クロムメッキ液中の SO_4 の自動制御†

小 西 三 郎*・久保田 保 隆**

Chromium Plating Bath for Self-regulating SO_4

Chromium Plating from Low Concentration CrO_3 Baths (Part 8)

Saburo KONISHI and Yasutake KUBOTA

The self-regulation of sulfate concentration by the addition of Sr^{2+} to a chromium plating bath saturated with SrSO_4 was studied. The following results were obtained: (1) Since SrSO_4 is a strong acid salt, the solubility of SrSO_4 in low pH solution such as a chromium plating bath was not much higher than that in its aqueous solution. (2) The SO_4 concentration could freely be regulated by the addition of SrCO_3 to the chromium plating bath. (3) The decrease in the solubility of SrCO_3 conformed to "common-ion effect" in the chromium plating bath, but not in the aqueous solution. It would be more clear by assuming activity instead of concentration. Namely, the ionic strength was higher and steady in the chromium plating bath and was supposed to be proportional to CrO_3 concentration; but it was changeable in the aqueous solution. (4) For example, the solubility of SrSO_4 (as SO_4) was 1.4 g/l in chromium plating bath containing 50 g/l of CrO_3 at 55°C. When SrCO_3 of 6.0 g/l was added to the bath, the SO_4 concentration became 0.5 g/l, by which the plating bath for self-regulating SO_4 was prepared.

1. ま え が き

SO_4^{2-} は現在のクロムメッキ液においては必要かくべからざる触媒であり、現在使用されている光沢クロムメッキ浴には必ず SO_4^{2-} が添加されている。われわれが研究中の低濃度クロムメッキ液においても例外ではない^{1)~5)}。 SO_4^{2-} 自動制御クロムメッキ浴については特許⁶⁾、⁷⁾、その他にも発表^{8),9)} されているがまとまった報告は皆無である。

したがって SO_4^{2-} の自動制御クロムメッキ浴についてくわしく検討し、この低濃度クロムメッキ浴への応用を試みた。

2. 実 験 方 法

2-1 クロムメッキ液中での硫酸ストロンチウムの溶解度の測定手順

これは前報¹⁰⁾の操作方法とまったく同様であり、ただ

† 低濃度クロム酸溶液からのクロムメッキに関する研究(第8報), 前報(第7報): 金属表面技術, 24, 386(1973)

* 大阪府立工業技術研究所(大阪府東大阪市高井田中1-38)

Industrial Research Institute Osaka Prefecture

** 奥野製薬工業(株)(大阪府大阪市城東区放出町中1-38)
Okuno Chemical Industry Co., Ltd.

使用薬品がフッ化カルシウムは硫酸ストロンチウムに、水酸化カルシウムが炭酸ストロンチウムに、そして塩化カルシウムが塩化ストロンチウムに変わっただけであるのでくわしくは前報¹⁰⁾を参照されたい。

2-2 SO_4^{2-} の定量方法

SO_4^{2-} の定量は分光光電光度計を使用し、発表されているクロムメッキ液中の SO_4^{2-} の比濁分析法¹¹⁾を改良した方法で行なった。この方法は今回の実験のように試料溶液中の SO_4^{2-} 濃度が非常にうすい場合があったり、また同一試料溶液から順次数多くの溶液を採取しなければならない場合には、従来からよく行なわれてきた重量法¹²⁾、容量法¹³⁾やその他の方法¹⁴⁾では試料溶液の採取量は多いので問題である。この点この比濁法では試料溶液の採取量は少ないので都合がよく、また今回の実験のように分析試料数が多い場合には重量法や容量法に比べて非常に有利である。

3. 実験結果および考察

3-1 クロムメッキ液中の硫酸ストロンチウムの溶解度

図1の実線はクロム酸濃度が 50~400 g/l 溶液で浴温を変化した場合の硫酸ストロンチウムの溶解度を示している。これからも明らかなようにクロム酸溶液中の硫酸

図1 クロムメッキ液中(実線)およびこれに6 g/lの SrCO_3 を添加したクロムメッキ液(破線)中での SrSO_4 の溶解度

ストロンチウムの溶解度は浴温の上昇とともに増加する傾向が見られる。またクロム酸濃度が250 g/l前後で最大の溶解度を示し、これよりもクロム酸濃度が高くては低くても減少していることは前報¹⁰⁾のフッ化カルシウムと同様の傾向である。

クロム酸溶液中の硫酸ストロンチウムの溶解度に関するくわしい報告は見当たらないが、Stareckの特許⁷⁾によればクロム酸250 g/lで浴温が44°Cにおける溶解度は SO_4^{2-} として2.1 g/lであり、Gabriel⁹⁾の報告ではクロム酸250 g/lで浴温が55°Cでは SrSO_4 として4.4 g/l(SO_4^{2-} とすれば、2.3 g/lに相当する)であり、同じ条件のわれわれの実験結果よりもやや多い。

またカルシウムを使用したテトラクロメート浴の自動制御浴を開発する目的で、クロム酸溶液中の硫酸カルシウムの溶解度が測定されている⁸⁾が、その結果においても硫酸カルシウムの最大溶解度はクロム酸濃度が250 g/l付近にあり、20°Cにおける硫酸カルシウムの溶解度は約20 g/l(SO_4^{2-} とすれば14 g/l)であり、これよりもクロム酸濃度が高くては低くても低下している。

硫酸ストロンチウムの水溶液中での発表されている溶解度¹⁵⁾は常温で0.0114 g/ H_2O 100 gであるが、これは約0.114 g/lになる。これはクロム酸250 g/l中の溶解度の約1/5であり、硫酸ストロンチウムの場合には前報¹⁰⁾のフッ化カルシウムの場合ほどクロムメッキ液中でもそれほど溶解度が大きく増加していない。これは前報でもくわしく説明したように硫酸ストロンチウムは強酸の塩であるためである。

サージャント浴の標準浴組成は、

CrO_3	250 g/l
H_2SO_4	2.5 g/l

図2 SrCO_3 を添加したクロムメッキ液中の SrSO_4 の溶解度の変化

であるので、クロム酸250 g/lのクロムメッキ液ではこれに多量の硫酸ストロンチウムを添加しても適正浴温(45~55°C)では SO_4^{2-} の濃度は不足していることは図1からも明らかである。しかしクロム酸濃度が250 g/lのクロムメッキ浴においても $\text{SO}_4^{2-}/\text{CrO}_3$ の比が $1/100$ 以下の比較的 SO_4^{2-} 濃度の低い浴では「ツキマワリ」が良好なクロムメッキが得られることはよく知られている。たとえばケイフッ化物¹⁶⁾やフッ化物¹⁷⁾の添加浴がその例であり、このようなクロムメッキ液では過剰の硫酸ストロンチウムの添加のみで、ほぼ適当な SO_4^{2-} 濃度のクロムメッキ液となる。この場合 SO_4^{2-} が不足すれば溶解していない硫酸ストロンチウムより SO_4^{2-} が補給されるけれども過剰の SO_4^{2-} の混入に対してはこれを制御することはできない。このような SO_4^{2-} の制御とより最適の SO_4^{2-} 濃度の保持にはつぎに述べるようなストロンチウム塩の添加による制御が必要である。

3-2 ストロンチウムの添加による SO_4^{2-} の溶解度の低下

図1で破線で示したのは硫酸ストロンチウム飽和のクロムメッキ液に6.0 g/lの炭酸ストロンチウムを添加した場合のメッキ液中に溶解している SO_4^{2-} の濃度を示している。これからも明らかなように、ストロンチウムの添加によって SO_4^{2-} 濃度は相当に減少し、また浴温の影響はストロンチウムの無添加に比べて少なくなっていることは SO_4^{2-} の自動制御浴開発上有利である¹⁰⁾。

図2は各浴温での炭酸ストロンチウムの添加量による

図 3 クロムメッキ液中の SrSO_4 または CaSO_4 (破線) に SrCO_3 または Ca(OH)_2 を加えた場合の SrSO_4 または CaSO_4 の溶解度の変化

クロムメッキ液中の SO_4^{2-} 濃度の変化を示している。この図からいろいろのクロムメッキ液中での最適 SO_4^{2-} 濃度に自動制御するための炭酸ストロンチウムの添加量を読み取ることができる。現在われわれが実験中の低濃度クロムメッキ液の推奨浴組成は^{1)~5)},

CrO_3	50g/l
H_2SO_4	0.5g/l
Na_2SiF_6	0.5g/l

であり、浴温は 50°C 前後で使用するのがよいので、溶解度以上の硫酸ストロンチウムと 5g/l の炭酸ストロンチウムを添加すれば SO_4^{2-} 濃度が 0.5g/l 自動制御浴となる。

堀¹⁸⁾が発表しているマイクロクラッククロムメッキ液は 45°C で使用され、浴組成の一例は、

CrO_3	190g/l
H_2SO_4	1.1g/l
Na_2SiF_6	5.0g/l

であるので、溶解度以上の硫酸ストロンチウムと 4g/l の炭酸ストロンチウムを添加すればよいことがわかる。

45°C におけるこれらの関係を SO_4^{2-} とストロンチウムのモル濃度の対数で表わしたのが図 3 である。これには Stareck⁷⁾ のクロム酸濃度が 250g/l で浴温が 44°C における実験結果と Dominikov⁸⁾ のクロム酸濃度が 200~400g/l 浴でのカルシウムの添加による SO_4^{2-} 濃度の減少も記入した。これらの絶対値は異なっているけれどもほぼ同様の傾向を示していることがわかる。

図 4 は硫酸ストロンチウムの飽和水溶液に塩化ストロンチウムを添加していった場合の硫酸ストロンチウムの溶解度の減少を示している。破線で示したのは発表され

図 4 SrSO_4 飽和水溶液に SrCl_2 を添加した場合の SrSO_4 の溶解度の変化

ている硫酸ストロンチウム溶解度積¹⁵⁾ $[\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 3.81 \times 10^{-7}$ (17.4°C) より計算した硫酸ストロンチウムの溶解度の減少である。この場合ストロンチウムの添加量が少ないときには実験値と計算値は比較的よく一致しているけれどもストロンチウムの添加量が多くなるにしたがいその差は大きくなっている。一般に質量作用の法則は濃度ではなく活量にしたがうものであるが、この場合の計算は活量ではなく濃度を使用したために、このような結果が得られたものと考えられる。したがって活量を用いて検討¹⁹⁾することにした。

硫酸ストロンチウムの溶解度積を S とすれば

$$[\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S \dots\dots\dots(1)$$

である。これを濃度 C と活量係数 f を用いてあらわせば

$$C_{\text{Sr}^{2+}} \cdot f_{\text{Sr}^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}} = S \dots\dots\dots(2)$$

または

$$C_{\text{Sr}^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{S}{f_{\text{Sr}^{2+}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}}} \dots\dots\dots(3)$$

となる。硫酸ストロンチウムのような溶解度の低い飽和水溶液ではイオン強度は小さいので、 $f_{\text{Sr}^{2+}}$ および $f_{\text{SO}_4^{2-}}$ はほとんど 1 に近いが、いまここに共通イオンを持たない電解質を添加すれば電解質のイオン価、性質、濃度および共存するその他のイオンによっても異なるがイオン強度の増加によって活量係数は極少にまで減少したのちふたたび増加する。ところが硫酸ストロンチウムの溶解度積 S は一定であるので活量係数の減少にともない $C_{\text{Sr}^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}}$ は増加しなければならない。これは「塩類効果」ともいわれる²⁰⁾現象である。

いま硫酸ストロンチウムの飽和水溶液に共通イオンを持たない塩化カリウムまたは塩化カルシウム、フッ化カルシウムの飽和水溶液と同じく共通イオンを持たない塩化カリウムまたは塩化バリウムを加えた場合の硫酸ストロンチウム、フッ化カルシウムの溶解度の増加はわれわ

れの実験では表1, 表2に示したようになった。またこれらはつぎのようにして計算することもできる。

たとえば硫酸ストロンチウムの飽和水溶液に塩化カリウムを加えた場合の硫酸ストロンチウムの溶解度の増加はつぎのようになる。

この計算を行なうためにはイオン強度と活量係数の関係が必要である。溶液のイオン強度 I は次式により求めることができる¹⁹⁾。

$$I = \frac{1}{2} \sum z_n^2 C_n \quad \dots\dots\dots(4)$$

イオン強度と活量係数の関係¹⁹⁾は、
 $I < 0.02$ より小さいときには f_n は、

$$-\log f_n = 0.5 z_n^2 \sqrt{I} \quad \dots\dots\dots(5)$$

$0.02 < I < 0.2$ の場合には、

$$-\log f_n = \frac{0.5 z_n^2 \sqrt{I}}{1 + \alpha \cdot 0.33 \cdot 10^8 \sqrt{I}} \quad \dots\dots\dots(6)$$

となるが、 α は cm 単位で測定した問題のイオンの平均半

径であるが、この大きさはほとんど $3 \cdot 10^{-8}$ cm と考えてさしつかえないので、この計算では次式を用いて行なうことにした。

$$-\log f_n = \frac{0.5 z_n^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \dots\dots\dots(7)$$

われわれが測定した25°Cにおける硫酸ストロンチウムの水溶液での溶解度 S_0 は表1に示したように、 6.20×10^{-4} mol/l であったので、この場合のイオン強度は(4)より

$$I = \frac{1}{2} (2^2 \times 6.2 \times 10^{-4} + 2^2 \times 6.2 \times 10^{-4}) = 2.48 \times 10^{-3}$$

したがって(5)より、

$$-\log f_{\text{Sr}^{2+}} = -\log f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.5 \times 2^2 \sqrt{2.48 \times 10^{-3}}$$

ゆえに $f_{\text{Sr}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.795$

したがって硫酸ストロンチウムの飽和水溶液の溶解度積は

$$\begin{aligned} C_{\text{Sr}^{2+}} \cdot f_{\text{Sr}^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}} &= (6.2 \times 10^{-4})^2 (0.795)^2 \\ &= 2.44 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

となる。この硫酸ストロンチウムの活量係数を用い、たとえば 5×10^{-3} mol/l の塩化カリウムを添加した場合の硫酸ストロンチウムの溶解度 S はつぎのようにして求めることができる。

このような溶液でのイオン強度は硫酸ストロンチウムと塩化カリウムのおおののイオン強度の和であるので、

$$I = 2.48 \times 10^{-3} + \frac{1}{2} (5 \times 10^{-3} + 5 \times 10^{-3}) = 7.48 \times 10^{-3}$$

したがって(5)より、

$$-\log f_{\text{Sr}^{2+}} = -\log f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.5 \times 2^2 \sqrt{7.48 \times 10^{-3}}$$

ゆえに $f_{\text{Sr}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.671$

したがって(3)より、

$$\begin{aligned} C_{\text{Sr}^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} &= \frac{2.44 \times 10^{-7}}{(0.671)^2} \\ &= 5.42 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

ゆえに、 $S = \sqrt{5.42 \times 10^{-7}}$

$$= 7.38 \times 10^{-4}$$

したがって、 $S/S_0 = 7.38 \times 10^{-4} / 6.2 \times 10^{-4} = 1.19$

となる。他の場合においてもこれと同様にして計算することができる。これらの計算結果は表1と表2に示したが、実測値と計算値は比較的よく一致しており、上記の理論が正しいことがわかる。すなわち難溶性塩の溶

表1 共通イオンをもたない塩類の添加による SrSO₄ の溶解度の増加

系	添加塩類 mol/l		実 測 値		計 算 値	
			SrSO ₄ (mol/l)	S/S ₀	SrSO ₄ (mol/l)	S/S ₀
SrSO ₄ -KCl	KCl	0	6.20×10^{-4}	1.00	6.20×10^{-4}	1.00
		10^{-3}	6.52×10^{-4}	1.05	6.48×10^{-4}	1.05
		5×10^{-3}	6.90×10^{-4}	1.11	7.38×10^{-4}	1.19
		10^{-2}	7.96×10^{-4}	1.28	8.27×10^{-4}	1.33
		5×10^{-2}	1.03×10^{-3}	1.67	1.17×10^{-3}	1.89
SrSO ₄ -CaCl ₂	CaCl ₂	0	6.21×10^{-4}	1.00	6.21×10^{-4}	1.00
		10^{-3}	7.34×10^{-4}	1.18	7.00×10^{-4}	1.13
		4×10^{-3}	8.80×10^{-4}	1.42	8.66×10^{-4}	1.39
		7×10^{-3}	9.68×10^{-4}	1.56	1.01×10^{-3}	1.63
		10^{-2}	1.16×10^{-3}	1.71	1.14×10^{-3}	1.84

表2 共通イオンをもたない塩類の添加による CaF₂ の溶解度の増加

系	添加塩類 mol/l		実 測 値		計 算 値	
			CaF ₂ (mol/l)	S/S ₀	CaF ₂ (mol/l)	S/S ₀
CaF ₂ -KCl	KCl	0	2.07×10^{-4}	1.00	2.07×10^{-4}	1.00
		10^{-3}	2.14×10^{-4}	1.03	2.15×10^{-4}	1.04
		5×10^{-3}	2.36×10^{-4}	1.12	2.34×10^{-4}	1.13
		10^{-2}	2.40×10^{-4}	1.16	2.46×10^{-4}	1.19
		5×10^{-2}	3.77×10^{-4}	1.82	3.00×10^{-4}	1.45
CaF ₂ -BaCl ₂	BaCl ₂	0	2.05×10^{-4}	1.00	2.05×10^{-4}	1.00
		10^{-3}	2.14×10^{-4}	1.04	2.28×10^{-4}	1.11
		4×10^{-3}	2.17×10^{-4}	1.06	2.50×10^{-4}	1.22
		7×10^{-3}	2.32×10^{-4}	1.13	2.60×10^{-4}	1.27
		10^{-2}	2.70×10^{-4}	1.32	2.82×10^{-4}	1.37

解度にその溶液のイオン強度が高くなれば増加するということになる。この現象は共通イオンによっても成立するので、(共通イオンの添加によってもイオン強度は増加するので) 共通イオンによる硫酸ストロンチウムの溶解度の減少は制限されることになり、図4のような結果となる。このことは前報¹⁰⁾のフッ化カルシウムの場合にもあてはまることは事実であるが、この場合には上記の計算からも明かなように、硫酸ストロンチウムに比べてイオン強度が小さいので、この塩類効果によるフッ化カルシウムの溶解度は少なかっただけである。

クロム酸溶液中のストロンチウムの添加による硫酸ストロンチウムの溶解度の変化については、クロム酸濃度は高いのでイオン強度も高く、この中の硫酸ストロンチウムや添加ストロンチウム塩の濃度はクロム酸濃度に比べれば小さいので溶液全体のイオン強度は大きく変化しないので、活量係数の変化は小さいものと考えられるから、活量はいつも濃度に比例するとして、クロム酸濃度を活量の目安に利用することができる。これは図3からも明かなように、pH があまり変化しないテトラクロメートまでの組成¹⁰⁾ではストロンチウムの添加による硫酸ストロンチウムの溶解度の減少は濃度を用いて質量作用の法則からの計算値とよく一致していることからわかる。

けれどもより高いストロンチウム濃度においては硫酸ストロンチウムの溶解度は上記の計算値よりもより減少している。これは前報¹⁰⁾のフッ化カルシウムの場合においても見られた現象であり、前にも述べたようにクロム酸溶液ではストロンチウムの添加は炭酸ストロンチウムで行なっているので、これらに相当するクロメートが生成し溶液の pH が上昇しているためである。

クロム酸溶液中での難溶性塩の溶解度はその塩の性質と溶液の pH に左右されることは前報¹⁰⁾で述べたが、これだけの説明では不十分であった。しかしこの不十分なところは“塩類効果”によって補足することができる。

クロム酸溶液中への難溶性塩の溶解度は比較的溶解度の高かったケイフッ化ナトリウムを除き、クロム酸濃度が 250 g/l 付近で最大の溶解度を示した。またいろいろのクロム酸濃度の溶液においてもケイフッ化物を除いてはクロム酸濃度が 250 g/l 以下の溶液では、その溶液の pH から計算した溶解度よりも高かった¹⁰⁾。

これらの現象はつぎのように説明することができる。すなわちクロム酸濃度が 250 g/l 以下の溶液では濃度の増加にしたがいイオン強度は高くなるために活量係数は減少するので、その溶液の pH から計算した溶解度よりも高くなったものと考えられる。またクロム酸濃度が 250 g/l 以上での溶解度の低下についてはクロム酸の活量係数はクロム酸濃度が 250 g/l 付近を極少として、ふ

たたび上昇するためであると考えられる。ケイフッ化物の挙動が他の塩類と異なっていた点については、ケイフッ化ナトリウムでは水溶液中での溶解度が高かったこと、 SiF_6^{2-} の錯イオンはさらに複雑に解離するので、クロム酸濃度以外の条件でイオン強度が高くなること、さらにケイフッ化物の活量係数の極少は比較的濃度の低いところにあるのではないかと考えられることなどが複雑に作用していると考えられる。

4. 結 論

クロムメッキ液における SO_4^{2-} の自動制御浴について実験を行ないつぎのような結果を得た。

1) クロムメッキ液中の硫酸ストロンチウムの溶解度はクロム酸濃度と浴温に左右され、クロム酸濃度が 250 g/l で最高の溶解度を示し、また浴温が高くなるほど溶解度はやや増加する。たとえばクロム酸 250g/l で浴温が 45~55°C のクロムメッキ液中での硫酸ストロンチウムの溶解度は SO_4^{2-} として 1.9~2.0g/l である。

2) これに炭酸ストロンチウムを添加すれば硫酸ストロンチウムの溶解度は減少し、任意の SO_4^{2-} 濃度の自動制御浴とすることができる。

3) 硫酸ストロンチウムの飽和水溶液にストロンチウム塩を添加した場合の硫酸ストロンチウムの溶解度の減少は質量作用の法則で濃度を用いて計算した値とは一致しない。これは溶液中のイオン強度が増加し活量係数が低下するためであり、濃度の代わりに活量を用いた計算をしなくてはならなくなる。

4) しかしながらクロムメッキ液ではストロンチウム塩の添加による硫酸ストロンチウムの溶解度の減少は濃度を用いて計算した質量作用の法則を満足する。これはクロムメッキ液中ではクロム酸濃度が高いのでイオン強度が高く、この中の硫酸ストロンチウムや添加ストロンチウムのイオン強度は無視することができるので活量はいつもクロム酸濃度に比例すると考えてよいからである。
(1973—3—19受理)

文 献

- 1) 小西三郎, 只腰光章, 本誌, **23**, 585 (1972)
- 2) 小西三郎, 只腰光章, 本誌, **23**, 596 (1972)
- 3) 小西三郎, 只腰光章, 本誌, **23**, 632 (1972)
- 4) 小西三郎, 只腰光章, 久保田保隆, 本誌, **24**, 132 (1973)
- 5) 小西三郎, 野村義夫, 実務表面技術, 73—2, p. 65 (1972)
- 6) H. S. Lukens, USP 2,042,611 (1936)
- 7) J. E. Stareck, USP 2,640,022 (1953)
- 8) L. Dominikov, Metal Finishing, **61**, 11, 65 (1963)
- 9) J. Gabriel, Galvanotechnik, **56**, 714 (1965)

- 10) 小西三郎, 久保田保隆, 本誌, **24**, 386 (1973)
- 11) P. Morisset, "Chromium Plating", p. 501, Robert Draper Ltd., (1954)
- 12) K. L. Langford, Analysis of Electroplating and Related Solutions, p. 40, Robert Drafer Ltd. (1958) など
- 13) 小西三郎, Metal Finishing, **57**, 2, 59 (1959)
- 14) E. Uhling ら, Metalloberfläche, **20**, 269 (1966)
- 15) たとえば化学便ランなど,
- 16) 林楨一, ケイフッ化ナトリウム添加クロムメッキ浴に関する研究, 学位論文
- 17) A. Logozzo, Metal Finishing Guidebook & Directory, p. 250 (1972)
- 18) 堀竜蔵, 本誌現場パンフレット, 69—9, p. 15 (1969)
- 19) G. Charlot, 曾根与三ら訳, 定性分析化学, I, p. 16, 共立全書 (昭46)
- 20) 大塚好治, 分析化学実験, p. 44, 学芸出版 (昭39)

クロムメッキ液中の SiF_6 の自動制御†

小西三郎*・只腰光章**・久保田保隆**

Chromium Plating Bath for Self-regulating Fluorosilicate

Chromium Plating from Low Concentration CrO_3 Baths (Part 9)

Saburo KONISHI, Mitsuki TADAGOSHI and Yasutaka KUBOTA

The self-regulation of fluorosilicate concentration by the addition of K^+ to a chromium plating bath saturated with K_2SiF_6 was studied. The following results were obtained: (1) Since K_2SiF_6 is a strong acid salt, the solubility of K_2SiF_6 in low pH solution such as a chromium plating bath was not much higher than that in its aqueous solution. (2) The decrease in the solubility of K_2SiF_6 conforming to "common-ion effect" did not agree to the following dissociation. $\text{K}_2\text{SiF}_6 \longrightarrow 2\text{K}^+ + \text{SiF}_6^{2-}$. (3) The reason was explained by the following hydrolysis of K_2SiF_6 : $\text{K}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{K}^+ + \text{SiF}_5(\text{OH})^{2-} + \text{HF}$. The dissociation of a fluorosilicate having higher solubility such as Na_2SiF_6 was as follows: $\text{Na}_2\text{SiF}_6 \longrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SiF}_6^{2-}$. Whereas, the dissociation of a fluorosilicate having lower solubility such as BaSiF_6 was as follows: $\text{BaSiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{SiF}_4(\text{OH})_2^{2-} + 2\text{HF}$. The results of experiments well agreed with the basis of these dissociations. (4) For example, the solubility of K_2SiF_6 was 10 g/l in chromium plating bath containing 250 g/l of CrO_3 at 55°C. Therefore, the plating bath for self-regulating SiF_6 was prepared by the addition of a small amount of K_2CO_3 to the bath. The solubility of K_2SiF_6 was 7 g/l in low concentration chromium plating bath containing 50 g/l of CrO_3 at 55°C. Since the optimum concentration of K_2SiF_6 in this bath is 0.6 g/l, 27.5 g/l of K_2CO_3 shall be added to get the self-regulating bath. However, this composition was not adequate for the chromium plating bath owing to the increase of pH value.

† 低濃度クロム酸溶液からのクロムメッキに関する研究 (第9報), 前報(第8報): 金属表面技術, **24**, 449 (1973)

* 大阪府立工業技術研究所 (大阪府東大阪市高井田中1—38)

Industrial Research Institute Osaka Prefecture

** 奥野製薬工業(株) (大阪府大阪市城東区放出町中1—38) Okuno Chemical Industry Co., Ltd.

1. ま え が き

SiF_6^{2-} の自動制御クロムメッキ浴としてはSRHS浴¹⁾が有名である。これはよく知られているように、高濃度クロムメッキ液に硫酸ストロンチウムとケイフッ化カリウムを溶解度以上加え、さらに一定量のストロンチウム塩とカリウム塩を添加することによって SO_4^{2-} と SiF_6^{2-} 濃度のある適量に自動制御したクロムメッキ浴である。