よりも Al^{3+} が良好と思われる. Al^{3+} との呈色試薬としてアルミノン, エリオクロームシアニン²¹⁾, ヘマトキシリン^{12), 22)} 等があるが, 他のものに比して色調単一であり, D. K. による Cr^{3+} の分離において Cr^{3+} が微量残存しても呈色を妨害しないので Al-AI 法を検討した. 本法による F^- 定量法を最初に発表したのは Osherovich²³⁾ であるが, その後 Feldman が追試した結果一致しなかった¹⁰⁾. この事に対し Osherovich は Al-AI 法の呈色反応が鋭敏でないと述べ, 呈色操作として発色試薬添加後一時間放置せしめている. 著者等は以下述べる如く種々検討を加えた結果一定条件では充分定量可能なことを確めた.

a) 呈色に対する検討 (i~iv)

i) 呈色に対する温度の影響: 1) [水 (50 ml) + NaCl (0.19 g) + P. P. (1 滴)] を NaOH で微赤色を呈せしめ, これに Al^{3+} (5 ml) + N-HCl (8 ml) + 3N- NH_4Ac (5 ml) + 0.1% アルミノン (5 ml) + 6N- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (0.5 ml) + 水 = 100 ml, この順序に試薬を加え (以下

この操作並びに用いる試薬を Al-AIR と略称する) 水中でよく振盪しながら 5 分間に夫々の温度に上昇せしめて後直ちに比色する. 2) 1) の比色後直ちに 5 分間に 14°C まで水冷して比色する. 3) 1) の水 50 ml の代りに NaF 50 ml ($\text{F}^- = 500 \gamma$) を用いる以外は全く同様に操作する. 4) 3) の比色後 2) と全く同様に操作する. (この時の比

- 1), 3) 上昇温度で直ちに比色 (5 分放置)
2), 4) 1) 及び 3) を水冷後直ちに比色 (10 分放置)
pH = 4.6

第 1 図

色液の pH = 4.6) その結果を第 1 図に示した. 図から温度が上昇する程呈色の増大を認めるが, 14~90°C 範囲ではその温度を 10 分間宛保つ場合に一定値が得られない.

ii) 呈色時間率: 反応時間の経過に伴い光起電流の変化が認められる. 今 $\text{F}^- 500 \gamma$, 250γ , 150γ , 及び 0γ の 50 ml 溶液について夫々 i) 項と全く同様に Al-AIR を加え 31°C 恒温槽中に夫々一定時間を放置させて直ちに比色した結果を第 2 図に示す. この時の比色液の pH = 4.6 図から呈色は 45 分後に略々一定値を与えることが判る.

pH 4.6, 31°C 恒温槽中に所定の時間放置後直ちに比色

第 2 図

iii) pH と呈色の関係並びに塩類効果: 本法によれば電鍍液中の CrO_3 (75 倍に希釈せるもの 5 ml) をエタノールと HCl で還元して D. K. により Cr^{3+} を除去した後 P. P. と NaOH で微赤色迄中和する故 ((N/10 NaOH 3.25 ml 要した) 食塩 (約 0.019 g) が比色液中に混在して来る. 従って標準曲線を作成するに当り食塩による影響を検討した. 即ち pH と呈色の関係を求めるに際して食塩の添加しないものと及び一定量 (0.19 g) を共存せしめたものについて実験を行った. F^- の添加量 0 及び 200 γ の夫々に i) 項と全く同様に Al-AIR を加え

i) $\text{NaCl}(0\text{g}) + \text{F}^-(0\gamma) + \text{Al}-\text{AlR}$
 ii) $\text{NaCl}(0.19\text{g}) + \text{F}^-(0\gamma) + \text{Al}-\text{AlR}$
 iii) $\text{NaCl}(0.19\text{g}) + \text{F}^-(200\gamma) + \text{Al}-\text{AlR}$

第 3 図

31°C 恒温槽中に 45 分間放置後比色した。なお HCl の量のみを変えることにより pH を調節した。結果は第 3 図の如くである。図より Al-Al 呈色に対して明らかに塩類効果が現れていることが窺われる。又呈色の極大は pH 4.6 であり又この pH が AlF_6^{3-} の安定から見て最適の条件である。この事は Price¹²⁾ のアルミニウム-ヘマトキシリン法による結果とよく一致し、又アルミニウム溶液を以て F^- を電流滴定する際 AlF_6^{3-} の安全存在域が pH 4.6 であるとしている Castor¹³⁾ の結果とも一致する。

iv) 呈色に及ぼす Al^{3+} とアルミノン量の相対的關係：本実験における F^- の測定可能量に対して必要且充分なるアルミノン量を求めんとし i) 項のアルミノン量を変化する以外は全く同様に操作して全容 100 ml とした後 31°C 恒温槽中に 45 分間放置後比色した結果を第 1 表に示す。以上の結果から F^- を全く添加しない場合

第 1 表 $\text{Al}^{3+}(40\gamma)$ に対するアルミノンの必要量

アルミノン量 (ml)	3	4	5	6
電流計の振れ (μA)	62.0	62.5	60.5	60.5

で 5 ml (理論値では 2.15 ml であるが遊離の Al^{3+} をなくする為にもアルミノンの過剰が良い) 添加すれば充分である。

v) 測定曲線の作製：iii) 項において Al-Al の呈色に塩類の影響が現れているから測定曲線作成に当っても

電鍍液中の F^- の定量と条件を一致させる為には比色液に 0.019 g の食塩を共存せしめた。即ち 250 ml コニカルビーカーに次の操作中 $\text{F}^-(\text{NaF})$ 量を順次量を変えてとる。

$\text{N}/10\text{NaCl}(3.25\text{ml}) + \text{NaF} ((\text{F}^- \text{として } 0 \sim 500\gamma))$

$\xrightarrow[\text{P. P. 1 滴}]{\text{NaOH}}$ 微赤色液 + Al-AlR $\rightarrow$ 呈色液

(メスフラスコで 100 ml とする)

この呈色液 100 ml を 100 ml 三角フラスコに移し、31°C 恒温槽中に 45 分間放置後直ちに比色セル(100ml)に移して比色する。比色液の pH 4.6 比色計は予じめ光源に防熱用フィルター及 GI フィルターをかけ 150 μA に調節して置く、この方法を 5 回繰返して第 4 図に示す結果を得た。その繰返し精度 σ 0.69% で、定量範囲は 0 $\gamma \sim 500\gamma$ である。

pH 4.6 全容 100 ml 31°C 恒温槽中に 45 分放置

第 4 図

b) 本呈色反応に対する妨害イオンの影響：本呈色反応を妨害する共存物質としてカチオンは電鍍液中の Cr^{3+} を除く為に D. K. 層を通過させるから一応除き得られるものとして残存しても微量程度である。又これからカチオンの Be^{2+} を除く殆んどイオンは炭酸アンモンの添加によって呈色を妨害しない¹⁴⁾。イオン交換後通過液中に残る Cr^{3+} (50 γ , II(B)b) 項参照) 及び特に諸種アニオンについて予じめ F^- 溶液中に一定量共存せしめ、発色させた結果を第 2 表に示す。実験条件は a) v) 項に妨害イオンを加えた以外は全く同様に行った。以上の結果 SiO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ は其の影響が大きい。

[B] 電鍍液中のクロム酸の分離法について

クロム鍍金液中の F^- に対する CrO_3 の共存比は 1:250 前後である。故にクロムが CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 及び Cr^{3+} の何れの型で存在しても其の着色は強くて到底其の

第 2 表 共存イオン妨害限度 (F^- 採取量 250 γ)

イオンの種類	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	BO_3^{3-}	SiO_3^{2-}	AsO_4^{3-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Cr^{3+}
使用物質	H_2SO_4	H_3PO_4	H_3BO_3	Na_2SiO_3	Na_3AsO_4	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	CrCl_3
I. 無妨害限度(比色時) mg/100ml	7.034 以下	19.88 以下	4.216 以下	0.177 以下	11.293 以下	0.010 以下	1.505 以下
II. 原電鍍液中の共存許容量 mg/ml	105.510 以下	298.200 以下	63.240 以下	2.655 以下	169.395 以下	0.150 以下	—

儘 F^- を比色することは不可能である。一方 Al-Al 法によって F^- を比色する際の Cr^{3+} の最大共存許容量は F^- が $250 \gamma/100 ml$ の場合で、第 2 表より Cr^{3+} $1505 \gamma/100 ml$ であるから $F^- : Cr^{3+} = 1 : 6.05$ 故に何等かの方法で共存するクローム (CrO_3 を Cr^{3+} に直して) を大約 1/40 以下に分離せねばならない。このクロームの分離法として沈澱法 ($PbCrO_4$ 又は $BaCrO_4$)、電解法¹⁴⁾ 及びイオン交換法¹⁵⁾ 等が考えられるが、 F^- が Pb^{++} 及び Ba^{++} と不溶性の沈澱をつくったり、弗素が揮発性で失われ易い点、又工業分析法として分析操作及び時間等を考慮すると前二者は不適当であるのでイオン交換法を採用した。然るに原料試料では弗素もクロームも共にアニオンの状態にあるので陰イオン交換樹脂を用いる F^- と CrO_4^{--} の分離法が考えられる。井上等¹⁶⁾ は硫酸クローム錯化合物と陰イオン交換樹脂との反応を検し、その間の置換反応については相当複雑困難であることを指摘している。又 Sussman 等¹⁶⁾ の硫酸浴クローム鍍金廢液の中性溶液から陰イオン交換樹脂 R-Cl 型を用いて CrO_4^{--} を回収する報告があるが、樹脂の酸化等の為思わしくない。一方重クロム酸、クロム酸の還元並びに Cr^{3+} と F^- の分離は容易であると考えられるので CrO_3 の還元並びに Cr^{3+} と F^- の分離に関する基礎実験を行った。第 3 表は CrO_3 $0.033 M/l$ (原液を 75 倍に稀釈) の $5 ml$ を塩酸とエタノールでの還元を検討した結果である。この結果から最適の条件として次の操作を規定した。

第 3 表 CrO_3 を Cr^{3+} に還元する最適条件の検討

試料番号	I	II	III	IV*	V	VI
添加量 { エタノール (ml) } N-HCl	1	1	2	2	2	3
加熱状況 { 温度 (°C) } 時間 (分)	80	80	70	60	50	50
還元状況 $CrO_3 \rightarrow Cr^{3+}$	黄色	黄緑色	青色	完全	完全	完全

* IV の還元された Cr^{3+} 溶液の D K 層通過後の pH = 2.4

a) CrO_3 の還元：加藤¹⁷⁾ はエタノール $20 ml$ が $0.1 g$ の Cr (CrO_3 として約 $0.2 g$) を還元すると報告されたが、 F^- を逃さぬ為成可く低温 ($60^\circ C$) 且短時間 (5 分間) で還元を行うための条件は第 3 表より 1N-HCl $2.5 \sim 3 ml$ 、エタノール $2 ml$ である。なおこの還元された Cr^{3+} 溶液の交換筒通過後の pH は 2.4 であった。

b) D. K. による Cr^{3+} の除去：一般に Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 等の如き加水分解を起し易いイオンの交換は難しく、かかるものの交換は R-Na 型より R-H 級が良いとされている¹⁸⁾。著者等の追試結果も R-H 型が良かったのでこれに従った。(実験結果省略)

電鍍液中の Cr^{3+} を F^- 及び SO_4^{--} より分離するに当っての濃度及び其の量は樹脂の交換平衡から $0.1 N$ Cr^{3+} $5 ml$ (Cr^{3+} $0.1 g$ 以下) 程度を交換筒通過後の pH 1.5 以上で操作すれば Cr^{3+} は除去出来ると考えられる。先ず電鍍液を 75 倍にうすめ、この $5 ml$ を 1N-HCl $2.5 \sim 3 ml$ 及びエタノール $2 ml$ を加えて重湯煎上で 5 分間 $60^\circ C$ に温めて Cr^{3+} に還元する。この溶液を $3 ml/min$ 、

の流速で交換筒を通過せしめ $60 ml$ (3 回にわけて) の水で洗滌し、通過液と洗液を合せたものについてジフェニールカルバチッドによる比色定量を行った結果吸着されずに漏出した Cr^{3+} 量は 50γ 程度であった。(実験結果省略なお D. K. の再生活性は 1N-HCl で行った。)

c) D. K. による F^- の交換損失：NaF を添加する代りに HF 又は NH_4F 溶液の既知量をその儘直ちに加えるか又は D. K. を通過させて後加える (洗液共に) 以外は全く [A] a) v) 同様に操作し第 4 表を得た。

第 4 表 D. K. による F^- の交換損失

試料番号	F^- の採取量 (γ)		測定曲線より求めた F^- 量		誤差
	HF	NH_4F	電流計の振れ (μA)	F^- 量 (γ)	
1	170.1		58.8	172.0	+ 1.11
2	450.2		76.6	454.0	+ 0.84
3		252.3	64.5	250.0	- 0.91
4		134.5	55.5	134.0	- 0.37

備考 1 及び 3 は採取試料を D. K. 層を通過させて後測定せるもの。

2 及び 4 は試料採取後直接測定せるもの。

以上の結果から D. K. による F^- の交換損失もなく又分析誤差約 1% で Al-Al 法による F^- 定量が可能である。

d) 電解法による Cr^{3+} の除去： Cr^{3+} の電解還元は相当困難とされているが著者等は Melaven¹⁴⁾ の電解槽を用いて陰極水銀及電解液を絶えず攪拌し、又電解槽の外部を水冷しながら次の条件で電解を行った。電解条件陰極水銀面積約 $20 cm^2$ 、陽極白金板面積 $1 cm^2$ 、両極間の間隔 $1 cm$ 電解電源電圧 $12 V$ 、電解電流 $0.82 \sim 0.85 A$ 、電解液は電鍍液 75 倍に稀釈せるもの $5 ml$ を HCl $3 ml$ とエタノール $2 ml$ で還元し水で $35 ml$ に稀釈せるもの [Cr^{3+} について約 $0.0143 N$ 、 F^- (NaF 又は HF) $250 \gamma \sim 360 \gamma/35 ml$] は約 50 分で Cr^{3+} が還元除去された。還元後攪拌を止め電流を通じながら水銀を除いてから電流をたち、コックを切替えて流出する液を東洋濾紙 No. 5 C で濾過する。クロームは Amalgam を作り難いので電解液が攪拌とか電解条件で稍々濁ることがある。電解時間を速める為に陽極面積を大にし電流を $2.5 A$ 位にすると約 25 分位で除去出来るが、電解液が濁り濾過してもなお液が灰色がかった。電流は $1.5 A$ 迄で 40 分位が良い。勿論電解液の Cr^{3+} についての濃度が大きな場合は電流を小さくすれば液は濁らぬ。なお攪拌は余り激しいと電解液中に金属クロームが拡散するものの如く、攪拌器の羽根が水銀面をなでるように攪拌することが最も良かった。以上の最適条件で Cr^{3+} を除去せる電解液を P. P., NaOH で微赤色を呈せしめ以下 II, (B) c) 項通り操作し F^- の定量した結果第 5 表に示す如く常に一定値は得られず、添加 F^- 量の約 70~90% 前後の測定値を得るにすぎぬ。以上の結果から還流冷却器を附せずに行う Melaven 法による Cr^{3+} 除去操作は本 F^- 定量法に適しないと思惟される。

III 分析指針

Al-Al 法による Cr 鍍金液中の F^- 定量指針：以上

第 5 表 電解還元による Cr^{3+} 除去後の F^- 測定結果

試料 番号	F ⁻ 添 加 量 (γ)		測 定 結 果		誤 差		測定値の添加量 に対する百分率
	NaF	HF	μA	F ⁻ (γ)	差(γ)	百 分 率	
1	250		61.5	210	- 40	- 16.00	84.00
2	250		63.5	235	- 15	- 6.00	94.00
3		360	64.8	245	- 115	- 31.94	68.06
4		360	69.5	320	- 40	- 11.11	88.89

第 6 表 電鍍液中の F^- 測定結果
電鍍液組成 $\text{HF} (x \cdot g) : \text{CrO}_3 (g) / l$ の場合

試料 番号	I. 電鍍液への F ⁻ 添加量 (mg/ml)	電流計の振れ及び測定値			F ⁻ 添加量に対 する誤差百分率 $\frac{\text{IV} - \text{I}}{\text{I}} \times 100$	測定誤差百分率 平 均 値
		II. 振れ 3 回の 平均値 (μA)	III. 測定曲線よ り求めた F ⁻ 量 γ/I/75 の液 5ml	IV. I への換算 値 $\text{III} \times \frac{75}{5} \text{ mg/ml}$		
1	3.800	64.4	249.0	3.735	- 1.71	± 2.15
2	2.777	59.4	180.0	2.700	- 2.79	
3	1.824	54.4	121.0	1.815	- 0.49	
4	0.912	48.9	63.0	0.945	+ 3.62	

電鍍液組成 $\text{NH}_4\text{F} (x \cdot g) : \text{CrO}_3 (g) / l$ の場合

5	4.806	68.8	315.0	4.725	- 1.69	± 1.51
6	3.560	64.0	242.0	3.630	+ 1.97	
7	2.634	59.3	176.0	2.640	+ 0.23	
8	1.777	54.7	121.0	1.815	+ 2.14	

電鍍組成 $\text{HF} (0.95 g) : \text{H}_2\text{SO}_4 (1.5 g) : \text{CrO}_3 (250 g) / l$

9	0.950	48.8	62.0	0.93	- 2.11	- 2.11
---	-------	------	------	------	--------	--------

大阪市内某会社の電鍍液試料 (組成 $\text{NH}_4\text{F} : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{CrO}_3 250 g / l$)

電鍍液 75 倍にうすめた 5ml 中の F ⁻ 測定値		III' 原液 1l への F ⁻ 換算値 (g/l)		IV' F ⁻ と当量の NH_4F 換算値 (g/l)
I' 振れ (μA)	II' 測定曲線よ り求めた F ⁻ 量	II' $\times \frac{75}{5} \times 1000$		
46.2	36.0	0.540		1.051

の実験結果を総合して次の実験指針を樹てた。試料 10 ml (濁っている時は濾過水洗洗液共) に 740 ml の水を加えて 75 倍にうすめ、その 5 ml を 250 ml のコニカルビーカーに採りエタノール 2 ml 及び N-HCl 3 ml と共に重湯煎上で約 5 分間 60°C に加熱還元後 D.K. の交換層を 3 ml/min. の流速で通過させ 60 ml の蒸留水を 3 回に分けて洗滌し濾液に洗液を合しこれを P. P. 微赤色迄 NaOH を添加する 次に明礬液 5 ml (Al^{3+} として 40 γ), N-HCl 8 ml, 3 $\text{N-NH}_4\text{Ac}$ 5 ml, 0.1% アルミノソ 5 ml, 及び 6 $\text{N}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0.5 ml を順序に加え水にて全容を 100 ml となし (pH 4.6) これを 100 ml 三角フラスコに入れ 31°C 恒温槽中で 45 分間放置呈色後比色する。光電比色計を用いて予じめ求めてある測定曲線より F^- 量を求めた。

IV 分析結果並びに考察

本法によって分析した結果を第 6 表に示す。以上の結果から分析誤差約 2%, 所要時間 75 分であって標題鍍金液中の弗素の制御分析における従来の誤差 5% に比し充分な精度がある。更に従来法より著しく分析所要時間を短縮し得たので F^- の制御用分析法として充分なるものとする。なお H_2SiF_6 及び HBF_4 の添加物弗素定量

については目下研究中である。

終りに臨み本研究を遂行するに当り本学石田教授より御懇切なる御指導を賜り且つ実際の工場試料を多数提供下されたことに対し深謝する。

(昭和 28 年 4 月 2 日・日本化学会第 6 年會にて講演発表)

文 献

- 1) T. A. Hood : *Metal Finishing*, **50**, 103 (1952).
- 2) R. E. Osherovich : *Zavodskaya Lab.*, **7**, 934- (1938); C. A., **33**, 8140 (1939).
- 3) 舟坂渡, 河根誠, 端野朝康 : 工化., **54**, 355 (1951).
- 4) 武者 : 日化., **71**, 538, (1950).
- 5) Frank J. Welcher : *Org. Anal. Reagents*, **III**, 434 (1949).
- 6) Treadwell Hall : *Anal. Chem.*, **2**, 523 (1953).
- 7) Wilfred W. Scott : *Standard Methods of Chem. Anal.*, **I**, 404 (1939).
- 8) *ibid.*, **I**, 288 (1939).
- 9) 武藤寛, 日化., **72**, 976 (1951).
- 10) M. M. Feldman, R. E. Osherovich : *Zavodskaya Lab.*, **9**, 127 (1940); C. A., **37**, 6587 (1943).
- 11) Frank J. Welcher : *Org. Anal. Reagents*, **II**, 100 (1948).
- 12) Margaret J. Price, Osman J. Walker : *Anal.*

- Chem.*, **24**, 1593 (1952).
- 13) C. R. Castor, J. H. Saylor : *Anal. Chem.*, **24**, 1369 (1952).
- 14) A. S. Melaven : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **2**, 180 (1930).
- 15) 本田雅健 : 分化., **2**, 155 (1953).
- 16) Sidney Sussman, Frederick C. Nachod, William Wood : *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 618 (1945).
- 17) 加藤虎郎 : 標準定量分析法, 162 (1939).
- 18) 井上吉之, 川村亮, 和田敬三, 岡村浩 : 分化., **2**, 21 (1953).
- 19) Hillebrand, Lundell : *App. Inorg. Anal.*, II Ed., 76 (1953).
- 20) Latimer : *Oxy. Pot.*, 281 & 226 (1952).
- 21) W. E. Thrun : *Anal. Chem.*, **22**, 918 (1950).
- 22) 奥野久輝 : 日化., **63**, 23 (1942).

(京都大学化学研究所*) (昭和29年3月31日受理)

陰イオン交換樹脂による定性分析

滝 山 一 善・水 渡 英 二

Qualitative Analysis by means of Anion Exchange Resin

KAZUYOSHI TAKIYAMA and EIJI SUITO

(Institute for Chemical Research, Kyoto University)

Anion exchange resin (Amberlite IRA-410) was used as RCl, RS, ROH and RCO₃ forms. At first the sample solution was passed through the column of RCl form exchanger. The first group metals precipitated as chloride. The precipitates were filtered and the filtrate was passed through the column of RS form exchanger. The second and the third group metals except Al and Cr precipitated as sulfide. The solution containing these precipitates was acidified by HCl (0.3N). The precipitates of the third group metals were dissolved, while those of the second group metals do not. The latter were filtered and the filtrate was passed through the column of ROH form exchanger. The third group metals and Mg precipitated as hydroxide. By the addition of NH₄Cl to the suspension, Mg(OH)₂ alone was dissolved. The precipitates of the third group metals were filtered and the filtrate was passed through the column of RCO₃ form exchanger. The fourth group metals precipitated. The precipitates were filtered and the filtrate containing the fifth group metals was treated by RH form cation exchanger. The precipitates of each group metals were determined by usual method of qualitative analysis. The RCl, RS, ROH and RCO₃ form anion exchange resins were regenerated by HCl, yellow ammonium sulfide, NaOH and (NH₄)₂CO₃ respectively. (Received March 31, 1954)

I 緒 言

陽イオン交換樹脂または陰イオン交換樹脂に、種々の陽イオンまたは陰イオンをあらかじめ交換吸着により飽和せしめておき、これらの陽イオン又は陰イオンと沈澱を生ずるが如き陰イオンまたは陽イオンを有する塩類溶液を作用せしめると、それぞれ相当した沈澱またはコロイドを生成すべきである。しかも最良の条件では反応イオンに過不足なく当量のイオンが交換し、単独塩溶液から純粋な沈澱或はコロイドを生成する。著者等はかくの如き方法による沈澱生成に関して研究しているが、本報告においてはかかる現象を定性分析における陽イオンの各族の沈澱生成に利用した実験について述べる。

S. Gaddis¹⁾ は Amberlite IR-4 に H₂S を飽和せしめてピーカー中で第2族の硫化物沈澱の生成に利用した。著者等は RCl 形, RS 形, ROH 形及び RCO₃ 形等の陰イオン交換樹脂を使用して、カラム法によって第1乃至第4族の各沈澱を順次別々に生成せしめた。

II イオン交換樹脂及び装置

陰イオン交換樹脂としては平均 30 メッシュの球形の強塩基性樹脂 Amberlite IRA-410 を塩素形 (RCl 形), 硫酸形 (RS 形), 水酸化物形 (ROH 形) 及び炭酸塩形

* 大阪府高槻市古曾部

第1図 陰イオン交換樹脂による沈澱生成装置

(RCO₃ 形) として夫々約 10 cc (水中における体積) を使用した。樹脂を各イオン形とするには後述の樹脂の再生の項に述べる方法による。