研究ノート

クロムメッキ液中の3価クロムおよび鉄の分析[†]

西本 一瑞雄*・青谷 薫**

Analysis of Trivalent Chromium and Iron in Chromium Plating bath

Studies on Chromium Plating (Part 2)

Kazuo Nishimoto*, Kaoru Aotani**

1. 緒 言

クロムメッキ液中の3価クロムの定量には、過マンガン酸カリウムによる滴定法^{1)~3)}が広く行なわれているようである。この方法は、液中の3価クロムを過酸化ナトリウムによって6価クロムに酸化し、これを過マンガン酸カリウムによる滴定によって求めるものであるが、分析操作によっては往々にしてマイナスの値がでることもあり、信頼性に欠ける場合が多い。これは3価クロムを酸化する時に用いた過酸化ナトリウムの残留や液中に含まれる鉄分による過マンガン酸カリウムの消費などが原因と考えられる。

他方チオ硫酸ナトリウム滴定法⁴⁾は、3価クロムをアンモニアによって沈殿させ、共沈した鉄を分離して除いた液をチオ硫酸ナトリウムによって滴定するもので、分析方法としては、過マンガン酸カリウム滴定法よりも適しているように考えられているが、分析方法がやや煩雑なために分析誤差をもたらす要因が多い。

そこでこれら二法を比較考察し、あわせて鉄の分析法をも検討した。

2. 過マンガン酸カリウム滴定法とチオ硫酸ナトリウム滴定法とによる Cr^{3+} 分析値の比較

これらの二法のそれぞれの分析方法に従って Cr^{3+} を定量し、その値を比較した。分析試料は稼働中のメッキ

液をそれぞれ別の槽より177コ取り、同一の分析者によって一年間随時継続して行なったものである。分析結果を第1図に示す。

第1図の打点はかなりのバラッキを示し、とくに3価クロムの値がマイナスの値としてあらわれたものが、13コあった。両者の相関性を解析すると相関係数 $r=0.889$ となり、また散布図より認められるように両者の測定値にはまったく相関性が認められなかった。とくに散布図より過マンガン酸カリウム滴定法による値が概して3価クロムの低いほうに集中していることが認められ、またはなほだしい場合にはマイナスの値を示しており、チオ硫酸ナトリウム滴定法による値よりも一般に低くでる傾向があることを示している。このことは過マンガン酸カリウム滴定法において酸化剤として用いた過酸化ナトリウムの分解が不十分なために残留酸素によって、過マンガン酸カリウムが余分に消費されること、鉄イオンの存在による消費などによるものと考えられ、過酸化ナトリウムを完全に分解除去しても鉄分が存在すれば、それだけ低い値を示すことになる。

第1図 過マンガン酸カリウム滴定法とチオ硫酸ナトリウム滴定法による Cr^{3+} 分析値の比較

[†] クロムメッキの研究(第2報), 前報(第1報): 金属表面技術, **22**, 270 (1971)

* 東海大学大学院(東京都渋谷区富ヶ谷2)
Graduate Student, Tokai University

** 日本技術開発(株)表面技研(東京都小平市津田町)
Japan Engineering Developments Co., Ltd.

過酸化ナトリウムは酸化反応を完全に行なうために過剰量を加えるが、煮フッ加熱時間が短いと完全に分解が行なわれない。加熱時間による過マンガン酸カリウム滴定値を比較すると、20min～30minで滴定値は一定となり、完全に分解が行なわれたとみなすことができる。しかし、第1図の分析値において上記のような分解操作を行なってもマイナスの値が得られることは、メッキ液中に存在する鉄イオンのうち滴定液中に Fe^{2+} となって存在するものが反応して、過マンガン酸カリウムを過剰に消費した結果と考えられる。

クロムメッキ液中の3価クロムの量は一般に少ないので、鉄分の混入は明らかに誤差の原因として大きい影響をおよぼすものと考えられるが、分析値には誤差原因のは握に困難な場合が多かった。

3. チオ硫酸ナトリウム滴定法の検討

チオ硫酸ナトリウム滴定法は、メッキ液 10ml にアンモニア水を加えて Cr^{3+} を水酸化物として沈殿させ、共沈した水酸化鉄とともに口過し、これを 10% H_2SO_4 で溶解させた液にふたたびアンモニア水と 10% H_2O_2 を加えて加熱し、沈殿口過をくり返し、この口液に 30% KHSO_4 を加えて加熱後、18N・ H_2SO_4 15ml、KI 2g を加え、1%デンプン溶液を指示薬として、N/10 チオ硫酸ナトリウムで滴定するものである。

上記の操作中再沈殿させた水酸化物は、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のみで Cr^{3+} は Cr^{6+} となり沈殿しないので、鉄は完全に除去され鉄の影響はなくなる。この口液に KI を加えると、

によって I_2 を遊離するのでこの量をチオ硫酸ナトリウムで滴定するものである。しかし、 H_2O_2 が存在すると口液に加える H_2SO_4 量によって KI は分解して I_2 を遊離する場合があり、このときは滴定量は過剰となる。また KHSO_4 によって 10min 間弱く加熱して pH を 7 前後にするが、加熱時間が短いと pH 7 に達するまで時間を要するために誤差を生ずる原因となる。

上記の分析操作中 18N H_2SO_4 を 1～15ml の範囲で添加してチオ硫酸ナトリウム滴定量から Cr^{3+} を求めると 0.3～0.5 g/l の範囲の値が得られ、 H_2SO_4 添加量による影響は大きいとは思われないが、しかし過酸化水素を加えた後の加熱が不十分などのために過酸化水素が完全に分解されていないときには、 H_2SO_4 の添加量によって KI が酸化されて I_2 を遊離し、分析誤差を与えるようになる。

いま CrO_3 230 g を 1l に溶解し、この液に $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10g を加えて Cr^{6+} を還元し計算量 2.75 g/l の Cr^{3+} を生成させた液を用いて、18N H_2SO_4 添加量の変

第2図 Cr^{3+} 分析値におよぼす 18N H_2SO_4 添加量の影響

化による Cr^{3+} 分析値を示すと第2図のようになった。 Cr^{3+} の量は5回分析を行なった平均値である。第2図より 18N H_2SO_4 量によって Cr^{3+} 分析値は減少し、15 ml 以上で一定値 2.8 g/l となり計算値 2.75 g/l とほぼ等しい値が得られた。これは過酸化水素が完全に分解されて、 I_2 の遊離がなくなったものと考えられ、15～20 ml の添加が適量である。

以上の考えを確かめるために特級試薬 $\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 4.7445 g を正確にヒヨウ量し、これを溶解して 250 ml メスフラスコで希釈した。この液中の Cr^{3+} は計算量 1.976 g/l である。この液を 10ml 取り $1/10$ N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した結果平均 0.45 ml が得られた。これより Cr^{3+} は 1.908 g/l で滴定値による相対標準偏差は 24.3%，上記計算値との誤差は -3.4% であった。この値は計算量と完全には合致しなかったが過マンガン酸カリウム滴定法とくらべて十分信頼性のある分析法と考えられる。

4. クロムメッキ液中の鉄の分析

上記チオ硫酸ナトリウム滴定法においては、メッキ液中の鉄を沈殿分離した。この沈殿を H_2SO_4 に溶解し、この溶液に亜鉛粒を投入して加熱し、 Fe^{3+} を完全に Fe^{2+} に還元させて過マンガン酸カリウムで滴定する方法を確めた。分析方法は次のとおりである。

- 1) 水酸化鉄沈殿を口紙とともにもとのビーカーに入れ亜鉛粒約 3g を投入し、6N H_2SO_4 40cc 加えて加熱する。
- 2) ときどきガラス棒の先にビーカー内の液をつけて、時計皿に入れた KCNS 液につけ、赤色を呈すかどうか確かめ、変色が認められなくなったら加熱をやめる。完全に還元されないときにはさらに亜鉛粒を追加して加熱を続ける。
- 3) 冷却後、N/10 KMnO_4 溶液で滴定する。滴定は液が 20s 間微紅色を示す点を終点とする。(a ml)
このときの反応は

であるから KMnO_4 1g 分子は5原子の Fe^{2+} を酸化する。それゆえ、

$$0.1\text{N } \text{KMnO}_4 \text{ 1ml} = \frac{55.85}{10} \times \frac{1}{1000} = 0.005585\text{g Fe}$$

$$\text{Fe (g/l)} = 0.5585 \times a \times \text{factor}$$

これを確かめるために $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.3901gをヒョウ量して溶解し、100ml のメスフラスコで希釈した。この液中の Fe^{2+} は 2.790g/l である。これを10ml ずつとり、0.1N KMnO_4 滴定値を求めると平均 5.1 ml で Fe^{2+} 2.795 g/l が得られ計算値とはほぼ一致した。

さらに $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5g を正確にヒョウ量して溶解し、 CrO_3 溶液を加え水で 250 ml とした。この液中の Fe^{2+} は 4.00 g/l である。この液を 10 ml ずつとり過マンガン酸カリウム 滴定値を求めると平均 7.3 ml で Fe 4.00 g/l が得られた。

この分析法では Fe^{3+} の還元が完全であることが必要で、還元不十分な場合には誤差は大きい。また KMnO_4 滴定の終点は液が微紅色を20 s 程度示す点でこれ以上加えると過剰になる。

5. 結 言

クロムメッキ液中の3価クロム分析において過マンガン酸カリウム滴定法によってはかなりの熟練を必要とし、分析者によっては誤差を生じやすいことが認められた。これに対してチオ硫酸ナトリウム滴定法を検討し、過酸化水素の分解を完全に行ない、滴定液の pH を規定することによって容易に信頼性のある分析値の得られることを確かめた。また、この方法を用いてメッキ液中の鉄の分析を行なった。(1970—11—2 受理)

文 献

- 1) 岸 松平, クロムめっき p.66 (昭39) 日刊工業新聞社
- 2) K. E. Langford, Analysis of Electroplating and Related Solutions, p.43 (1962) Robert Draper LTD, England
- 3) H. F. Walton, Elementary Quantitative Analysis, p.241 (1963) Prentice-Hall Inc. USA
- 4) N. Hall, Metal Finishing guide book, p.399 (1970) Metals and Plastics publications Inc. N. Y. U. S. A.

次 号 予 告

<巻 頭 言>

地に足のついた表面処理を……………石 禾 和 夫(藤 倉 電 線)

<総 説>

大気暴露と腐食の問題……………神 山 恵 三(気 象 研)

<研 究>

X線マイクロアナライザー (EPMA) によるアルミニウム陽極酸化

皮膜中のアルミニウムの配位数に関する研究

(アルミナの発色に関する基礎的研究 第3報) ……………高 橋 俊 郎(理研軽金属)
(他4名)

硫酸および塩酸水溶液中のアルミニウムの定電位における電流—時間曲

線と定電流における電位—時間曲線について

(流電陽極用アルミニウム合金に関する研究 第2報) ……………佐 藤 栄 一(神 工 試)

陽極酸化アルミニウム上の銅メッキと酸化皮膜の諸性質

(陽極酸化法によるアルミニウム上のメッキ 第1報) ……………佐 治 孝(東 工 大)
(他2名)

アルカリ性亜鉛メッキにおける陽極の挙動

(ジンケート浴からの光沢亜鉛メッキの研究 第4報) ……………小 西 三 郎(阪 工 奨)
(他1名)

カドミウム—スズ合金メッキの耐食性

(電着合金に関する研究 第12報) ……………青 谷 薫(日本技術開発)
(他2名)