クロムメッキ液中の硫酸の分析†

青谷 薫*・金子一郎*・神 顕良**・衣川敏一***

Analysis of Sulfuric Acid in Chromium Plating Baths

Studies on Chromium Plating (Part 3)

Kaoru AOTANI, Ichiro KANEKO, Akira JIN and Shunichi KINUKAWA

The values of analysis of sulfuric acid in chromium plating baths, especially in a high concentrated bath containing fluosilicic acid, were given with the results of higher than true values. The measuring process was by centrifugal precipitation method as follows: the precipitate of barium sulfate, which had been obtained by precipitating sulfuric acid with barium chloride, was settled in a measuring tube by a centrifugal separator and the volume of deposits was measured.

It was found that these higher values of analysis were due to the deposition of precipitates of barium chromate and barium hexafluosilicate together with barium sulfate; and the values depended on the contents of chromium (VI) oxide and potassium hexafluosilicate as well as that of sulfuric acid in the plating bath. Therefore, the values of analysis of sulfuric acid by centrifugal precipitation method was apparently observed with higher results by the higher contents of deposits other than barium sulfate.

It was further found that the total volume of these mixed precipitates also depended on the chemical conditions of the bath, besides the contents of constituents; and considerably slight errors of values were observed when the bath reached a chemically stable state.

1. 緒 言

クロムメッキ液中の硫酸の分析には硫酸分を塩化バリウムによって沈殿させ、これをヒョウ量する重量分析法が行なわれているが、この方法はかなりの分析時間を必要とするため工場現場などでは塩化バリウムによって生成した沈殿を遠心沈殿させて、その容積より硫酸量を測る簡易分析法が広く行なわれているようである。

この遠心沈殿法によって得られた硫酸量はケイフッ化物含有浴においては、しばしば高い分析誤差をとまうものといわれているが、著者らも高濃度高フッ化物含有クロムメッキ液の研究において、遠心沈殿法による硫酸

分析値に異常値が認められることが多く信頼性に乏しいと思われた。

これらのことから、遠心沈殿法による分析誤差の範囲とその原因を確めるために本実験を行なった。

2. 実験方法

分析試料として調製したクロムメッキ液は CrO_3 200～400g/l の範囲であるが、大部分は 200g/l とした。これに K_2SiF_6 0～40g/l を添加溶解した。 K_2SiF_6 はクロム酸溶液中では溶解度が増すので、20g/l までは加熱溶解したが、これ以上は K_2SiF_6 を飽和残留させたまま 80°C で 20 h 以上電解して溶解させた²⁾。 H_2SO_4 は必要濃度まで添加し、また H_2SO_4 の除去は BaCO_3 によった。

浴成分の CrO_3 、 Cr^{+3} 、 K_2SiF_6 、 H_2SO_4 の分析方法はつぎによった。

CrO_3 は検液を硫酸酸性にした後、硫酸第一鉄アンモニウムを過剰に加えて、 Cr^{+6} を Cr^{+3} に還元させ、過剰の鉄分を KMnO_4 によって逆滴定する常法によった。

Cr^{+3} は検液にアンモニア水を加えて沈殿分離し、これを硫酸に溶解しふたたびアンモニア水によって生じた沈殿を H_2O_2 によって酸化させて鉄分を除去し、そのロ液に KI を加えて遊離した I_2 を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ によって滴定

† クロムメッキの研究 (第 3 報), 前報 (第 2 報): 金属表面技術, 22, 340 (1971)

* 日本技術開発株式会社 (東京都小平市津田町)
Japan Engineering Developments Co., Ltd.

** 株式会社東京鍍金 (東京都目黒区下目黒 2-13-7)
Tokyo-Mekki Electroplating Co., Ltd.

*** 産陽商事株式会社 (東京都品川区五反田)
Sanyoshoji Kaisha, Ltd.

第1図 重量分析法と遠心沈殿法による硫酸分析値の比較

する方法¹⁾によった。

K_2SiF_6 は検液にアンモニア水を加えた後、 $AgNO_3$ を加えて生成した沈殿をロ別し、ロ液をアリザリンを指示薬として $Th(NO_3)_2$ によって滴定する常法によった。

H_2SO_4 は検液を塩酸酸性にしてエチルアルコールで Cr^{+6} を Cr^{+3} に還元させた後、硫酸分を $BaCl_2$ によって $BaSO_4$ として沈殿させ、これをヒョウ量する重量分析法と、検液20mlに6N HCl 5mlを加えた後、30% $BaCl_2$ 液 5mlを加えて生成した $BaSO_4$ 沈殿を遠心分離機によって沈殿管中に沈降させた容積を沈殿管に刻んだ目盛によって直接読み取る遠心沈殿法とによった。これは遠心分離機のハンドルを30 r. p. m. で回転させることによって、沈殿管を270 r. p. m. で3 min 回転させることを標準として用いた。(鞍山本商店製サルファメーター使用)

3. 実験結果

3-1 重量分析法と遠心沈殿法による硫酸分析値の比較

これらの2法について上記の分析法にしたがって H_2SO_4 を分析し、その値を比較した。分析試料はここでは稼動中のクロムメッキ液をそれぞれ別の槽より63個取り、同一の分析者によって約半年間随時継続して行なったものである。分析結果の比較を第1図に示す。図より明かなように遠心沈殿法による結果は、概して重量分析法による値より高く出る傾向が認められる。重量分析法による分析者の分析誤差は約±2%程度であったが、遠心沈殿法による場合手動で遠心分離機を回転させるため回転ムラを生ずる恐れもある。そこで同一試料、同一操作によって2人の分析者によりくり返し分析を行なった結果、±5%のバラツキが表われることを認めた。しかし

第2図 K_2SiF_6 10g/l 含有浴の硫酸添加後の硫酸分析値

この程度のバラツキでは第1図に認められるような大きな分析値の差はともなわないはずであるので、これは $BaSO_4$ 以外の沈殿が $BaSO_4$ とともに沈降して容積を増し、見掛け上 H_2SO_4 量が高く出るものと考えられる。

3-2 硫酸を添加した浴の H_2SO_4 分析値

CrO_3 200g/l、 K_2SiF_6 をそれぞれ0, 5, 10, 20, 30, 40g/l 溶解した液を500ml 調製して十分な時間放置後、このおのの H_2SO_4 を少量ずつ加えてその都度重量分析法および遠心沈殿法によって H_2SO_4 量を分析してこの両者の分析値を比較した。硫酸は適当量を添加してよくかきまぜ添加10min後の状態の液をとって分析した。この分析値より CrO_3 に含有されていた H_2SO_4 分を差し引いて求めた結果を H_2SO_4 添加量と遠心沈殿法による分析値とに関して図示するとほぼ直線となり、添加量に相当する分析値が得られたが、しかしこれを重量分析法と比較すると K_2SiF_6 10g/l 浴について求めた第2図に示すように、いずれも遠心沈殿法によるほうがやや高い値を示すことが認められる。しかしながら K_2SiF_6 を含まない浴についても同様に高い値が得られたので、この原因は必ずしも K_2SiF_6 含有浴によるものとはいえない。

K_2SiF_6 含有による H_2SO_4 分析値の差を求めるために、 CrO_3 200g/l、 K_2SiF_6 0および10g/lの液に等量の H_2SO_4 をそれぞれ添加して重量分析値3.7g/lを得た。このおののについて10min後に遠心沈殿法で H_2SO_4 を分析した結果、それぞれ平均4.3g/lおよび5.9g/lが得られいずれも添加硫酸量よりも高い値を示したが、 K_2SiF_6 含有浴のほうがさらに1.6g/l高い値が得られた。 K_2SiF_6 10g/l含有浴に H_2SO_4 を添加しないときは、0.1g/l H_2SO_4 が得られ、これは CrO_3 に含有されていた H_2SO_4 に相当するもので、これ以上の H_2SO_4 量は分析値として得られないはずであるが、同じ検液に沈殿剤として $BaCl_2$ を加えたまま放置しておくと、液はしだいににごって沈殿を析出し17h放置後に遠心沈殿さ

せた結果平均 1.4g/l の値が得られ、これは前記 1.6g/l に近い値であった。これについてはさらに多くの分析をくり返して遠心沈殿法による値が重量分析値より一般に高いことが確かめられた。

しかし一方において、種々の組成の浴について H₂SO₄ 添加後試料採取までの放置時間によって遠心沈殿法による H₂SO₄

分析値が異なり、むしろ添加直後よりも放置時間をおいたほうが一般に低い値で得られ3ヶ月放置後の値はさらに低くなることが認められたが、一定の値は得られなかった。また K₂SiF₆ を100°C、1 h で加熱溶解したものと、D_k 50A/dm² で電解溶解した 3.7g/l H₂SO₄ を含む浴について遠心沈殿法による H₂SO₄ 分析値を比較するといずれも重量分析値より高いが、加熱溶解浴のほうがさらに 0.7g/l 程度高く現われる。

これらのことから、遠心沈殿法による H₂SO₄ 分析値は溶液の状態によってかなり変動するものとみられ、同一の液についても H₂SO₄ 添加後経時変化をとまなうものと考えられるので、第1表に示す各種組成の浴を調製し、調製後の経時変化による H₂SO₄ 量を重量分析法および遠心沈殿法によって求めた結果、遠心沈殿法による値を第3図に示す。この結果、B、Dはいずれも添加後2 h ぐらまでは H₂SO₄ 量が減少して現われ、E、Fも同一の傾向である。とくにE、Gにはそれ以上の大きな変動が認められた。

K₂SiF₆ 含有浴と含まない浴との大きな差異は、前者が添加後数時間まで大きな変動をすることであり、時間とともに遠心沈殿法による沈殿量が減少し、したがって H₂SO₄ 量は減少して現われる。この変化は実際には H₂SO₄ 量の変化とは認めにくいものであるから、沈殿剤の BaCl₂ 添加後何らかの反応が液中で進行するものと

第1表 実験浴組成と遠心沈殿法による硫酸分析値(g/l)

記号	浴 組 成 (g/l)			H ₂ SO ₄ 添加		BaCO ₃ 添加	
	CrO ₃	K ₂ SiF ₆	H ₂ SO ₄	10min 後	24 h 後	添加前	29 h 後
A	200	—	—				
C	200	—	3.7	4.3	4.3	4.5	2.5
G	—	—	3.7	3.5	4.1	3.8	1.9
B	200	10	—				
D	200	10	3.7	6.0	4.6	5.2	2.5
E	—	10	3.7	5.6	5.3	3.9	1.3
F	—	10	—

第3図 硫酸添加後の遠心沈殿法による硫酸分析値の経時変化

考えられるが、C、D、E、Gを比較すると第1表のように H₂SO₄ 量がいずれも異なり、24 h 後ではGの CrO₃ を含まない H₂SO₄ 液がもっとも低く約 4.1g/l に対して、Cの CrO₃、H₂SO₄ 液は約 4.3g/l、K₂SiF₆ を含むDの液は約 4.6g/l (添加時では 6g/l)、Eの CrO₃ を含まない K₂SiF₆、H₂SO₄ 液では約 5.3g/l を示している。すなわちこれらの H₂SO₄ 量はE、D、C、Gの順に低く現われる。H₂SO₄ の重量分析値は 3.7g/l でGの値はほぼ定量値を示すものと考え、同一量の H₂SO₄ を添加した他の液ではすべてこれより高い値を示し K₂SiF₆ 浴のDでは 1g/l 近い高い値となる。

上記の曲線の内、EとともにG液でも経時変化の途中 H₂SO₄ 量の変動が大きいので、この兩者についてさらに数回追試をくり返して確かめた結果同様に大きい変動が認められた。とくにG液の変動原因は明らかでないが、重量および容量分析によってG液の H₂SO₄ 量の経時変化を調べた結果、これらによつては経時変化は認められないのでこの変動は遠心沈殿法によるためと考えられる。

上記のように、K₂SiF₆ 含有浴の H₂SO₄ 分析値の経時変化がとくに著しいことが認められたので、この浴に対して H₂SO₄ 量一定のまま CrO₃ 200、300、400 g/l、K₂SiF₆ 5、10、15g/l をそれぞれ添加した浴を調製した後、4~5 h まで 1 h ごとに遠心沈殿法による H₂SO₄ 分析値の変化を確かめた。浴組成はつぎのとおりで、

	CrO ₃ 添加量 (g/l)	K ₂ SiF ₆ 添加量 (g/l)	H ₂ SO ₄ 定量値 (g/l)
A	200	10	3.6
B	300	10	3.9
C	400	10	3.6
D	300	5	3.5
E	300	10	3.8
F	300	15	3.6

このそれぞれについて、(1)K₂SiF₆ を加熱溶解したもの、(2)加熱溶解後電解したもの、(3)D_k 50A/dm² で電解溶解したものについて同様の分析を行なった。この結果を通

第4図 F浴の処理方法による硫酸分析値の変化

じて、A, B, C 浴では約 30min 後にはほぼ定常値に達する。D, E, F 浴でもほぼ同様であるが F 浴はとくに変動が大きく定常値に達するのに数時間を要している。E 浴も変動はやや大きく、C 浴もその傾向が認められる。これら変動の大きい浴は、 CrO_3 量の高いもの、 K_2SiF_6 含有量の高いものに相当することを示している。F 浴の例を第4図に示す。また全体として(1)浴よりも電解した(2)(3)浴のほかが低い値で得られ、経時変化も概して小さいことは前記したと同様であった。

3-3 H_2SO_4 分を BaCO_3 で沈殿除去後の H_2SO_4 分析値

つぎに H_2SO_4 分を BaCO_3 で沈殿除去後の H_2SO_4 分析値を同様に検討した。遠心沈殿法による H_2SO_4 分析値の異常値は、とくに BaCO_3 添加後にきわめて高い異常値として定量されることをしばしば認めている。

まず CrO_3 200g/l, K_2SiF_6 をそれぞれ 0, 5, 10, 20, 40g/l を含む浴を調製し、これに H_2SO_4 量を約 5 g/l 添加した液にそれぞれ BaCO_3 を 12g/l まで添加していき、2 g/l 添加ごとに約 10min 後液中の浮游沈殿を除去した液について遠心沈殿法で H_2SO_4 分析値を求めた。 BaCO_3 添加による H_2SO_4 量の変化を重量分析法と遠心沈殿法とで比較すると、 K_2SiF_6 10g/l 添加浴について第5図のようになり、いずれも遠心沈殿法のほうが高い値を示すことが認められたが、 K_2SiF_6 を含まない浴についても同様に高い値

第5図 K_2SiF_6 10g/l 含有浴の BaCO_3 添加後の硫酸分析値

が得られることは 3-2 と同様であった。

そこで 3-2 と同様の C, G, D, E 成分浴を調製し、 BaCO_3 添加後の H_2SO_4 量の経時変化を重量分析および遠心沈殿法によって調べた。すなわち浴調製後 H_2SO_4 量を定量した後、これに BaCO_3 4g/l を添加してよくかきまぜ 10min 後より測定した。4g/l の BaCO_3 添加によって約 2g/l の H_2SO_4 が沈殿除去され、約 1.7g/l H_2SO_4 となる。遠心沈殿法による H_2SO_4 分析値の経時変化を第6図に示す。

図のように K_2SiF_6 添加浴 D では数時間の間 H_2SO_4 量の変動が大きく現われたが、それ以後は大きな変化はない。また D 浴では 2 h までの間沈殿以外に結晶性物質が共沈していることが認められ、これは 3-2 の D 浴曲線の変動期間に相当している。

H_2SO_4 分析値は D, C, G, E の順に低く現われ、これらを並らべると H_2SO_4 分析値は先の 3-2 の順序に対して E を除く他は同じである。G 浴の分析値 1.9g/l がほぼ定量値を与えるものとする D, C はいずれもこれより高い値が得られることは、3-2 と同様である。また G 浴に対して BaCO_3 添加直後は高くしだいに低下することがみられるので、 BaCO_3 が完全に反応を終わるのは 10 h 以上のかかなり長い時間を必要とするもので、これは他についても同様のことがいえる。E 浴がとくに低い値で得られることは 3-2 の場合と異なり相関性が明らかでない。

3-4 浴中の K_2SiF_6 含有量による H_2SO_4 分析値の変化

第6図 BaCO_3 添加後の遠心沈殿法による硫酸分析値の経時変化

第7図 加熱溶解浴の硫酸分析値

第8図 電解溶解浴の硫酸分析値

K_2SiF_6 含有浴の H_2SO_4 量は遠心沈殿法によって概して高い値を示すので、 K_2SiF_6 含有量との関係を明らかにするためにつぎの浴によって確めた。 CrO_3 300 g/l, K_2SiF_6 をそれぞれ 0, 1, 3, 5, 10, 15, 20 g/l とし、これに H_2SO_4 3.7 g/l を添加した。 K_2SiF_6 の溶解は加熱溶解と電解溶解とによった。

(1)加熱溶解浴 K_2SiF_6 を添加後加熱して溶解した液に H_2SO_4 3.1 g/l を添加し、十分かきまぜて10min 後に H_2SO_4 量を遠心沈殿法によって測定した結果と、この浴に $BaCO_3$ 4 g/l を添加し 1 h 放置後の H_2SO_4 量を同様の方法で測定した結果を K_2SiF_6 含有量に対して第7図に示した。この図より K_2SiF_6 約 5 g/l 以上の浴においては、 K_2SiF_6 の増加とともに H_2SO_4 分析値が異常に高い値で得られることが認められた。

(2)電解溶解浴 K_2SiF_6 を加熱溶解した液を D_k 50A/dm² でさらにかきまぜながら、1 h 電解したものについて、(1)と同様に H_2SO_4 3.1 g/l 添加し十分かきまぜて10 min 後に測定した結果とこの浴に $BaCO_3$ 4 g/l を添加し、1 h 放置後の測定結果を第8図に示した。この結果も(1)と同様の傾向を示しているが、(2)の電解溶解浴の場合のほうが(1)よりも K_2SiF_6 含有量による影響が小さく、 H_2SO_4 分析値が低くでることは 3—2 において認められたとおりであった。

以上より(1)(2)いずれも K_2SiF_6 量が 5 g/l 以下においては H_2SO_4 分析値はあまり変わらないが、とくに 10 g/l 以上で異常に高い値が得られることが認められる。なお H_2SO_4 の重量分析値 3.1 g/l に対して、遠心沈殿法による値はいずれもこれより高い値である。

4. 遠心沈殿法による沈殿生成物

以上の実験により、遠心沈殿法ではいずれも実際より高い値で得られ、 K_2SiF_6 含有量の多いほど高く、また H_2SO_4 添加後あるいは $BaCO_3$ 添加後の H_2SO_4 分析値には経時変化が現われ、とくに $BaCO_3$ 添加後の変化ははなはだしいことが認められた。これらのことは沈殿生成物が $BaSO_4$ のみでなく、浴組成あるいは条件によって他の反応による沈殿が混在し、見かけ上 H_2SO_4 が多くでるものと考えられる。検液中に存在する成分は CrO_3 , K_2SiF_6 および H_2SO_4 で、これに $BaCl_2$ を沈殿剤として添加したとき生成する可能性のある Ba 化合物

は、 $BaSO_4$ の他に $BaCrO_4$, $BaSiF_6$ である。 $BaCrO_4$ は難溶性の化合物であるが検液に $BaCl_2$ 沈殿剤とともに HCl を添加して、この沈殿の生成を抑制しているものである。また $BaSiF_6$ は難溶性ではないが溶解度は 0.026 g/l (17°C) で大きくはなく、ある条件では結晶として析出する可能性がある。そこでこれらの化合物が $BaSO_4$ と共沈するものと仮定して、これを確認するためつぎの分析を行なった。

試料として CrO_3 300 g/l, H_2SO_4 2.7 g/l 液にそれぞれ K_2SiF_6 を 0, 5, 10, 15 g/l 溶解させたもの、および CrO_3 200, 300, 400 g/l にそれぞれ K_2SiF_6 10 g/l, H_2SO_4 2.7 g/l を溶解させた 6 種の液を調製した。これらの液中の H_2SO_4 量はいずれも重量分析法によってあらかじめ定量した。

つぎにこれらの液 20 ml に 6 N HCl および 30% $BaCl_2$ 液を、それぞれ 5 ml ずつ添加し遠心沈殿法と同様に沈殿を生成させた後ろ過し洗浄し、この沈殿を濃 HCl 中で加熱し沈殿中に存在する $BaCrO_4$ を溶解させて分離し、ろ液中の Ba^{+2} を H_2SO_4 によって $BaSO_4$ として沈殿ヒョウ量し $BaCrO_4$ の量を求めた。つぎに残査をアンモニア水と Na_2O_2 とによって加熱処理して存在する $BaSiF_6$ を SiO_2 に変えて分離し、ろ液中の Ba^{+2} を同様に $BaSO_4$ として沈殿ヒョウ量し $BaSiF_6$ の量を求めた。これらの操作によって分離した $BaCrO_4$ および $BaSiF_6$ の量は遠心沈殿法による分析値との比較を簡単にするために、上記のように $BaSO_4$ として沈殿ヒョウ量した値から H_2SO_4 量を換算して求めた結果第9図および第10図が得られた。

この結果から遠心沈殿法において、 $BaCl_2$ による沈殿中には $BaCrO_4$ と $BaSiF_6$ の存在が確認され、 $BaCrO_4$ の生成量から換算した H_2SO_4 量はいずれも意外に高いことが認められた。また液中の CrO_3 含有量の増加によって、 $BaSO_4$, $BaSiF_6$ の生成量には大きな変化はないが、 $BaCrO_4$ の量は増加し、また液中の K_2SiF_6 含有量の増加によって $BaSO_4$, $BaCrO_4$ の生成量は変化はないが $BaSiF_6$ の量は増加するので、 $BaSO_4$, $BaCrO_4$, $BaSiF_6$ の総量より換算される H_2SO_4 量は液中の CrO_3 あるいは K_2SiF_6 の増加によって増すことがみられる。これを遠心沈殿法によって直接得られた分析値と比較す

第9図 浴中の CrO_3 量による硫酸分析値の比較

ると、重量分析法による H_2SO_4 量とははるかに異なった値であるが、これらの総量値とは近い値になる。この総量値はここで示した換算法では遠心沈殿法による分析値と完全に一致させることはできないが、上のことから遠心沈殿法によって生成する沈殿は BaSO_4 の他に BaCrO_4 、 BaSiF_6 を共存することを示すものである。これらの生成量の割合はこの実験の結果ではほぼ BaSO_4 : BaCrO_4 : $\text{BaSiF}_6 = 5 : 4 : 1$ 程度となり、 BaSO_4 以外の沈殿生成量が意外に多いことを示している。

著者らは前述の諸実験において、遠心沈殿法による沈殿が常に黄色に着色しており、また CrO_3 濃度の高い液ほど遠心沈殿法による H_2SO_4 分析値の経時変化が大きいことを認めている。また遠心沈殿させた沈殿中には粉状物の他に結晶性物質が共沈していることがしばしば認められており、とくに経時変化の激しい K_2SiF_6 含有浴において、たとえば 3-2 で示した E 浴などでは結晶性物質の混在が肉眼でも明りょうに観察される。 BaCO_3 添加後の浴においても経時変化の激しい 3-3 に示した K_2SiF_6 含有浴 D など 2 h までの間えられた沈殿中には結晶性物質が存在することが認められた。同様のことは K_2SiF_6 10g/l 以上を含む浴においてしばしば認められたことであるが、 BaCO_3 添加後時間の経過とともにその量は少なくなり遂に認められなくなる。

つぎに K_2SiF_6 含有浴について、 H_2SO_4 を除去するために BaCO_3 を添加した浴中の K_2SiF_6 量を分析した結果、いずれも K_2SiF_6 量の減少がみられる。これは BaCO_3 の過剰の添加によって K_2SiF_6 が BaSiF_6 として析出沈降して減少したものと考えられる。

5. 結 論

以上の実験の結果、クロムメッキ液中の H_2SO_4 量を遠心沈殿法で定量する方法はとくに高濃度高ケイフ酸含有浴においては、一般に高い値を示し正確な値をうることはむずかしいことが認められた。検液に HCl 、 BaCl_2

第10図 浴中の K_2SiF_6 量による硫酸分析値の比較

の他に HNO_3 を加えて遠心沈殿させる方法³⁾ によってはさらに異常に高い値が得られ、しかも浴組成に対して何らの関連が認められない。

この沈殿中には BaSO_4 のほかに BaCrO_4 および BaSiF_6 を共沈して高い値を示すことが認められたが、浴中の CrO_3 濃度の高いほどまた K_2SiF_6 含有量の高いほど共沈量を増して見掛け上高い値を示す。またこの沈殿生成量は液組成のみでなく液の状態によっても異なり、建浴後安定な状態に達したと思われる浴では比較的誤差の少ない値を示すが、建浴直後あるいは H_2SO_4 を除去するために BaCO_3 を添加した後の数時間内は、 H_2SO_4 分析値の変動が大きい。これは浴状態の変化が短時間で完了しないことを示すものである。また K_2SiF_6 溶解についても加熱溶解と電解溶解では同一組成の浴でも電解浴のほうが相対的に低い H_2SO_4 量で表われるが、このことは溶解成分が錯化状態として進行するものとも考えられるが、これらについては確認していない。

上記の沈殿生成量は浴成分中の H_2SO_4 量のみならず CrO_3 、 K_2SiF_6 の含有量にも依存することが判明したが、第1図の重量分析法と遠心沈殿法とによる H_2SO_4 分析値の差をそれぞれ求めて、それらの浴の CrO_3 量あるいは K_2SiF_6 量に対してそれぞれ図示しても、この間に明確な相関性は認められなかった。これは遠心沈殿法によっては一般に実際よりも高い H_2SO_4 分析値を示すにかかわらず、その共沈生成量が上記のように浴履歴によっても影響されるためであると考えられ、クロムメッキ液が意外に複雑な溶液構造を示すことを推察させるものである。

終わりに本実験の一部を援助された当所の矢後正幸氏に感謝する。
(1972-4-5 受理)

文 献

- 1) 西本一瑞雄, 青谷薫, 本誌, 22, 340 (1971)
- 2) 峯岸知弘, 高谷松文, 本誌, 21, 2 (1970)
- 3) 岡山本商店よりの書信 (昭和46年2月3日)