各種クロム浴の錯体の電荷分布と光沢クロムめっきの関係

江口 晴一郎*, 横井 昌幸*, 山崎 清*

Relation between Distribution of Charges of Complexes in Various Chromium Baths and Bright Chromium Plating

Seiichiro EGUCHI*, Masayuki YOKOI*, Kiyoshi YAMASAKI*

Distribution of chromium complexes in various chromium baths (pH 2~4) was examined by zone electrophoresis in the viewpoint of their charges and studied in relation to bright chromium plating. To obtain bright chromium deposits, charge number q (per one chromium atom) of cationic chromium (III) complexes is affected by the presence of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and $[\text{Cr}(\text{III})\text{ complex}]^{1-}$. In the presence of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $0 < q \leq 1$ is necessary. In the presence of both $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and $[\text{Cr}(\text{III})\text{ complex}]^{1-}$, q is allowed to cover a wide range, whereas in the absence of both anions, $0 < q < 1$ is necessary. The charge number q generally decreases as the increase of pH and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ concentration of the bath. The reason why chromium deposition can occur in both $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}-\text{NH}_4^+$ and $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}-\text{NH}_4^+$ baths is deduced to the formation of cationic polynuclear ammine complex with a low charge number in the cathode film.

1. 緒 言

ゾーン電気泳動法は溶液中の錯体を分離検出する方法として知られ、これにより各錯体成分の電荷数、量的分布等を知ることができ、すでにクロム錯イオンの分析についてクロムなめし皮の研究を含む多くの報告がなされている^{1)~4)}。また、クロム酸浴中のクロム錯体イオンについても報告は多く^{5)~8)}、3価クロムの錯イオンがカソード皮膜の均一な生長にとって何らかの役割をなしていることが推察されている⁹⁾。

各種クロム浴においては浴組成 pH 等の違いで電着状態が異なるが^{9), 10)}、ここではそれらの浴で光沢クロムめっきを得るための浴組成と浴中の各クロム錯体の電荷数またはそれらの量的分布との関連性について検討した。

2. 実験方法

2-1 分析方法

溶液の成分分析は構造既知の標準試料を基にしてゾーン電気泳動法による泳動分布状態を比較して行なった。その場合の定量はすべての泳動スポット中のクロムを6価にそろえデンストメータを用いて行なった。

2-1-1 ゾーン電気泳動法

支持電解質(0.0175NHCl, 6.15g/l KCl; pH1.6)中に浸したろ紙(東洋ろ紙 No. 51. 3×45cm)の中央に目的

の溶液(試料)をマイクロシリンダーにより2μl 添付し、この両端に200V(20~40mA)の電圧をかけ2~2.5時間泳動させた。いったん乾燥したのち→5%NaOH 溶液噴霧(かるく乾燥)→3%H₂O₂ 溶液噴霧→再び乾燥したのちデンストメータ(島津製作所製)によりクロムを定量した。ただし溶液中に $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ の存在が予想される場合は10%NaOH 溶液を噴霧した。

2-1-2 定量性の評価

デンストメトリによるクロムの定量性の評価は試料 CrO_3 20.0g/l, と CrO_3 10.4g/l の溶液をそれぞれ1μl, 2μl, 3μl, 4μl, 5μl および1μl, 2μl, 3μl ろ紙に添付し、これのデンストメータ(測定波長550nm)による測定値と添付量との比較から判断した。その結果、6価クロムの測定値と添付量の間にはよい直線関係を認めた。

2-2 標準クロム錯体の調整

電気泳動に用いる標準試料 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 等は全て市販の試薬特級を用いた。市販されていない $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ および $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は文献¹¹⁾にしたがって調製した。

3. 実験結果および考察

3-1 標準試料

3-1-1 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の場合

これらの化合物を泳動させたところ、泳動距離がそれぞれ6~8cm, 5~6cm(CrO_3 と $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ は同じ), 2~2.5cmのところにスポットが得られた。成分クロム錯イオンは $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$ であるから、これらの泳動距離を $[\text{Cr}\text{錯体}]^{3-}$, $[\text{Cr}\text{錯体}]^{2-}$,

* 大阪府立工業技術研究所(〒550 大阪市西区江ノ子島2-1-53)

Osaka Prefectural Industrial Research Institute
(1-53, Enokojima-2chome, Nishi-ku, Osaka-shi, 550)

$[\text{Cr 錯体}]^-$ の基準とした。

3-1-2 $\text{K}[\text{Cr}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 混合溶液中のクロム錯体の分布

クロムモウパンの水溶液にシュウ酸カリウムをいろいろな割合で添加した溶液中のクロム錯体の分布を調べた。その場合、各溶液は約 100°C で 2h 熟成したのち放置冷却した。その後、各溶液は $0.1\text{M}(\text{as Cr})$, $\text{pH} \approx 6$ にした。図1はそれらの溶液のデントグラム例である。

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ の割合(モル比)が増加するに従いクロム錯体は-の電荷を帯びる率が高くなる。その割合が零(0)および1の場合は、+電荷を帯びた錯体が何種類も

存在することを示すプロフィールが得られた。図1のクロム錯体は、前項の標準試料の泳動距離との比較からA錯体は $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 、B錯体は $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ 、D錯体は $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ と推定される。また、C錯体は $[\text{Cr 錯体}]^+$ で $[\text{Cr}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 、 $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 等と推定されるが、1つないし3つのアニオンを中だち(架橋配位子)とした多核錯体、例えば $[\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_x(\text{SO}_4)_y\text{OH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^+$ ($x+y=2$ である可能性も考えられる)も推定される^{4),7)}。

3-2 めっき浴

各めっき液の泳動にあたっての添付は、建浴時に温度 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ で 10~30 分間保ったのち、ハルセル試験 (10A , 1min , 60°C) を行い、その後クロム濃度が 0.1M , 0.25M , 0.5M になるように稀釈し、 $2\mu\text{l}$ 採取して行なった。

3-2-1 6価クロムを含む場合

a) $\text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浴

これの建浴は $\text{CrO}_3 200\text{g/l}$ に $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を添加・反応(Total Cr 一定)させて行い、シュウ酸添加量したがって Cr^{6+} 濃度減少⁹⁾による錯体成分の分布の相違、また錯体成分の pH ならびに $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 濃度の変化による違いについて検討した。

シュウ酸添加量の影響; この場合のデントグラムの一例を図2に示した。添加量の増加と共に $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ および $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ が徐々に減少し、 $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ (B錯体) および $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ (C錯体) は増加した。添加量が 750g/l 以上になると図3に示すように $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ および $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ は消失し、新たに $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (A錯体) が生成される。

pHの影響; この場合の結果を図4に示す。図4から $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ は pH の増加に従って減少する。また、+電荷を帯びた錯体は pH 増加でデントグラムがブロードになり泳動距離も短くなった。これらの原因は pH 増加、特に pH3 以上になるとクロム錯体が多核化^{4),5),7)} (オール化あるいはオキソ化) することを示しているもの

Fig. 1 Densitograms of chromium alum-oxalic acid system.

Fig. 2 Densitograms of the chromic acid-oxalic acid systems (pH 2.0).

と思われる。しかし錯体B $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ およびE $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ はほとんどpHの影響を受けなかった。

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 濃度の影響；めっき浴 (Total Cr 100g/l, Cr^{6+} 38g/l) に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 濃度を変えて添加した溶液 (pH 1.8~2.2) について錯体の分布状態を検討した。その結果 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の割合が $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の増加と共に図5に示すように減少する。他の錯体の泳動プロフィールは $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 100g/l まではあまり影響を受けないが、200g/l 以上になると $[\text{Cr} \text{ 錯体}]^+$ および $[\text{Cr} \text{ 錯体}]^-$ の分布が不明瞭になり、特に電荷数+1のものは泳動距離が短くなる。したがって、+電荷については $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 100g/l 以下の場合より小さい電荷の錯体の存在が考えられる。これは、 SO_4^{2-} を中だちとした多核化によるものと考えられる。

b) CrO_3 - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 浴

CrO_3 - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 浴においては、多量の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を添加することによって光沢クロムめっきが得られる¹⁰⁾。

このことを錯体の分布状態から検討した。溶液の組成は (Cr^{6+} 50g/l, Cr^{3+} 50g/l) で、pH 2.5, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 無添加、250g/l および300g/l について行なった場合；無添加の浴では $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ (電荷数の低い方向にブロードになる) および $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ が存在する。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の増加で $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ は消失し、また $[\text{Cr} \text{ 錯体}]^+$ は無添加のものよりさらに泳動距離が短くなる特徴 (図6の実験記号A, A'参照) を示した。このような低電荷数化は前述したように SO_4^{2-} を中だちにして多核錯体化して行くためと考えられる。

c) CrO_3 浴

CrO_3 浴 (pH 2~4) における電着状態は、その浴における SO_4^{2-} 含有の有無にほとんど関係なく、 NH_4^+ 含有浴と $\text{Na}^+(\text{K}^+)$ 含有浴によって著しく異なる¹⁰⁾。前者の浴ではクロメート皮膜の下に光沢クロムが電着するが後者ではクロムは電着しない。これらの溶液における泳動プロフィールは共に $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ によるものである。このため、この原因を皮膜の性質の相異にあると考えた。そこでX線電子分光法(ESCA)¹²⁾を用いてこの違いを検討した。

皮膜生成の液組成が CrO_3 200g/l と CrO_3 200g/l・ H_2SO_4 2.5g/l の2者の溶液について、pHを2~3に調整するに NH_3 水、 NaOH , KOH を用いた場合の6種類の

Fig. 3 Distribution of chromium complex ions.

Fig. 4 Influence of pH on densitograms.

Fig. 5 Influence of concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ on mole fraction of complex ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

浴について行なった。条件は素地（銅板：8×15×0.3 mm）に光沢 Ni めっきしたものを用い、各クロム浴の電解は60°C、40A/dm²、2min で行なった。その後試料を十分水洗し ESCA によって皮膜中の N, Na および K の存在をそれらの元素の I S 電子準位について行なった。測定には Al K_α を用い、エネルギー照合は炭素化合物 (CIs) の結合エネルギーを285.0eV 一定¹²⁾に補正して行なった。

1: tone of color is light, el: extremely light

Fig. 6 Electromigration of chromium complex ions in various chromium plating baths.

Baths; A: CrO₃ 100g/l, Cr₂(SO₄)₃ 0.5 M, pH 2.5. A': A + (NH₄)₂SO₄ 300g/l. a: CrO₃ 200g/l, H₂C₂O₄ · 2H₂O 750g/l, pH 2.5. a': a + (NH₄)₂SO₄ 300g/l, pH 2.5. b: K₃ [Cr (C₂O₄)₃] · 3H₂O, pH 4.2. b': b + (NH₄)₂SO₄ 75g/l, pH 4.2. c: K [Cr (C₂O₄)₂ (H₂O)₂] · 3H₂O (0.5 M as Cr), pH 2.8. c': c + (NH₄)₂SO₄ 75g/l, pH 2.8. d: Cr₂(SO₄)₃ · 18H₂O (0.5 M as Cr), pH 0. d': d + (NH₄)₂SO₄ 50g/l, pH 0. d'': d + (NH₄)₂SO₄ 260g/l, pH 0. e: Cr₂(SO₄)₃ · 18H₂O (0.5 M as Cr), pH 2.4. e': e + (NH₄)₂SO₄ 100g/l, pH 2.4. e'': e + (NH₄)₂SO₄ 260g/l, pH 2.4. f: e + H₂C₂O₄ · 2H₂O 60g/l, pH 2.4. f': f + (NH₄)₂SO₄ 100g/l, pH 2.4. f'': f + (NH₄)₂SO₄ 260g/l, pH 2.4. g: e + H₂C₂O₄ · 2H₂O 120g/l, pH 2.2. g': g + (NH₄)₂SO₄ 260g/l, pH 2.2. h: Alecra 3* (Solution; CrCl₃ · 6H₂O 0.4 M, HCOONH₄ 0.8 M, CH₃ (OH) COONa 0.2 M, NH₄Cl 2 M, H₃BO₃ 0.5 M, NH₄Br 0.1 M), pH 2.7.

* literature^{15),16)}

その結果、NH₄⁺ 浴において生成された試料では浴組成の SO₄²⁻ 有無に関係なく N 化合物のスペクトルが結合エネルギーの 400.1eV (半値幅 1.9eV) に検出された¹²⁾。この値は N 化合物が NH₄⁺ または NH₃ として皮膜中に存在するのではなく NH₃ として Cr(111) に配位していることが考えられる。他方、Na⁺ 浴では Na⁺, K⁺ 浴では K⁺ はそれぞれ検出されなかった。また Na⁺(K⁺) 浴で生成された皮膜厚さ（肉眼で Ni 表面が着色した程度）は ESCA による測定で素地 Ni が観察されることから 20~30Å であろう。その場合 Metallic Ni と Ionic Ni の割合（カウント数）は 1 : 1 であり、NH₄⁺ 浴では素地（Ni および Cr）は検出されない。さらに皮膜中の Cr⁶⁺ と Cr³⁺ の存在状態を示す化合物の割合は Na⁺(K⁺) 浴で約 3.8 : 10, NH₄⁺ 浴で約 7.5 : 10 であった。

CrO₃ 溶液から生成されるカソード皮膜の内側にはクロムのヒドロキソアノ錯体、それがオキシ化した化合物等が形成されていると考えている¹³⁾。他方、[Cr(H₂O)₆]³⁺ の H₂O のかわりに NH₃ が配位した Cr(111) のアンミン錯体 ([Cr(NH₃)₆]³⁺, [Cr(H₂O)₄(NH₃)₂]³⁺ 等) があり¹⁴⁾、またこれらの化合物にもヒドロキソ化やオキシ化したアンミン多核錯体が知られている¹¹⁾。

本実験結果だけで N 化合物を含んだ錯体の構造を明らかにすることはできないが、NH₃ の配位を示す結合エネルギー値、既知のアンミン錯体の存在、皮膜が水洗で溶出や落下しないことなどから従来のクロメート皮膜中の錯体の存在状態と同様にヒドロキソ化やオキシ化して重合度の高いアンミン多核錯体を形成しているものと推察される。

3-2-2 3価クロム浴

Cr³⁺ 浴における光沢クロム生成は、pH 2~3 で (NH₄)₂SO₄ および H₂C₂O₄ · 2H₂O の濃度の影響を受ける¹⁰⁾。したがって、ここではそれらの有無により錯体の分布がどのように変化するか注目して検討した。その結果の例をスポットの移動距離として表わすと図 6 のようになる。図 6 における各種錯体とそれらの浴でのハルセル試験における電着状態との関連性を考えた場合、一電荷の錯体が存在しない条件で、+ 電荷数の高いものを含んだ溶液からの電着は一般に緑色、黒色、灰色等の強い有色性を示す状態になり、+ 電荷数が低くなるにつれ有色性が薄れ部分的に光沢クロムめっきとなり、さらに電荷数が零(0) 近傍になると光沢めっきとなることが理解できる。+ 電荷数が低くなるには pH 増加や (NH₄)₂SO₄ および H₂C₂O₄ · 2H₂O の添加量が関係していることが図 6 からわかる。特に Cr₂(SO₄)₃ - (NH₄)₂SO₄ - H₂C₂O₄ 浴におけるハルセル試験から、光沢クロムめっきは、(NH₃)₂SO₄ を大量に添加する場合は H₂C₂O₄ · 2H₂O を少なく、前者が少量の時は後者を多くして得られる¹⁰⁾。この現象はそれらの溶液におけるクロム錯体の低電荷数化に一致

している。この低電荷数化は SO_4^{2-} および $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ の中だちによる多核錯体化^{44, 47)} によるものと考えられる。

$[\text{Cr 錯体}]^-$ と $[\text{Cr 錯体}]^+$ を同量含んだ溶液での電着は、はく離しやすい黒色皮膜となる。他方、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 添加では $[\text{Cr 錯体}]^-$ と電荷数が零近傍の錯体となり、電着は光沢めっきとなる。

一電荷を有するもので、 $[\text{Cr 錯体}]^-$ を主体とした溶液では $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の有無にあまり関係なく光沢めっきとなり、電荷分布も両者で似ている。 $[\text{Cr 錯体}]^{3+}(\text{K}_3[\text{Cr} \cdot (\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ を主体とした溶液においては錯体の分布状態は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の添加の有無に関係ないが電着状態はそれの無添加浴で薄黄色皮膜がうすくほぼ均一に生成し、添加浴では光沢クロムめっきとなる。このため、皮膜の状態の違いを ESCA を用いて検討した。実験試料の作成は前項(3-2-1のc))と同様である。その結果、無添加浴で生成された皮膜は、クロムの酸化物からなり K は含まれていなかった。添加浴ではクロムの酸化物(結合エネルギー 577.5 eV)の他に Metallic Cr(結合エネルギー 574.2 eV)が検出され、さらに N 化合物が検出された。それは NH_3 の配位に相当する結合エネルギー(400.1 eV, 半値幅 1.8 eV)のスペクトルであった。したがって前項(3-2-1のc))と同様にクロム電着が生じる理由はクロム(111)アンミン錯体が生成し、その錯体が溶液の場合と同じようにプロトシス反応によりオキシ化して低電荷数化することでクロムに還元されやすくなるものと推察した。

4. 結 言

各種クロムめっき浴(pH 2~4)におけるクロム錯体成分の電荷数と量的分布を pH や硫酸アンモニウムおよびシュウ酸の濃度を变化させて調べ、光沢クロム電着との関係について検討した。

1) 溶液の pH および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 濃度の増加は一電荷の錯体に対してはほとんど影響を及ぼさないが、十電荷の錯体に対しては元の値より低電荷数化に作用し、特に後者の増加と共に $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ は減少する。

2) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 錯体と十電荷の Cr(111)錯体が存在する浴からの光沢クロムめっきの生成条件は、 $[\text{Cr 錯体}]^{3+}$ の消失と $[\text{Cr 錯体}]^{q+}$ の電荷数を $0 < q \leq 1$ にする必要がある。

3) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 錯体、一電荷および十電荷の Cr(111)錯体を含む浴で光沢クロムを得るための各錯体の量に関する条件は、 $[\text{Cr 錯体}]^+ > [\text{Cr 錯体}]^- > [\text{Cr 錯体}]^{3+} \geq 0$, $[\text{Cr 錯体}]^+ \geq [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] > 0$ である。

4) Cr^{3+} 浴で十電荷の錯体しか存在しない溶液からの光沢クロムめっきの生成条件は、 $[\text{Cr 錯体}]^{3+}$ の消失と

$[\text{Cr 錯体}]^{q+}$ の電荷数 $0 < q < 1$ である。

5) 一電荷数の高い錯体とアンモニウム塩から成る $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}-\text{NH}_4^+$ 浴と $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}-\text{NH}_4^+$ 浴において共にクロム電着が生じる理由は、皮膜中に十電荷数の低いアンミン多核錯体が生成されることにありと推察した。

(1981—7—24 受理)

文 献

- 1) 川村亮, 岡村浩, 金子尚徳; 電気クロマトグラフによるクロム錯イオンの電荷分布分析, 分析化学, **4**, 158 (1955)
- 2) 川村亮, 岡村浩; 電気クロマトグラフによるクロム錯イオンの電荷分布分析, *ibid.*, **4**, 163, 166 (1955)
- 3) 井上吉之, 川村亮, 和田敬三, 岡村浩; クロム錯イオンのイオン交換樹脂による分析, *ibid.*, **4**, 277, 281 (1955)
- 4) 川村亮; クロムなめしと鞣液の挙動, 電気化学, **32**, 574 (1964)
- 5) M. Ardon, R. A. Plane; The Formation of a Dinuclear Cr(111) Species by Oxidation of Chromous Solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3197 (1959)
- 6) J. Levitan; Formation of Polynuclear Species during the Electroreduction of Chromic Acid, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 286 (1964)
- 7) 久松敬弘, 高村由美子; 亜鉛のクロメート処理皮膜生成についての実験的検討, 本誌, **18**, 394 (1967)
- 8) 永山政一, 泉谷雅清; 錯塩化学的にみたクロムメッキ反応の機構, *ibid.*, **21**, 505 (1970)
- 9) 江口晴一郎, 吉田徹; シュウ酸浴から光沢クロムめっきを得るための組成および条件, 本誌投稿中
- 10) 栗本久宏; クロム酸-シュウ酸浴における光沢クロムめっきの生成条件ならびに浴の性質の研究, 卒業論文 (1979), 近畿大学理工学部
- 11) 日本化学会編, 実験化学講座(11), 錯塩化学, p. 62, p. 72, (1956, 丸善株式会社)
- 12) 江口晴一郎, 浜口隆信, その他; ESCA によるアルミニウムの陽極酸化皮膜の研究, 本誌, **25**, 428, 437 (1974)
- 13) 岡田秀弥; クロム電着機構に関する研究, 北大学位論文 (1962)
- 14) 山崎一雄; 無機溶液化学, p. 206, (1968, 南江堂)
- 15) アルブライト・エンド・ウィルソン・リミテッド; 特開昭50—92237 (1965)
- 16) 加藤進, 後藤修一, 小西三郎; 三価クロム浴からのクロムめっき, 本誌, **28**, 121 (1977)