珪弗化水素酸及び硫酸を触媒としたクロム メッキ浴の分析

山 崎 宗 彌*・木 村 政 雄*

On the analysis of chromium plating solution containing fluosilicic acid and sulphuric acid as catalysts.

Soya YAMAZAKI and Masao KIMURA

Chromium plating baths that can rapidly deposit relatively thick coatings under commercial conditions are of particular interest at present. Fluosilicates have been known for many years to be effective catalysts in chromium plating solutions, and the solutions containing them have great advantages over the conventional baths containing sulphuric acid. But, heretofore, the practical method of analysis of chromium plating solution containing fluosilicic acid and sulphuric acid has been so far unknown. This report will show our method of analysis of the solution.

I 緒 言

珪弗化水素酸および硫酸を触媒とするクロムメッキ浴は、その性能が優秀であるが、分析方法（珪弗化水素酸の）が知られていなかった。少なくとも吾々の調査では不明であつた。又珪弗化水素酸の性質が可成活発であるため、陽極およびメッキ槽が侵されること、および珪弗化水素酸の分解生成物が、被メッキ物に害を与えるらしいことなどの事情から、その使用および管理に不安があつたが、合成樹脂内張りのメッキ槽、銀—鉛合金又は錫—鉛合金陽極の使用および浴の濾過などによつて分析以外の点では可成充分の解決ができていた。それでこの浴を使用する場合、浴の分析方法を確立することが当面の問題となつてくる。筆者等はこの分析について種々実験を行つたが、最近工業分析としてはほ使用に耐えると思われる方法を見出したので本文に報告する。

II クロムメッキ浴の分析

1. クロム酸の定量

従来硫酸を触媒としたクロムメッキ浴中のクロム酸の定量法としては、過マンガン酸塩およびチオ硫酸塩による滴定の2方法があつたが、珪弗化水素酸を含む浴中のクロム酸の定量法としては、チオ硫酸塩による滴定法は用いられない。その理由はクロム酸を還元するために加えられた沃化カリウムの一部が、珪弗化水素酸と反応して沃素を遊離し、チオ硫酸塩をそれだけ余計消費するからである。

過マンガン酸塩滴定法は使用できるが、比色分析の方が迅速且つ正確に定量できることおよび消耗薬品が不要であること等の利点があるので比色定量の方がすぐれている。こゝでは比色定量についてのべる。使用した比色計は日立製作所製光電比色計で分析方法は次の通りである。

- (1) 試料 10c.c. をピペットで正確に採り、500c.c. のメスフラスコに入れ刻線まで水を加えて振盪する。
- (2) この液をピペットで正確に 10c.c. 採り、100c.c. のメスフラスコに入れ刻線まで水を加えて振盪する。
- (3) この液を 10mm の吸収セルに入れフィルター B (主波長 460m μ) を使用し、吸光度 $-\log T$ を測定し検量曲線よりメッキ浴中のクロム酸含有量 g/l を求める。

第 1 圖は検量曲線を示す。

第 1 圖

* 三共電器株式会社

この比色分析は発色剤を必要とせず、また3個のクロムの影響は無視できるので、操作が簡単で分析結果が正確のことがすぐれている。

2. 珪弗化水素酸の定量

定量法としては珪弗化カリウムとして沈澱分離することが最も確実であると思う。本文ではこの方法を採用している。先づ珪弗化カリウムの性質中分離に必要な事項を若干述べてみると次の通りである。

- (1) 中性又は酸性の珪弗化水素酸水溶液から、塩化カリウムまたは硝酸カリウムによつて珪弗化カリウムとして沈澱する。この珪弗化カリウムは塩化カリウムまたは硝酸カリウムの過剰および50%アルコール水溶液中では殆んど不溶である。液が低温であるほど珪弗化カリウムの溶解度は小さくなる。
- (2) 珪弗化カリウムは可成強酸性の酸の中でも分解することがない。
- (3) 珪弗化カリウムの1分子は4分子の苛性ソーダと反応して含水珪酸を生成させる。この反応は高温に於て迅速に行われる。

Scot⁽²⁾によれば硫酸、珪弗化水素酸および弗化水素酸の混合液中の珪弗化水素酸の定量方法として次のような方法が述べられている。即ち上記混酸に室温にて硝酸カリウムを加えて苛性ソーダで滴定する。珪弗化カリウムが沈澱する。

更に液を80°Cに加熱して再び苛性ソーダで滴定する。珪弗化カリウムは分解して弗化ソーダ、弗化カリウム、含水珪酸を生成する。

上記3式を合せて

以上の結果から、次の分析操作によつて定量できるであろうと想定して実験を行つた結果、ほぼ満足すべき結果を得た。分析操作は次の通りである。

- (1) 試料30c.c.を容量50c.c.の沈澱管に採り、遠心分離機にて試料中の浮遊物を沈澱させる。
- (2) 沈澱管より上澄液10c.c.をピペットにて採り、300c.c.のビーカーに入れ20c.c.の飽和塩化カリウム水溶液を加える。
- (3) これに30c.c.のアルコールおよび10c.c.の塩酸の混液を加え、60°C~70°Cの温度でクロム酸を還元する。
- (4) 液を10°C以下に冷却して濾過する。
- (5) 沈澱は10°C以下の飽和塩化カリウム水溶液で洗滌する。洗液と濾液は合せて保存する。(硫酸の定量に

使用する)

- (6) 沈澱を濾紙と共に300c.c.のビーカーに移し、100c.c.の蒸留水を加え、80°Cに加熱して濾紙を碎く。
- (7) 直ちに $\frac{1}{10}$ N苛性ソーダにてフェノールフタレンを指示薬として滴定し、液が淡紅色になる点を終点とする。 $\frac{1}{10}$ N-NaOH 1c.c.は H_2SiF_6 0.0036gに相当するゆえ H_2SiF_6 の $g/l = 0.36 \times \left(\frac{1}{10} \text{N-NaOHの滴定量c.c.} \right) \times f$ 但し f は苛性ソーダの力価である。

以上の操作から明らかなように、浴中の遊離弗化水素酸は定量には無関係である。この分析操作を各項毎に説明すると

- (1) メッキ槽から採取した試料中に存在する若干の不溶解物や、塵埃を迅速に除去する目的で遠心分離機を使用した。
- (2) 珪弗化カリウムの沈澱は膠状で浴が新しい場合には肉眼で観察できるが、古くなつた液は黒味を帯びているため沈澱の生成は肉眼で認め難い。
- (3) クロム酸を還元する場合、珪弗化カリウムが分解されないこと、アルコールの添加によつて珪弗化カリウムが⁽³⁾確実に沈澱すること、この方法で還元を行うと後の操作が比較的楽になることなどの利点がある。クロム酸を還元しないで濾過を行うと、クロム酸によつて濾紙が侵されることを防ぐため液を薄めるか、あるいは石綿またはガラス繊維を用いて濾過しなければならぬ。また試料中の珪弗化水素酸が微量のため、塩化カリウムの過剰のみでは沈澱の生成が完全でないのでアルコールを添加する必要がある。この場合一部の塩化カリウムは珪弗化カリウムと共に沈澱するが後の操作に影響しない。尚この操作で注意しなければならないことは、液温を70°C以上に上げないことである。珪弗化カリウムは高温で若干分解すると思われるからである。

- (4) 液はできる限り低温にする必要がある。少なくとも10°C以下にしなければならない。
- (5) 沈澱の洗滌には珪弗化カリウムの溶解を防ぐため飽和塩化カリウム溶液を用いる。
- (6) 苛性ソーダによる滴定は低温では終点が不鮮明であるため高温で行う。

この操作による珪弗化水素酸の定量は珪弗化水素酸が微量であること、沈澱が膠状であることのため沈澱分離の際、操作を慎重に行わないと大きな誤差がでることを附記したい。

3. 硫酸の定量

この分析は一般に行われている硫酸バリウムとして沈澱させる重量分析法をそのまま利用できるので省略する。

III 実 験

珪弗化水素酸の定量実験についてのみ述べる。

1. 滴定用 $1/10$ N NaOH の調製

炭酸ソーダを完全に除いた苛性ソーダ水溶液を作り、特級酢酸を用いて3回標定を行い平均値 0.106 N を得た。

2. 使用せる珪弗化水素酸（市販品）の比重測定

秤量ビンに珪弗化水素酸 10c.c. を採り、重量を測定し比重を計算した。2回の平均値 1.25 を得た。

3. 珪弗化水素酸の含有量の測定

Scot の方法によつて定量する場合には一分子の珪弗化水素酸は6分子の苛性ソーダと反応する。（IIの2の反応式参照）分析操作は次の通りである。

原液 10c.c. を 1000c.c. のメスフラスコに採り、蒸留水を刻線まで加えてよく振盪する。その 10c.c. を 300c.c. のビーカーに採り、塩化カリウムの飽和溶液 20c.c. を加え 10°C 以下に冷却する。（ 0°C にする方が安全である）指示薬としてフェノールフタレンを加え $1/10$ N 苛性ソーダで滴定する。液が淡紅色に変化し、15秒間この色が持続する点をもつて終点とする。直ちに液を 80°C に加熱し、再び $1/10$ N 苛性ソーダで滴定を行い液が淡紅色に変わった点を終点とする。

分析結果 H_2SiF_6 0.0024g は $\frac{1}{10}$ N-NaOH 1c.c. に相当するから（ H_2SiF_6 が 6NaOH と反応するものとして計算した場合） H_2SiF_6 の g 数 $= (80^\circ\text{C}$ に於ける NaOH の滴定量 $\text{c.c.}) \times \frac{3}{2} \times 0.0024 \times f$
但し $f = 1.06$

H_2SiF_6 以外の酸（この場合は HF のみと考えた）に使用された NaOH の量 $= (\text{常温に於ける NaOH の滴定量 c.c.}) - (80^\circ\text{C}$ に於ける NaOH の滴定量 $\text{c.c.} \times \frac{1}{2})$
HF 0.0020g は $\frac{1}{10}$ N-NaOH 1c.c. に相当するから HF の g 数 $= (\text{HF に使用された NaOH の滴定量 c.c.}) \times 0.0020 \times f$
但し $f = 1.06$

3回の滴定を行い平均値を用いて計算した結果

試料 1c.c. 当り H_2SiF_6 0.300g , HF 0.0085g を含んでいた。

故に H_2SiF_6 (市販品) の $\% = \frac{300}{1000 \times 1.25} \times 100 = 24.0\%$

4. クロムメッキ浴中の珪弗化水素酸の定量

下記組成のメッキ浴を作り、II 2 記載の分析操作によつて分析を行つた結果は次の通りであつた。但し $1/10$ N-

NaOH の力価は 1.07 である。

浴組成	CrO_3 250g/l	
	H_2SiF_6 (前記標定済みのもの) 10c.c./l	
	H_2SO_4 (比重 1.84) 0.8c.c./l	
1 回目	7.35c.c.	
2 回目	7.47c.c.	
3 回目	7.24c.c.	
平均	7.35c.c.	

H_2SiF_6 の $g/l = 0.0036 \times 7.35 \times 1.07 \times 100 = 2.83\text{g/l}$
メッキ浴中には珪弗化水素酸 3.00g/l 含んでいる筈であるから分析誤差は -5.5% となつた。

IV 結 言

クロムメッキ浴中のクロム酸及び珪弗化水素酸の定量について述べたが、本文の主題である珪弗化水素酸の定量誤差は、数多くの実験結果によると $2 \sim 10\%$ マイナスしている。試料を多くとれば滴定誤差は小さくなるから全体としての精度は上昇するであろう。しかし分析操作上試料をあまり多量にとることも考えものである。この程度より精度の上らない原因は滴定誤差の外に濾過時のロスがあると思われる。これらの点についての研究はまだやつてないが実用上この程度の誤差範囲ならば使用に耐えるものと思う。現在吾々は硬質クロムメッキ用の珪弗化浴をこの方法で分析管理しているがほぼ満足すべき管理状態にある。報告が冗長に流れたが実験結果をありのまま報告した。読者諸賢の御批判を仰ぎたい。終りに種々御教示を賜つた群馬大学工学部の山県博士及び森田化学工業株式会社の市川敏郎氏に御礼申上げる。

文 献

- (1) Chromium plating baths containing Fluorides or Fluosilicates, by T. A. Hood.-Metal Finishing, June, 1952.
- (2) Scot, Standard Method of Chemical Analysis.
- (3) 高木誠司, 分析化学 上巻
- (4) 弗素及びその化合物についての最近の著書には次のものがある。
R. N. Haszeldine & A. G. Sharpe,
Fluorine and its compounds.
(1954. 10. 20. 受理)