

KĄPIELE DO CHROMOWANIA GALWANICZNEGO ZAWIERAJĄCE ZWIĄZKI CHROMU TRÓJWARTOŚCIOWEGO

I. PRZEGLĄD LITERATUROWY I BADANIA WSTĘPNE

Eugeniusz Najdeker

Dokonano przeglądu literaturowego na temat kąpeli do galwanicznego chromowania zawierających związki chromu trójwartościowego. Na podstawie przeprowadzonych badań porównawczych stwierdzono, że najbardziej obiecującymi są kąpiele, w których czynnikiem kompleksującym są jony mrówczanowe. Podano uzasadnienie takiej oceny danych literaturowych i wyników wstępnych badań doświadczalnych.

1. WSTĘP

Chromowanie galwaniczne jest powszechnie stosowane w wielu dziedzinach techniki i gospodarki, ze względu na dużą twardość chromu, atrakcyjny wygląd, odporność na ścieranie i na działanie czynników korozyjnych (chrom jest zazwyczaj ostatnią warstwą w trójwarstwowej powłoce miedź-nikiel-chrom). Jest to jednak jeden z najbardziej kłopotliwych procesów przemysłowych, stanowiący poważne zagrożenie dla zatrudnionych przy nim osób oraz dla szeroko pojętego środowiska. Chromowanie przeprowadza się bowiem z kąpeli galwanicznych, których głównym składnikiem jest chrom sześciowartościowy, niezwykle szkodliwy dla zdrowia człowieka. Związki chromu(VI) mają wyraźne działanie rakotwórcze. Ocenia się, że w Los Angeles (USA) 700 przypadków raka rocznie wywołanych jest obecnością chromu(VI) w powietrzu. Niezależnie od tego, chrom(VI) ma silne właściwości żrące i utleniające, wskutek czego może wywoływać owrzodzenia i rozpuszczanie błon śluzowych. Niebezpieczna jest nie tylko praca ze związkami chromu(VI), groźne są również odprowadzane ścieki, przy czym oprócz ich toksycznych właściwości istotne jest również zabójcze działanie związków Cr(VI) na bakterie osadu czynnego w oczyszczalniach biologicznych. Stąd wynika konieczność dużych nakładów finansowych na staranną likwidację ścieków galwanicznych w zakładach zajmujących

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

się chromowaniem. Szkodliwość galwanicznych kąpeli Cr(VI) zwiększona jest przez ich dużą kwasowość i wysoką temperaturę pracy. Mała wydajność procesu elektrodowego sprawia, że w czasie elektrolizy powstają duże ilości gazów (na katodzie wodoru, na anodzie tlenu). Wydzielające się gazy porywają ze sobą związki chromu(VI), znajdujące się w gorącej kąpeli galwanicznej. W ten sposób zanieczyszczane jest powietrze w wielkich aglomeracjach przemysłowych. Nie dziwi wobec tego wysuwane w Stanach Zjednoczonych żądanie całkowitego zakazu stosowania związków Cr(VI) w procesach przemysłowych [1]. Wydanie takiego zakazu wydaje się jedynie kwestią czasu, przy czym podjęcie takiej decyzji może być ułatwione przez to, że galwaniczne chromowanie z kąpeli chromu(VI) ma szereg mankamentów technicznych. Kąpiele chromu(VI) cechują się małą wgłębnością i małą zdolnością krycia, co utrudnia uzyskiwanie powłok o jednolitej grubości, a w skrajnych przypadkach uniemożliwia nakładanie powłok na detale o bardzo skomplikowanych kształtach. Innymi wadami tych kąpeli są: niedopuszczalność jakichkolwiek przerw prądowych, korozyjność kąpeli i bardzo wysokie stężenie chromu (duże koszty przygotowania kąpeli i znaczne straty związane z wynoszeniem roztworu przy wyjmowaniu obrabianych galwanicznie detali).

Wszystkie te względy sprawiają, że w literaturze światowej pojawia się dużo prac dotyczących badań kąpeli galwanicznych bazujących na związkach chromu trójwartościowego oraz ukazują się doniesienia o przemysłowych zastosowaniach tych kąpeli. Niewątpliwie główną przyczyną tak dużego zainteresowania kąpielami chromu(III) jest to, że związki chromu na trzecim stopniu utlenienia nie są groźne dla ludzkiego zdrowia lub ściślej to określając, stopień zagrożenia kąpielami zawierającymi chromu(III) porównywalny jest z doskonale znanymi kąpielami do niklowania galwanicznego. Koszt neutralizacji ścieków pogalwanicznych jest również podobny do kosztów likwidacji ścieków niklowych, ponieważ podobnie jak inne metale ciężkie zarówno jony niklu(II), jak i jony chromu(III) usuwane są ze ścieków zazwyczaj przez wytrącanie nierozpuszczalnych wodorotlenków, za pomocą zawiesiny zasady wapniowej. W przypadku obecności związków chromu(VI) w ściekach, wytrącanie wodorotlenków metali musi być poprzedzone redukcją jonów chromu(VI) do chromu(III) np. siarczynem sodu. Zastąpienie kąpeli zawierających chrom(VI) kąpielami chromu(III) oznacza więc znaczne zmniejszenie nakładów finansowych na neutralizację ścieków galwanicznych.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

Jony chromu(III) występują w roztworze wodnym w postaci akwajonów, z większą lub mniejszą liczbą przykoordinowanych cząsteczek wody wokół jonu centralnego. W roztworach o niezbyt skomplikowanym składzie, w stanie równowagi chemicznej dominującą formą jest sześciowodny, fioletowy jon $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Elektrochemiczne

wydzielanie chromu z takich roztworów albo w ogóle nie zachodzi, albo uzyskiwane powłoki są ciemno szare. Oznacza to, że jony sześciowodne redukowane są przy zbyt ujemnych potencjałach i zapewne termodynamicznie nieodwracalnie. Dlatego warunkiem efektywnej redukcji jonów chromu(III) jest doprowadzenie do wymiany przynajmniej części cząsteczek wody w $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ na inne ligandy. Osiągnąć to można przez dodanie czynników kompleksujących, wypierających cząsteczki wody z sześciowodnego jonu chromu lub przez zastąpienie roztworu wodnego roztworem zawierającym duży procent rozpuszczalnika organicznego (rozpuszczalnik organiczny można w gruncie rzeczy także traktować jako czynnik kompleksujący). Opracowanie stabilnej kąpieli galwanicznej utrudnione jest inertnością kompleksów chromu(III), oznaczającą bardzo powolny proces wymiany ligandów. W niektórych przypadkach czas ustalania równowagi termodynamicznej roztworów liczony jest w latach. Pamiętać o tym trzeba przy rozważaniu wpływu szybko przebiegających procesów elektrodowych na skład kąpieli galwanicznej w warstwie przyelektrodowej. Niezależnie bowiem od przyjętego mechanizmu procesu elektrodowego inertność kompleksów jonów chromu(III) nie sprzyja uzyskaniu dobrych powłok chromu. Jeśli przyjąć, że przed przejściem elektronu z katody do jonu Cr(III) konieczna jest dysocjacja kompleksu, to jest rzeczą oczywistą, że redukcja inertnych kompleksów jest utrudniona. Jeżeli redukcji ulega jon lub cząsteczka kompleksu bez konieczności ich wcześniejszej dysocjacji, to w bardzo prawdopodobnym przypadku obecności w roztworze kilku kompleksów, z których jedynie jeden podatny jest na redukcję, następuje naruszenie równowagi chemicznej, która przy inertnych kompleksach odtwarzana jest bardzo powoli.

Próbując systematyzować znane z literatury kąpiele galwaniczne bazujące na związkach chromu(III) można podzielić je: na kąpiele zawierające i nie zawierające rozpuszczalników organicznych. Innym kryterium systematyzacji kąpieli jest sposób zapobiegania utlenianiu na anodach jonów chromu(III) do jonów chromu(VI), które szybko zatrują kąpiel galwaniczną. Narzucającą się metodą przeciwdziałania powstawaniu chromu sześciowartościowego jest oddzielenie przestrzeni katodowej i anodowej. Możliwe jest również zapobieganie utlenianiu jonów chromu(III) przez odpowiedni dobór składników kąpieli galwanicznej, bez oddzielania przestrzeni katodowej od anodowej. Zgodnie z tym, można rozróżnić kąpiele z oddzielnym anolitem i katolitem (double cell) oraz kąpiele bez oddzielonej przestrzeni anodowej i katodowej (single cell). Przestrzeń katodową od anodowej oddziela się za pomocą półprzepuszczalnej membrany lub wytrzymałej mechanicznie membrany jonoselektywnej (najczęściej nafion, wytwarzany przez firmę Du Pont). Tego typu kąpiele zawierają na ogół znaczną ilość rozpuszczalnika organicznego (~ 40-50%), najczęściej dwumetyloformamidu [1-3]. Kąpiele te wymagają ciągłej filtracji przez węgiel aktywny. Anodami mogą być te same płyty ołowiane, które stosuje się w klasycznych kąpielach do chromowania, w których głównym składnikiem jest bezwodnik chromowy - CrO_3 . Kąpiele zawierające dużą ilość rozpuszczalnika organicznego wydają się mało atrakcyjne, ponieważ stosowanie membran jest

niewygodne (łatwość uszkodzenia), koszt rozpuszczalnika duży, a neutralizacja kłopotliwa. Innym mankamentem jest wysoka oporność elektrolitu, spowodowana obecnością membrany i rozpuszczalnika organicznego. Istnieją również kąpiele z oddzieloną przestrzenią anodową, nie zawierające rozpuszczalnika organicznego [4-7]. Współczesną odmianą kąpeli o oddzielonej przestrzeni anodowej i katodowej są kąpiele, w których stosuje się anody ołowiane otoczone niskooporową membraną z tworzywa sztucznego, zawierającą między podwójnymi ściankami warstwę wymiennicza jonowego, nie dopuszczającego do dyfuzji jonów chromu z katolitu do anolitu [8,9]. Katolit nie zawiera na ogół rozpuszczalnika organicznego. Koszt tak przygotowanej anody (sprzedawanej w komplecie z warstwą wymiennicza jonowego) jest na tyle wysoki, że traktuje się to jako wydatek inwestycyjny, a nie materiałowy. Oczywiście i w tym przypadku jest duże prawdopodobieństwo uszkodzenia powłoki zawierającej wymiennicz jonowy. Kłopotliwa jest również konieczność stosunkowo częstej wymiany anolitu (najczęściej kwasu siarkowego) [1,10].

Ostatnią grupą kąpeli bazujących na związkach chromu(III) są kąpiele bez oddzielonej przestrzeni katodowej i anodowej [11-57], niekiedy zawierające również pewną ilość rozpuszczalnika organicznego [13,19,46,55]. Ich użyteczność zależy od rozwiązania dwóch zasadniczych problemów: zapewnienia redukcji jonów chromu (III) do metalu w środowisku wodnym oraz uniemożliwienia anodowego utleniania chromu (III) do chromu (VI). Redukcję jonów chromu (III) można osiągnąć przede wszystkim przez ich odpowiednie skompleksowanie. Jako ligandy kompleksujące stosuje się takie związki jak mocznik [11,13,46], tiomocznik [9,40,43,47,51], rodanki [7,9,25,30, 33,36,38-40,48,52,57,58] i inne jony lub cząsteczki zawierające siarkę [6,32,48], mrówczany [4,13,16,17,22,24,29,34,37,42,44,49,50,54,56], kwas aminoctowy [27,32,59], cytryniany [21,59] i podfosforyny [14,20,28]. Doniesienia literaturowe są sprzeczne zarówno w odniesieniu do rezultatów doświadczalnych, jak i do ich interpretacji. Wydaje się, że część ligandów działa nie tylko jako czynnik kompleksujący, ale także jako katalizator redukcji chromu(III). Zazwyczaj kąpiele zawierają dodatkowo szereg substancji, których znaczenie i rola nie jest jasna. Uniemożliwienie powstawania chromu(VI) osiąga się przez wprowadzenie jonów utleniających się na anodzie łatwiej niż jony chromu(III). Takimi jonami są na ogół chlorki, utleniające się do gazowego chloru. W celu uniknięcia powstawania dużych ilości wolnego chloru, w kąpielach znajdują się jony amonowe utleniane przez chlor do azotu, z odtworzeniem jonów chlorkowych, zgodnie z reakcją:



W niektórych kąpielach znajdują się silne reduktory, mające za zadanie zredukowanie nawet śladowe ilości powstającego chromu(VI). Takimi reduktorami mogą być siarczyny i związki wanadu na niższym stopniu utlenienia. Jako anody stosuje się najczęściej płyty grafitowe.

Wydaje się, że w przeciwieństwie do klasycznych kąpeli do chromowania, kąpiele trójwartościowego chromu cechują się dobrą wgłębnością, zdolnością krycia, możliwością

bezpośredniego nakładania powłok na znacznie bardziej zróżnicowane pod względem chemicznym podłoża, brakiem skłonności do "przypaleń" i dopuszczalnością przerw prądowych (wynikającą z braku działania pasywowującego). Kąpiele te zawierają znacznie mniej chromu (najczęściej do 20 g/l) niż kąpiele bazujące na bezwodniku chromowym (do 150 g/l). Zalety wynikające z nieporównanie mniejszej toksyczności związków chromu(III) zostały wcześniej omówione. Do wad nowych kąpiele zaliczyć trzeba większą wrażliwość na obecność zanieczyszczeń, częstokroć inny odcień nakładanych powłok i niemożność uzyskiwania grubych powłok.

Podkreślić jednak należy, że ze względu na znaczną rozbieżność danych literaturowych, informacje te odznaczają się pewnym stopniem niepewności.

Zróżnicowane są również poglądy na temat mechanizmu redukcji jonów chromu (III). Część badaczy opowiada się za dwustopniową redukcją elektrodową, przez stadium chromu dwuwartościowego [13,14,26], inni uważają, że redukcja jest jednostopniowa, bezpośrednio do chromu metalicznego. W takim przypadku problemem byłoby tylko osiągnięcie efektywnej redukcji chromu(III) do chromu(II), ponieważ dalsza redukcja jonów chromu(II) powinna przebiegać bardzo łatwo, chociażby z tego względu, że jony te tworzą kompleksy labilne (w przeciwieństwie do jonów chromu(III)). Taki mechanizm wydzielania metalicznego chromu jest bardzo prawdopodobny, ale należy wspomnieć o dosyć dobrze udokumentowanych pracach, w których wysuwa się hipotezę, iż w trakcie długotrwałej elektrolizy następuje nagromadzenie się jonów chromu(II), które w warstwie przyelektrodowej katalizują reakcję polimeryzacji jonów chromu trójwartościowego, z utworzeniem nieczynnych elektrochemicznie, wielordzeniowych kompleksów chromu(III) [13,19,26].

Kończąc przegląd piśmiennictwa nie można pominąć badań redukcji chromu metodą polarograficzną i woltamperometryczną, szczególnie że część tych prac została wykonana w kraju. W zależności od składu roztworu i rodzaju elektrod autorzy opowiadają się za dwustopniową [18,21,60] lub jednostopniową [61] redukcją chromu trójwartościowego. Badania te dostarczają cennych informacji dotyczących elektrochemicznych właściwości jonów, ale uzyskiwane rezultaty nie mogą być bezkrytycznie przenoszone na warunki istniejące w kąpielach galwanicznych, chociażby z tego względu, że w polarografii i woltamperometrii możliwe są badania jedynie dużo bardziej rozcieńczonych roztworów.

3. BADANIA WSTĘPNE

Przystępując do prac doświadczalnych zrezygnowano z prób oddzielania przestrzeni anodowej od katodowej, ze względu na trudny dostęp do membran w naszym kraju i niedogodność ich stosowania w praktyce przemysłowej. Założono również, że w miarę możliwości należy unikać dodawania do roztworu rozpuszczalników organicznych.

Wstępne próby potwierdziły, że niemożliwe jest uzyskanie warstw metalicznego

chromu z prostych soli chromu(III) rozpuszczonych w roztworze wodnym. W związku z tym zbadano większość kąpeli opisywanych w literaturze. Zgodnie z oczekiwaniami w żadnym przypadku nie uzyskano zadowalających rezultatów. W większości wypadków otrzymywano powłoki zbyt szare lub jakość powłok gwałtownie pogarszała się po kilku eksperymentach, chociaż zdarzało się również, iż w ogóle nie można było powtórzyć opisywanych rezultatów. W ten sposób zbadano kąpiele zawierające mocznik, tiomocznik, rodanki, siarczki, szczawiany, cytryniany, kwas aminoocetowy, etylenodwuaminę, fluorki, podfosforyny i mrówczany. Najbardziej obiecujące rezultaty osiągnięto w roztworach, w których czynnikiem kompleksującym były mrówczany i dlatego kąpiele zawierające te jony poddano systematycznym badaniom. Wybór taki był także rezultatem obserwacji zachowania się różnych kąpeli w trakcie dłuższej elektrolizy. W przypadku tiomocznika i innych związków zawierających siarkę obserwowano niekiedy powstawanie na anodzie osadu, prawdopodobnie siarki. Wydaje się, że stosowanie takich związków może być dopuszczalne tylko w przypadku kąpeli galwanicznych, w których przestrzeń anodowa oddzielona jest od katodowej. Z drugiej strony czasami stwierdzano również powstawanie na katodzie siarkowodoru, co wskazywałoby na konieczność daleko posuniętej ostrożności przy stosowaniu związków lub jonów zawierających siarkę, w każdym układzie galwanicznym. Niebezpieczeństwo powstawania na katodzie siarkowodoru związane jest zapewne z równoczesnym wydzielaniem się chromu i dużych ilości wodoru. Jeśli nawet nie powstaje siarkowódór, to istnieje duże prawdopodobieństwo wbudowywania się siarki w powłokę chromową, co najczęściej prowadzi do ściemnienia i zwiększenia kruchości warstwy chromu. Takie zjawisko obserwowano w dalszych badaniach kąpeli mrówczanowych z dodatkiem niewielkich ilości różnych związków, mających za zadanie polepszenie jakości powłok. Uwagi te dotyczą także szeroko opisywanych kąpeli, w których czynnikiem kompleksującym są rodanki. Dodatkowym argumentem przeciwko stosowaniu rodanków jest wspomniana w literaturze możliwość tworzenia się cyjanowodoru w czasie przebiegu elektrolizy [35].

Pozornie podfosforyny powinny być bardzo korzystnym składnikiem kąpeli chromowych, ponieważ łączą w sobie właściwości kompleksujące i redukujące, a więc zapewniające redukcję powstających ewentualnie jonów chromu(VI). W tym przypadku obawiano się jednak skutków nagromadzenia w kąpeli produktów utleniania podfosforynów. Jak wiadomo podfosforyny są głównym składnikiem najczęściej stosowanych kąpeli do bezprądowego niklowania. Mimo dodawania odpowiednich stabilizatorów, możliwość długotrwałego użytkowania takich kąpeli jest ograniczona, ponieważ fosforyny powstające z podfosforynów nagromadzają się w roztworze, czyniąc go po pewnym czasie bezużytecznym. Wydaje się, że taka sama sytuacja może powtórzyć się w kąpielach do galwanicznego chromowania.

Szczególną nadzieję przywiązywano do kąpeli, w której składnikiem kompleksującym był kwas sulfosalicylowy. We wcześniej prowadzonych pracach związanych z barwnymi reakcjami chromu(III) stwierdzono, iż salicyliany katalizują wymianę

ligandów w inertnych, uwodnionych jonach chromu(III) [62]. Ponieważ wydaje się, że utrudniona redukcja związana jest z inertnością uwodnionych jonów chromu(III), oczekiwano, iż kwas sulfosalicylowy umożliwi długotrwałe wydzielanie chromu z dobrą wydajnością prądową. Okazało się, że z kąpeli zawierającej sulfosalicylowy kompleks chromu(III) uzyskiwano bardzo ładne, jasne powłoki chromu, ale wydajność prądowa w dużym zakresie prądowym nie przekraczała 1%, a więc była dużo niższa niż w przypadku dalej badanych kąpeli mrówczanowych. Wyniki tych badań przedstawione będą w drugiej części artykułu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Snyder D.L.: The case for trivalent chromium. *Products Finishing*, 1989, August, 61-69
- [2] Kolanko Z.: Elektrolityczne osadzanie chromu z postaci trójwartościowej. *Powłoki Ochronne* 13, 1985, 6, 25-31
- [3] Patent brytyjski 1 144 913
- [4] Maksimenko S.A., Bakakina O.A.: Elektroosażdenie chromovych pokrytij iz elektrolitov na osnovie solej trechvalentnego chroma i muravinoj kisloty. *Galvanotechnika i Obrabotka Poverchnosti* 1, 1992, 2-4, 47-50
- [5] Altmayer F.: Comparing substitutes for Cr and Cu to prevent pollution. *Plating* 80, 1993, 2, 40-43
- [6] Patent USA 4 448 648
- [7] Patent brytyjski 1 602 404
- [8] Such T.E.: A major advance in chromium plating. *Product Finishing* 1983, December, 9-12
- [9] Smart D., Such T.E., Wake S.J.: A Novel trivalent chromium electroplating bath. *Trans.Inst.Metal Finish.*, 61, 1983, 3, 105-110
- [10] Snyder D. L.: Trivalent: The second decade. *Products Finishing* 1988, March, 56-65
- [11] Larčenko E.A., Florianovič G.M., Filatova I.G., Litvinenko V.A., Paramonov V.A., Kolotyřkin I.Ja.: Isledovanie vozmožnosti zamieny elektrolitov Cr(VI) na roztvory Cr(III) pri polučenii chrominovanoj lakirovanoj žesti. *Zaščita Metalov* 37, 1991, 3, 453-458
- [12] Graves B.A.: Switching to trivalent chromium plating. *Products Finishing* 1993, July, 52-57
- [13] Watson A., Anderson A.M.H., El-Sharif M.R., Chisholm C.U.: The role of chromium II catalysed olation reactions in the sustained deposition of chromium and its alloys from environmentally acceptable chromium III electrolytes. *Trans.Inst.Metal Finish.* 69, 1991, 1, 26-32
- [14] Jin-Yih Hwang: Trivalent chromium electroplating for baths containing hypophosphite ions. *Plating* 78, 1991, 5, 118-125

- [15] Benaben P.: Thick, hard electrodeposits from a trivalent chromium bath. *Plating* 76, 1989, 11, 60-63.
- [16] Tu Z., Yang Z., Zhang J.: Pulse plating with a trivalent chromium plating bath. *Plating* 77, 1990, 10, 55-57
- [17] Efimov E.A., Černych V.V.: Elektroosaždenie splava chrom-železo iz elektrolitov na osnovе soedinenii chroma(III). *Zaščita Metalov* 28, 1992, 7, 481-485
- [18] Hsieh A.K., Ee Y.H., Chen K.N.: Elektrochemistry of chromium deposition from thiocyanato trivalent system. *Metal Finishing* 91, 1993, 3, 53-57
- [19] Watson A., Chisholm C.U., El-Sharif M.R.: The role of chromium II and VI in the electrodeposition of chromium nickel alloys from trivalent chromium - amide electrolytes. *Trans.Inst.Metal Finish.*, 64, 1986, 149-153
- [20] Silman H.: Brief aus England. 3-wertige verchromung. *Galvanotechnik* 72, 1981, 6, 607.
- [21] Datta J.: Chrom /III/ - Bader. Grundlagen fr die Entwicklung, Eigenschaften, Abscheidungsmechanismus. *Galvanotechnik* 73, 1982, 12, 106-112
- [22] Takaya M., Matsunaga M., Otaka T.: Hardness of deposits from trivalent chromium sulfate/potassium formate baths. *Plating* 74, 1987, 6, 90-92
- [23] Opaskar V., Crawford D.: Trivalent chromium plating bath using ion exchange. *Metal Finishing* 89, 1991, 1, 49-51
- [24] Boshin Ro., Chenghuan Che.: Electrodeposition of chromium from chromium(III) chloride hexahydrate - formate baths. *Chemical Abstracts* 107, 1987, 207434
- [25] An-Kong Hsieh, Keng-Nam Chen, Mui-Fatt Chung: Analyses of chromium deposit as criteria for the selection of trivalent chromium plating baths. *Metal Finishing* 91, 1993, 2, 45-47
- [26] Smith A.M., Watson A., Vaughan D.H.: The role of oligomeric olated species in the deposition rate of chromium from a commercial chromium(III) electrolyte. *Trans. Inst.Metal Finish.* 71, 1993, 3, 106-112
- [27] Patent USA 3 706 636
- [28] Patent USA 3 917 517
- [29] Patent USA 3 954 574, patent brytyjski 1 455 841, pat. austriacki 358 348
- [30] Patent USA 4 141 803, patent brytyjski 1 571 193, pat. niem. 27 23 023 C2.
- [31] Patent USA 4 142 948.
- [32] Patent USA 4 157 945.
- [33] Patent USA 4 161 432
- [34] Patent USA 4 184 929
- [35] Patent USA 4 256 548, patent niemiecki 29 43 049 C2.
- [36] Patent USA 4 293 620.
- [37] Patent USA 4 392 922.
- [38] Patent USA 4 417 955.
- [39] Patent USA 4 472 250.

- [42] Patent USA 4 477 318, patent niemiecki 34 17 416 A1.
- [43] Patent USA 4 502 927 i 4 473 448.
- [44] Patent USA 4 543 167.
- [45] Patent USA 4 612 091, patent niemiecki 31 02 585 C2.
- [46] Patent brytyjski 1 333 714.
- [47] Patent brytyjski 1 488 381.
- [48] Patent brytyjski 2 093 861 A.
- [49] Patent brytyjski 2 115 007 A, patent niemiecki 33 00 317 C2.
- [50] Patent brytyjski 2 124 656 A, patent niemiecki 33 26 982 A1.
- [51] Patent brytyjski 2 171 114 A, patent niemiecki 36 03 488 A1.
- [52] Patent niemiecki 29 21 749 C2.
- [53] Patent niemiecki 31 02 585 C2, patent USA 4 612 091.
- [54] Patent niemiecki 33 27 011 C2.
- [55] Patent radziecki 863 720.
- [56] Patent radziecki 1 177 398.
- [57] Patent szwajcarski 644 157.
- [58] Patent niemiecki 29 44 142 C2.
- [59] Patent USA 4 804 446.
- [60] Szynkarczuk J., Drela I., Kubicki J.: Electrochemical behaviour of chromium(III) in the presence of formic acid. *Electrochimica Acta* 34,1989, 3, 399-403
- [61] Drela I., Szynkarczuk J., Kubicki J.: Electroreduction of chromium(III) - acetate complex to metallic chromium on the copper electrode. *Electrochimica Acta* 33,1988, 4, 589-592
- [62] Najdeker E.: Determination of chromium(III) by direct reaction with diphenylcarbazone, IV Polish Conference on Analytical Chemistry, Warszawa 1974

TRIVALENT CHROMIUM PLATING BATHS

I. LITERATURE OVERVIEW AND PRIMARY INVESTIGATIONS

Summary

An overview of trivalent chromium baths has been given. Coming out of experimental comparison between plating solutions of different compositions, the single cell baths containing formate complexes of chromium have been chosen for detailed investigations.