

225657

P.- 14.053

AA/JRB/XG H 4239
Case 21 0.3452

225657



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de GENERAL AMERICAN TRANSPORTATION CORPORATION,
entidad norteamericana, establecida en 135 South LaSalle
Street, Chicago, Illinois, Estados Unidos de América, por:

“UN PROCEDIMIENTO DE NIQUELADO QUIMICO DE MODO
CONTINUO”.-



Se han descrito ya, en particular en la Pa-
tente de EE.UU. No. 2.658.839 del 10 de Noviembre de 1953,
modos de realización continua del procedimiento de nique-
lado del tipo que utiliza la óxido-reducción catalítica de
una sal de níquel y de un hipofosfito.

5

Se sabe que este procedimiento de niquelado
químico consistente en la inmersión del objeto a niquelar,
cuya superficie debe ser de un material que catalice la



225657

reacción de óxido-reducción precipitada, en una solución acuosa de una sal de níquel y de un hipofosfito, se basa en la reducción catalítica de los cationes de níquel a níquel metálico, con oxidación correspondiente de los aniones de hipofosfito a aniones de fosfito, y desprendimiento de hidrógeno sobre la superficie catalítica. Los elementos siguientes actúan como catalizadores para esta reacción y pueden por tanto sufrir un niquelado directo: hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. Las materias siguientes pueden ser niqueladas después de un niquelado inicial por desplazamiento por vía directa o por efecto galvánico: cobre, plata, oro, berilio, germanio, aluminio, carbono, vanadio, molibdeno, tungsteno, cromo, selenio, titanio y uranio. Finalmente, los elementos siguientes son ejemplos de materias no catalíticas que, de ordinario, no pueden ser niqueladas: bismuto, cadmio, estaño, plomo y cinc. Los elementos catalíticos presentan un grado de actividad muy variable; son particularmente activos en estos baños de niquelado químico: hierro, cobalto, níquel y paladio. El procedimiento de niquelado químico es auto-catalítico por el hecho de que, tanto la superficie de origen de la masa sometida al niquelado como el níquel metálico en curso de depósito sobre la superficie tienen propiedades catalíticas. A medida que se prosigue el proceso, los aniones -en oposición a los cationes de la sal de níquel disueltos en el baño de niquelado- se combinan con los cationes de hidrógeno para formar un ácido que, a su vez, hace descender el valor pH del baño de niquelado.

20 MAR 1956

225657

En la realización continua descrita en la mencionada patente, el baño de niquelado es regenerado continuamente gracias a la adición, a este baño, de reactivos solubles que contienen níquel e hiposfito, así como de un reactivo alcalinizante destinado a mantener el pH al valor deseado; esta regeneración del baño en el propio transcurso del niquelado de la materia catalítica mantiene no sólo el grado deseado de concentración en cationes de níquel y en aniones de hiposfito sino igualmente el pH más ventajoso que asegure un tipo de niquelado elevado. Este procedimiento de niquelado continuo así como el dispositivo descrito en la patente americana precitada hacen uso de un recinto de niquelado y de un depósito, circulando la solución de niquelado desde el depósito al recinto de niquelado, para volver a continuación al depósito, siendo llevada esta solución a una temperatura ligeramente inferior a su punto de ebullición en el momento en que sale del depósito para ir al recinto de niquelado, para ser a continuación enfriada, al salir del recinto de niquelado y antes de volver al depósito, hasta una temperatura netamente inferior a su punto de ebullición. Bien entendido, que el objeto o los objetos catalíticos son tratados por inmersión en la solución de niquelado en el recinto de tratamiento, al paso que la regeneración de la solución de niquelado se hace en el depósito por adición de los reactivos citados. La pieza catalítica es luego retirada del recinto y del baño de niquelado después de permanecer durante el tiempo de-



225657

seado para obtener el revestimiento de níquel del espesor deseado.

Se encuentra la descripción de cierto número de baños químicos acuosos de níquelado del tipo de cationes de níquel y aniones de hipofosfito, convenientes para el sistema de níquelado continuo citado, en las patentes americanas números 2.658.841 del 10 de Noviembre de 1953, 2.658.842 del 10 de Noviembre de 1953, así como en otras patentes de la solicitante. Sin embargo, en este procedimiento de níquelado continuo, son los baños de níquelado de los tipos siguientes los que se prefieren desde el punto de vista de la economía y de la buena marcha:

Ejemplo de baño Nº 1.

15	Iones de níquel (en forma de sulfato de níquel)	0,08 moles por litro
	Iones de hipofosfito (en forma de hipofosfito de sodio).	0,230 "
	Acido láctico	0,30 a 0,40 "
	Sulfuro de plomo (estabilizador).	1 mgr/lPb ⁺⁺
20	pH regulado a 4,6 por medio de NaOH.	

Ejemplo de baño Nº 2.

	Iones de níquel (en forma de sulfato de níquel)	0,07 a 0,08 moles por litro
25	Iones de hipofosfito (en forma de hipofosfito de sodio).	0,225 "
	Acido láctico	0,30 a 0,40 "
	Acido propiónico.	0,03 "

225657

Sulfuro de plomo (estabilizador). 1 mgr/lPb⁺⁺
pH ajustado a 4,6 por medio de NaOH.

Ejemplo de baño N^o 3.

5 Iones de níquel (en forma de sulfato de níquel) 0,08 moles por litro
Iones de hipofosfito (en forma de hipofosfito de sodio). 0,225 "
Acido láctico 0,20 "
Acido succínico 0,06 "
10 sulfuro de plomo (estabilizador). 1 mgr/l Pb⁺⁺
pH ajustado a 4,6 por medio de NaOH.

Ejemplo de baño N^o 4.

15 Iones de níquel (en forma de sulfato de níquel). 0,07 moles por litro
Iones de hipofosfito (en forma de hipofosfito de sodio). 0,230 "
Acido málico. 0,06 "
Acido láctico 0,20 "
Acido succínico 0,20 "
20 Sulfuro de plomo (estabilizador). 1 mgr/l Pb⁺⁺
pH ajustado a 4,6 por medio de NaOH.

25 Cada uno de estos baños 1, 2, 3 y 4 contiene, además un agente humectador químicamente inerte y estable a temperatura elevada, de no importa qué tipo apropiado; en cuanto a los productos orgánicos añadidos a estos baños -el ácido málico, el ácido láctico, el ácido succínico y el ácido propiónico- su acción es triple, dado que



25657

actúan (1) como agentes tampones, (2) agentes exaltantes y (3) agentes formadores de complejos (evitando la precipitación de fosfito de níquel a las pequeñas concentraciones de iones HPO_3^{--}).

5 Entre estos agentes de adición orgánicos, el ácido láctico cumple las tres funciones indicadas; los ácidos succínico y propiónico actúan sobre todo como exaltantes, al paso que el ácido málico actúa sobre todo como formador de complejos.

10 Un inconveniente que se encuentra en esta realización continua tal como se describe en la Patente americana Nº 2.658.839, resulta del hecho de que, circulando constantemente la totalidad del volumen del baño de níquelado entre el depósito y el recinto de níquelado y a la inversa, y teniendo lugar la regeneración continua en el depósito por la adición constante de los ingredientes de que se ha hecho mención anteriormente, se desprende que, cuando el conjunto del baño ha recorrido cierto número de ciclos, sufriendo la regeneración deseada,
15 se acumulan aniones fosfito en cantidad tal que los agentes formadores de complejos -que necesariamente son agentes bastante débiles de esta clase- incluso añadidos en fuerte proporción, no pueden ya impedir la precipitación del fosfito de níquel. Este punto se alcanza cuando la concentración en fosfito llega a 0,7-1,5 moles por litro, según la composición particular de que se trate. El fosfito
20 de níquel así precipitado en el baño de níquelado se
25

20 MAR 1952

225657

5 presenta en forma de una suspensión semicoloidal cuyas partículas provocan cierta rugosidad del niquelado obtenido sobre los cuerpos catalíticos sometidos a operación; y desempeñan igualmente el papel de gómenes para la descomposición catalítica térmica en la masa de la solución de niquelado, provocando la formación de un precipitado negro en toda ella. Cuando se alcanza este punto se considera que el baño ha llegado al final de su funcionamiento y que debe reemplazarse por una solución de niquelado recién preparada si se quiere obtener un niquelado satisfactorio sobre las piezas catalíticas sumergidas en el recinto del niquelado.

15 Un baño de niquelado que ha llegado al final de su funcionamiento puede tener por ejemplo la composición aproximada siguiente:

Iones de níquel	0,07 a 0,08 moles por litro
Iones de hipofosfito	0,22 a 0,24 " "
Iones de fosfito	0,70 a 1,50 " "
Iones sulfato	0,65 a 0,70 " "
20 Iones láctico	0,20 a 0,40 " "
Iones sodio	c.s.

Otros ejemplos típicos de cierto número de baños de niquelado llegados al final de su funcionamiento tienen las composiciones siguientes:

25 Baño agotado 1A

Iones níquel	0,07 moles por litro
NaH_2PO_2	0,22 " "
Na_2HP_3	0,80 " "



1956

225657

	Acido láctico	0,30 moles por litro		
	<u>Baño agotado 2A.</u>			
	Iones níquel	0,07 moles por litro		
	NaH_2PO_2	0,22	"	"
5	NaHPO_3	0,80	"	"
	Acido láctico	0,30	"	"
	Acido propiónico	0,03	"	"
	<u>Baño agotado 3A</u>			
	Iones níquel	0,084 moles por litro		
10	NaH_2PO_2	0,201	"	"
	NaHPO_3	0,671	"	"
	Acido láctico	0,20	"	"
	Acido succínico	0,06	"	"
	<u>Baño agotado 4A</u>			
15	Iones níquel	0,068 moles por litro		
	NaH_2PO_2	0,225	"	"
	NaHPO_3	0,74	"	"
	Acido málico	0,06	"	"
	Acido láctico	0,2025	"	"
20	Acido succínico	0,20	"	"
	<u>Baño agotado 4B</u>			
	Iones níquel	0,07 moles por litro		
	NaH_2PO_2	0,20	"	"
	NaHPO_3	0,86	"	"
25	Acido málico	0,06,	"	"
	Acido láctico	0,20	"	"
	Acido succínico	0,20	"	"

225657

Parece, por tanto, que se debe considerar como "agotado", es decir, no utilizables en el procedimiento, baños que contienen todavía proporciones muy apreciables de reactivos útiles.

5 El presente invento permite remediar este inconveniente haciendo posible un uso más prolongado de este tipo de baño; con este fin, consiste en permitir una regeneración de los baños durante mayor tiempo sin que la
10 acumulación de los fosfitos provoque los inconvenientes citados, siendo los fosfitos, por el contrario, eliminados del baño.

El invento consiste pues en un nuevo modo de regeneración de este tipo de baño, regeneración que consiste por una parte en eliminar la totalidad de los iones
15 fosfitos que se han formado en el baño, durante la reacción de níquelado, y por otra en restablecer las proporciones de níquel y de hipofosfito, así como el pH a sus valor iniciales.

Para eliminar los fosfitos, el invento consiste en provocar su precipitación selectiva, por formación de un fosfito insoluble y sin introducción en el baño de iones extraños.
20

Se prevén diversas variantes para la realización de esta precipitación selectiva, según que se retiren o no previamente del baño los cationes de níquel, o
25 que se autorice o no la precipitación simultánea de uno u otro de los constituyentes útiles de la solución.

En particular, en el caso en que se retiren



225657

los iones de níquel con anterioridad a la precipitación de los fosfitos un proceso ventajoso consiste en someter el baño "agotado" a un paso sobre una resina de permutación catiónica que retiene los cationes de níquel que se pueden recuperar luego directamente en solución por elución de dicha resina por medio de una solución ácida.

Por lo demás, se prevén diversas modalidades que se ponen luego, para la eliminación de otras iones que se acumulan en la solución a consecuencia de la adición de los reactivos.

A fin de que el invento pueda comprenderse mejor, tanto en su principio como en su realización, y en unión con sus objetos adicionales y las ventajas que se derivan, va a procederse a su descripción haciendo referencia a la figura única del dibujo que indica esquemáticamente un modo de ejecución del procedimiento continuo del níquelado según el presente invento.

En este dibujo, que ilustra el procedimiento continuo de níquelado químico según el invento y que conviene para la realización de este procedimiento, el dispositivo adoptado es en esencia comparable al descrito en las anteriores Patentes de la solicitante. De una manera más precisa, el conjunto consiste en esencia en un primer depósito 11a, un segundo depósito 11b, una cuba o recinto de níquelado 12, un condensador 13, una cuba primaria de destilación instantánea 14, una cuba secundaria de destilación instantánea en vacío 15, una bomba primaria de vapor 16, una

225657

bomba secundaria de vapor 17 y una bomba mecánica 18. El depósito 11a comprende un compartimento de acumulación con obstáculos 19a que comunica con un compartimento de regeneración 20a; El depósito 11b tiene igualmente un compartimento de acumulación con obstáculos 19b, que comunica con un compartimento de regeneración 20b. Según esta disposición, la entrada de la bomba 18 puede, a voluntad, ponerse en comunicación por válvulas de control 21a, 22a y 21b-22b, con las partes superior e inferior de los compartimentos de acumulación; en cuanto a la salida de la bomba 18, se encuentra en comunicación con la parte superior del condensador 13. La parte inferior del condensador 13 se encuentra en comunicación con la parte superior de la cuba de niquelado 12 y la parte inferior de esta última comunica con la parte superior de la cuba primaria de destilación en vacío 14. La parte inferior de esta cuba 14 se encuentra en comunicación con la parte superior de la cuba secundaria 15 en cuanto a la parte inferior de esta cuba 15 puede ponerse en comunicación, a voluntad, con uno u otro de los compartimentos de regeneración 20a y 20b para las válvulas de control respectivas 23a y 23b. La parte superior de la cuba primaria 14 está igualmente en comunicación con la bomba primaria de vapor 16, así como con una fuente de vapor de agua a alta presión, no representada en el dibujo. La descarga de la bomba primaria de vapor 16 está en comunicación entre la parte superior de la cuba secundaria 15 y la bomba de vapor secundario 17 que se encuentra igualmente



225657

unida a una fuente de vapor de agua de alta presión, no representada en el dibujo; finalmente, la descarga de la bomba secundaria de vapor 17 se encuentra en comunicación con la atmósfera. Este conjunto contiene una solución acuosa de niquelado químico cuyas características se han descrito precedentemente: una primera parte de la solución de niquelado queda de reserva en uno de los depósitos 11a y 11b, donde es mantenida a una temperatura relativamente baja, netamente inferior a su punto de ebullición y en solución bastante concentrada, al paso que una segunda parte de la solución de niquelado forma el baño de niquelado contenido en el depósito o cuba 12, donde es mantenido a una temperatura relativamente levada apenas inferior al punto de ebullición de este baño y en forma de solución relativamente diluída.

En marcha, la solución de niquelado en el depósito de acumulación 19a a 19b puede encontrarse a una temperatura del orden de 65°C, al paso que la solución en la cuba de niquelado 12 puede encontrarse a una temperatura del orden de 99°C. La solución de niquelado es enviada desde la parte superior del compartimento de acumulación 19a ó 19b (según que se abra la válvula de control 21a ó 21b) bajo la acción de la bomba 18 hasta la parte superior del condensador 13, donde se procede a la doble operación de un calentamiento hasta aproximadamente 99°C y de una dilución hasta la concentración deseada, enviando allí un chorro de vapor de agua por la bomba primaria

225657

16. La dilución de la solución de niquelado en el condensador 13 tiene lugar, no solamente por la inyección indicada de vapor de agua, sino igualmente por la del vapor de agua retirado de la parte superior del depósito primario 14 por la bomba de vapor primaria 16. La solución de niquelado procedente del condensador 13 es enviada hasta el depósito de niquelado 12, desde allí a la parte superior de la cuba primaria 14 y luego a la parte superior de la cuba de vacío secundaria 15, para volver finalmente a la parte superior del compartimento de regeneración 20a ó 20b -según que se abra la válvula de regulación 23a ó 23b. En el depósito primario 14, la bomba de vapor primaria 16 provoca un vacío de unos 500 mms. de mercurio, aunque se sustraiga de la solución de niquelado -como ya se ha hecho notar- vapor de agua en cantidad deseada para que la solución de niquelado en el depósito primario de vacío 14 sea a la vez concentrada y enfriada antes de volver al depósito secundario 15. En este último, reina un vacío del orden de 500 mm. de mercurio por la acción de la bomba de vapor secundario 17, lo que permite sustraer de la solución de niquelado la cantidad deseada de vapor de agua para que, al llegar al depósito secundario 15 se encuentre aún más concentrada y enfriada antes de entrar en uno de los compartimentos de regeneración 20a ó 20b. La solución de niquelado, al volver a uno de los compartimentos de regeneración 20a ó 20b puede encontrarse a una temperatura de unos 65°C, como se ha dicho antes.



225657

en razón de la acción conjunto de efecto de enfriamiento en la cuba primaria 14 y en la cuba secundaria 15. Al retornar a uno de los compartimentos de regeneración 20a, 20b, la solución de niquelado puede encontrarse en una forma relativamente concentrada, como se ha dicho antes, bajo los efectos de concentración conjuntos producidos en la cuba primaria 14 y en la cuba secundaria 15. Dado que la bomba de vapor secundario se descarga a la atmósfera el vapor de agua sustraído de la solución de niquelado en la parte superior del depósito secundario 15 impide una acumulación de agua en la solución de niquelado en circulación. Con preferencia, se disponen las cosas para que el peso de vapor de agua introducido en la solución de niquelado en el condensador 13 por la bomba primaria de vapor 16 sea sensiblemente igual al peso del vapor de agua sustraído de esta solución en la cuba secundaria 15, y que la bomba secundaria de vacío 17 envía a atmósfera, manteniendo así el equilibrio deseado entre el peso de agua proporcionado y el peso de agua retirado a la solución de niquelado en circulación.

Las piezas con superficie catalítica se sumergen en el baño en la cuba de niquelado 12, lo que provoca el depósito de níquel sobre su superficie (en realidad de una aleación níquel-fósforo, cuya composición varía entre 89 y 97% de níquel y 3 y 11% de fósforo en peso) siendo las piezas retiradas del baño cuando se estima suficiente el espesor del depósito. Se ha llamado ya antes la atención

225657

sobre el hecho de que el niquelado sobre piezas catalíti-
cas altera la composición original del baño por la reduc-
ción de los cationes de níquel y la oxidación de los ani-
ones de hipofosfito y se ha explicado la caída del pH con
5 relación a su valor inicial. Es esto lo que hace indis-
pensable una regeneración de la solución de niquelado en
los compartimentos 20a ó 20b, reservados a este efecto,
con restablecimiento del pH inicial por adición de un reac-
tivo alcalino, de una sal de níquel soluble y de un hipofos-
10 fito soluble a fin de restablecer la composición ini-
cial del baño en cationes de níquel y aniones de hipofos-
fito. Las adiciones de reactivos necesarias a este efecto
se introducen en los compartimentos 20a ó 20b, donde se pro-
voca su disolución y su mezcla íntima antes de poner de
15 nuevo en circulación el baño corregido en el compartimen-
to de acumulación 19a ó 19b con los cuales los precedentes
se encuentran en comunicación.

Además, el conjunto del equipo comprende la
instalación de puesta a punto 30 que puede tener cinco cu-
20 bas 31 a 35 que, a voluntad, pueden ponerse en comunica-
ción con los conductos adecuados 36 y 37 que van a los com-
partimentos de regeneración 20a y 20b. De una manera más
precisa, las cubas 31 a 35 inclusive pueden unirse a vo-
luntad al conducto 36 por una de las válvulas 41 a 45 in-
25 clusive lo mismo que las cubas 31 a 35 inclusive pueden
unirse con el conducto 37 por cualquiera de las válvulas
51 a 55 inclusive. Por razones de comodidad, el reactivo



225657

alcalino puede ser tomado de una reserva de solución acuosa de sosa que se encuentra en del depósito 31. El reactivo a base de níquel, puede serlo de una reserva de sulfato de níquel acumulada en el depósito 32, y el reactivo a base de hipofosfito, de una reserva de solución acuosa de hipofosfito de sodio conservada en el depósito 33, pudiendo ser acumulado el agua en el depósito 34 y una solución de ácido sulfúrico en agua en el depósito 35. Es evidente que las válvulas 41, 42, 43 y 44 deben ser maniobradas de la manera deseada para que los reactivos contenidos en los depósitos 31, 32, 33 y 34 lleguen en cantidades deseadas al compartimento de regeneración 20a y que, asimismo, las válvulas 51, 52, 53 y 54 deben ser maniobradas de manera apropiada para llevar, en cantidades deseadas, los reactivos de los depósitos 31, 32, 33 y 34 al compartimento de regeneración 20b.

Finalmente, el conjunto comprende el aparato 60 que se emplea, como luego diremos detalladamente, para retirar iones de fosfito y otros pudiendo unirse a voluntad la entrada del aparato 60 a la parte inferior de la cuba secundaria de vacío 15 por la válvula de regulación 61 y pudiendo unirse la salida del aparato 60, a voluntad, con los compartimentos de regeneración 20a y 20b pasando por sus válvulas de regulación respectivas 62a y 62b.

Un modo de operar consiste en hacer circular continuamente la solución de níquelado desde uno de los depósitos (por ejemplo el depósito 11a) hasta la cuba de

225657

niquelado 21 para enviar la rueda de nuevo al depósito 11a; igualmente, se puede proceder de manera continua a la regeneración en el compartimento 20a instalado a este efecto, añadiéndole continuamente los reactivos deseados por
5 manejo apropiado de las válvulas 41, 42, 43 y 44. Es muy evidente que la regeneración de la solución de niquelado, conducida de esta manera, no puede restablecer su composición más que en lo que se refiere a los cationes de níquel, los aniones de hipofosfito y el pH, pero no res-
10 tablece la proporción de los iones que se han formado, acumulados gradualmente en el curso de las operaciones, tanto en razón de las reacciones de niquelado como de los reactivos añadidos. En otras palabras, a medida del desgaste de la solución de niquelado, se produce una acumu-
15 lación de aniones de fosfito, y, también, por los reactivos añadidos, se produce una acumulación de cationes de sodio y de aniones de sulfato, suponiendo que las soluciones regeneradoras están hechas con sulfato de níquel e hipofosfito de sodio, como hemos dicho más arriba.

20 Consiguientemente, después de haber regulado convenientemente, la utilización de la solución de niquelado de modo continuo, así como su regeneración por adiciones apropiadas, igualmente de modo continuo, es necesario perfeccionar la regeneración haciendo uso del dis-
25 positivo 60, de manera que se eliminen de los baños de niquelado los aniones de fosfito, lo mismo que los cationes de sodio y los aniones de sulfato. A este fin, se cie-



25357

5 rra la válvula de regulación 23a y se abren las válvulas de regulación 61 y 62b lo que permite poner en marcha el funcionamiento del aparato 60, como se explicará en lo que sigue con mayor detalle. La manipulación indicada permite hacer circular la solución de níquelado desde la parte inferior del depósito de vacío secundario 15 hasta el aparato 60 y luego hasta el compartimento de regeneración 20b del depósito 11b. En este momento, se regulan como convenga las válvulas 52, 53, 54 y 55 para suministrar la cantidad deseada de reactivos de puesta a punto al compartimen-
10 to de regeneración 20b, de manera que se restablezca virtualmente de la manera más exacta la composición de origen de la solución química de níquelado. Para obtener una retirada perfecta de la solución agotada de níquelado del depósito 11a, se abre la válvula de regulación 22a con el fin
15 de poner el depósito 11a en comunicación con la entrada de la bomba 18.

Las indicaciones que preceden muestran que la solución de níquelado, una vez agotada, es hecha circular desde el depósito 11a hasta el depósito de níquelado 12 y desde allí al aparato 60 y luego al depósito 11b. En una fase siguiente, la solución de níquelado restablecida a su forma inicial es hecha circular desde el depósito 11b hasta la cuba de níquelado 12, volviendo luego al compartimento de regeneración 20b del depósito 11b, cerrando
20 las válvulas de regulación 61, 23a y 22b y abriendo luego las válvulas de regulación 23b y 21b lo que pone fuera de
25

225657

circuito el funcionamiento del aparato 60.

Con la descripción que acaba de hacerse del modo operatorio del procedimiento continuo del niquelado, se comprende fácilmente que la solución de niquelado que circula desde el depósito 11 a través de la cuba de niquelado 12, se encuentra constantemente regenerada gracias a las adiciones de cationes de níquel, aniones de hipofosfito y aniones de hidróxido, sirviendo la instalación 30 para llevar a cabo la puesta a punto y que, cuando el sistema ha circulado así durante un tiempo predeterminado, resulta necesario llevar a cabo la regeneración por retirada de los aniones fosfito, de los aniones de sodio y de los aniones de sulfato, poniendo en circuito el aparato 60 y siguiendo una adición de cationes de níquel, de aniones de hipofosfito y de cationes de hidrógeno por medio del dispositivo 30. La utilización de la solución de niquelado durante un tiempo prefijado hasta que su agotamiento se manifieste por la acumulación de aniones de fosfito a una concentración que puede variar entre 0,7 y 1,5 moles por litro, punto que se alcanza normalmente cuando la composición inicial de la solución de niquelado en cationes de níquel ha sido llevada a 400-500^g por el proceso de regeneración continua haciendo uso del equipo de puesta a punto 30.

Si se examina ahora con más detalle el problema de la retirada de los aniones fosfito, al mismo tiempo que el de los aniones de sodio y de los aniones de sul-



225657

fato, de un baño agotado de níquelado, gracias al aparato 60, se observará que se puede recurrir a una cualquiera de las variantes de tratamiento después descritas. En el curso de tal tratamiento, se recuperan todos los productos útiles que encierra el baño agotado y se lleva el baño de níquelado a su composición inicial. Para este reajuste, es deseable desembarazar primeramente la solución agotada de los cationes de níquel que contenga, lo que se hace preferiblemente por cualquiera de los medios conocidos que evitan la introducción en la solución de iones extraños, por ejemplo por electrolisis o por permutación catiónica. Una eliminación previa de los cationes de níquel es eminentemente deseable porque toda la alteración del pH de la solución resultante de adiciones de reactivos provoca una modificación de la estabilidad del quelato y una precipitación del fosfito de níquel. La operación de filtración del fosfito de níquel es difícil; además, si se quiere recuperar el níquel del precipitado, es preciso disolverlo en un ácido, y extraerlo luego de la solución, lo que representa una operación adicional. Es preferible recurrir a una operación de permutación iónica para la recuperación del níquel antes que una electrolisis que provocaría una oxidación anódica del hipofosfito a fosfito. Por ejemplo, una columna cargada con una resina de permutación catiónica tales como las vendidas por Rhoem y Haas bajo el nombre "AMBERLITE"IR-120" o por Dow bajo el nombre "DOWEX 50" es completamente satisfactoria.



225657

Una resina de permutación de cationes del tipo indicado está constituida de ordinario en esencia por un polímero orgánico sintético estable e insoluble y por grupos funcionales activos de carácter ácido químicamente unidos al polímero y susceptibles de disociarse dando cationes de hidrógeno libres móviles que pueden proporcionar al polímero una carga negativa y conferirle un carácter del género de agua en un gel. Los grupos funcionales activos de carácter ácido fijados al polímero orgánico con el cual se encuentran asociados tienen sus superficies en contacto orientadas de manera que sean disociables, en todo o en parte, en el gel acuoso interno proporcionando iones negativos unidos al polímero y cationes de hidrógeno móviles intercambiables. Entre los polímeros típicos a los cuales pueden unirse grupos funcionales activos, de carácter ácido, se pueden citar: las resinas de fenol-aldehído, los copolímeros de polistireno y divinilbenceno, y otros análogos, y entre los grupos funcionales de carácter ácido susceptibles de convenir, pueden citarse: SO_3H , $-\text{COOH}$ y otros análogos. Normalmente, la relación "agua en gel" con el polímero debería ascender al menos a 15% del peso de la resina seca.

En el tratamiento que sigue, el fin principal buscado consiste en quitar primero la mayor parte de los aniones de fosfito, dejando tal cual en la solución los demás elementos constitutivos. Un fin secundario de este tratamiento es la retirada de al menos una parte de

225657

los cationes de sodio y de los aniones de sulfato a fin de mantenerlos entre ciertos límites, es decir, sin rebasar un nivel prefijado, de manera que se evite una acumulación excesiva. Para llegar a eliminar de una manera económica los aniones de fosfito, es preciso hacer uso de un reactivo barato, cuyos cationes formen un fosfito de menor solubilidad que el fosfito de níquel y cuyos aniones sean iguales que uno de los aniones ya contenidos en la solución agotada. Además, el catión de este reactivo no debe actuar como veneno catalítico respecto a la reacción de niquelado (como ocurriría en el caso del plomo). Finalmente, los productos orgánicos de adición (ácido láctico) etc.) contenidos en la solución deben formar sales solubles con los cationes del reactivo elegido. Esta última exigencia conduce a dar la preferencia a los baños 1 y 2 antes citados para la aplicación del procedimiento de niquelado continuo, dado que las sales alcalino-térreas del ácido láctico y del ácido propiónico, así como sus sales de metales pesados, son muy solubles en agua.

Según el tratamiento de una solución agotada de niquelado al cual se da la preferencia, los cationes de níquel son primero retirados por permutación catiónica, y luego se añade a la solución resultante hidróxido de calcio en ligero exceso con relación a la cantidad térricamente necesaria, para precipitar los aniones fosfito presentes en la solución. Se somete la masa obtenida a una agitación de 30 a 60 minutos, obteniendo de este mo-

20 MAR 1960

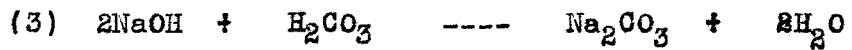
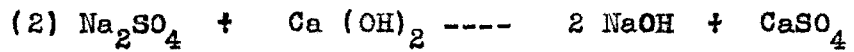
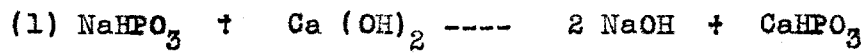


225657

do una precipitación prácticamente total de fosfito de calcio, después de lo cual se filtra. La torta obtenida se lava a continuación con agua fría: está constituida principalmente por fosfito de calcio con un pequeño porcentaje de sulfato de calcio. El filtrado obtenido se enfría entonces hasta una temperatura relativamente baja, entre 0 y 5° aproximadamente, mientras se hace burbujear en él durante 30 minutos aproximadamente una corriente de anhídrido carbónico lo que provoca la precipitación de sulfato de sodio. Luego se filtra la masa resultante, estando la torta separada formada en esencia por sulfato de sodio, que contiene pequeñas cantidades de carbonato de calcio, carbonato de sodio y bicarbonato de sodio. El filtrado final constituye la base de la solución de níquelado reconstituida, puesto que encierra esencialmente aniones hipofosfito, así como productos de adición orgánicos, (ácido láctico, etc.). Este filtrado recibe entonces una carga de sulfato de níquel y de hipofosfito de sodio, así como una pequeña cantidad de un producto de estabilización (tal como 1-3 mlgrs./litro de ión de plomo); se ajusta luego de la solución al pH deseado (normalmente de 4,6 aproximadamente) por adición de ácido sulfúrico o de sosa si es preciso. Hecho esto, la solución de níquelado reconstituida a su composición inicial puede servir de nuevo en el marco de un procedimiento de níquelado continuo.

Las reacciones químicas que intervienen en el curso del tratamiento de una solución de níquelado agotada son las siguientes:

225657



Las reacciones que intervienen en el tratamiento de un baño de níquelado agotado, según las modalidades arriba descritas, aparecerán claramente en el cuadro siguiente:



225657

CUADRO I

Baño agotado 2B

Ni ⁺⁺	0,07	-	0,08	mol/L
(H ₂ PO ₂) ⁻	0,22	-	0,24	"
(HPO ₃) ⁻⁻	0,75	-	0,80	"
SO ₄ ⁻⁻	0,60	-	0,70	"
Ca ⁺⁺	nada			"
Acido láctico	0,30			"
Acido propiónico	0,03			"

Puesta en contacto con resina de permutación catiónica

Resina de permutación catiónica

Ni⁺⁺

Producto efluyente

Ni ⁺⁺	mil		
(H ₂ PO ₂) ⁻	0,22	-	0,24 mol/L.
(HPO ₃) ⁻⁻	0,75	-	0,80 "
SO ₄ ⁻⁻	0,60	-	0,70 "
Ca ⁺⁺	nada		"
Acido láctico	0,30		"
Acido propiónico	0,03		"

225657

Producto
efluente

Filtrado I

Producto efluente (anterior)	Adición de Ca (OH) ₂		
	→	Ni ⁺⁺	nada
		(H ₂ PO ₂) ⁻	0,20 - 0,24 mol/L.
		(HPO ₃) ⁻⁻	0,07 - 0,13 "
		SO ₄ ⁺⁺	0,60 - 0,70 "
		Ca ⁺⁺	0,7 - 1,6 "
		Acido láctico	0,30 "
		Acido propiónico	0,03 "

Torta I

Ni ⁺⁺	nada		
(H ₂ PO ₂) ⁻	0,37	-	0,44 %
(HPO ₃) ⁻⁻	30,0	-	32,0 %
SO ₄ ⁻⁻	2,4	-	2,8 %
Ca ⁺⁺	30,1	-	30,8 %
H ₂ O	50,6	-	53,5 %

(Productos secos)



225657

Filtrado

Filtrado II

Filtrado
(anterior)

Enfriado a
0°C - 5°C y
adición de
CO₂

Ni ⁺⁺	nada		
(H ₂ PO ₂) ⁻	0,19	- 0,24	mol/L.
(HPO ₃) ⁻⁻	0,05	- 0,13	"
SO ₄ ⁻⁻	0,14	- 0,24	"
Ca ⁺⁺	nada	0,005	"
Acido láctico	0,30		"
Acido propiónico	0,03		"

Torta II

Ni ⁺⁺	nada	
(H ₂ PO ₂) ⁻	0,1 %	'
(HPO ₃) ⁻⁻	0,5 %	'
SO ₄ ⁻⁻	64,2 %	'
Na ⁺	28 - 33,5 %	' (Productos secos)
Ca ⁺⁺	2,4 %	'
H ₂ O	64,0 %	

Sometido a elución
por H₂SO₄

Resina de permutación catiónica
Ni⁺⁺

Ni⁺⁺
SO₄⁻⁻

225657

5 Se reúne el filtrado II con el eluato anterior, luego se reconstituye el baño añadiendo sulfato de níquel o hidróxido de níquel, ácido de hipofosforoso, un agente de estabilización (1-3 mlgrs./l Pb^{++}) y se ajusta el pH a 4,6 por medio de NaOH.

10 Cuando el tratamiento tal como se indica en el cuadro I se aplica a un baño agotado que contiene ácido succínico y ácido málico como productos de adición orgánicos, como ocurre, por ejemplo, para el baño IV, aproximadamente 10% de los iones succínicos y 10% de los iones málicos son retirados en forma de sales de calcio correspondientes en el precipitado I, lo que necesita la adición, en el filtrado II, de las cantidades de ácido succínico y de ácido málico, así sustraídas si se desea proceder a la reconstitución del baño.

15 A fin de demostrar el valor práctico de este tratamiento, se lleva un baño de níquelado agotado IV a su composición de origen según el procedimiento detallado en el cuadro I; se procede luego de nuevo al sistema de níquelado en continuo utilizando este baño IV regenerado, lo que da los resultados siguientes:

Designación del ciclo	1	2	3	4
Ganancia total de peso	23,97	45,25	40,97	30,50
25 Relación de níquelado $\times 10^4$ (grs./cm ² /min)	3,33	3,14	3,56	3,53
Relación de níquelado en mms. por hora	0,0247	0,0192	0,024	0,0238
Duración de níquelado en minutos	225	450	360	270
Aspecto	liso y brillante			



225657

En esta serie de cuatro ciclos, se procede al niquelado de piezas de acero bien decapadas y el revestimiento de níquel obtenido se muestra siempre liso y brillante dando entera satisfacción.

- 5 Según una segunda variante, menos deseable, de este tratamiento de baños de niquelado agotados, se omite la retirada de los cationes de níquel por permutación iónica previamente a la precipitación del fosfito; en este caso, la adición de hidróxido de calcio provoca la precipitación simultánea de fosfito de calcio y de fosfito de níquel
- 10 que después del filtrado se encuentra en la primera torta. Esta variante se comprende fácilmente examinando el cuadro siguiente:

225657

CUADRO I M

Baño agotado II B			Filtrado I		
Ni ⁺⁺	0,07 - 0,08 mol/L		Ni ⁺⁺	nada	
(H ₂ PO ₂) ⁻	0,22 - 0,24 "		(H ₂ PO ₂) ⁻	0,20 - 0,24 mol/L	
(HPO ₃) ⁻⁻	0,75 - 0,80 "		(HPO ₃) ⁻⁻	0,07 - 0,13 "	
SO ₄ ⁻⁻	0,60 - 0,70 "		SO ₄ ⁻⁻	0,60 - 0,70 "	
Ca ⁺⁺	nada		Ca ⁺⁺	0,7 - 1,6 "	
Acido láctico	0,30 "		Acido láctico	0,30 "	
Acido propiónico	0,03 "		Acido propiónico	0,03 "	

Adición
de
Ca(OH)₂

Torta filtrada I

Ni ⁺⁺	2,0 - 2,5%	'
(H ₂ PO ₂) ⁻	0,37 - 0,44%	'
(HPO ₃) ⁻⁻	30,0 - 32,0%	'
SO ₄ ⁻⁻	2,4 - 2,8%	' (productos secos)
Ca ⁺⁺	30,1 - 30,8%	'
H ₂ O	50,6 - 53,3%	



Filtrado I

(anterior)

Enfriado a 0°-5°C
y luego adiciona-
do de CO₂ dá

Filtrado II

Ni ⁺⁺	nada
(H ₂ PO ₂) ⁻	0,19 - 0,24 mol/L
(HPO ₃) ⁻⁻	0,05 - 0,13 mol/L
SO ₄ ⁻⁻	0,14 - 0,24 "
Ca ⁺⁺	nada a 0,005 "
Acido láctico	0,30 "
Acido propiónico	0,03 "

Torta II

Ni ⁺⁺	nada
(H ₂ PO ₂) ⁻	0,1 %
(HPO ₃) ⁻⁻	0,5 %
SO ₄ ⁻⁻	64,2 %
Na ⁺	28,0 - 33,5%
Ca ⁺⁺	2,4 % (productos secos)
H ₂ O	64,0 %

225657

Se reconstituye entonces el filtrado II anterior por adición de sulfato de níquel, etc., de ácido hipofosfórico, de agente estabilizador (1-3 mlgrs./l Pb^{++}) y por restablecimiento del pH a 4,6 por adición de hidróxido de sodio.

5

En relación con el cuadro I M, es preciso señalar que el níquel contenido en la torta filtrada I puede ser recuperado por disolución con ayuda de una resina de permutación catiónica del tipo antes especificado. Luego, la resina puede ser sometida a una elución en presencia de ácido sulfúrico, conteniendo el líquido obtenido Ni^{++} y SO_4^{--} y pudiendo servir como elemento de reconstitución del filtrado II, de la manera antes explicada.

10

Según una tercera variante del tratamiento de una solución del niquelado agotada, los cationes de níquel son primero retirados por permutación catiónica, luego se añade al líquido obtenido hidróxido de bario en ligero exceso con relación a la cantidad teóricamente requerida para precipitar los aniones de fosfito presentes en la solución. Esta variante se comprende fácilmente por el examen del cuadro siguiente:

15

20



20

225657

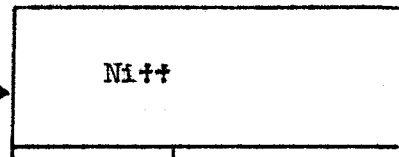
CUADRO II

Baño agotado IV C

NiCl_2	0,068 mol/L
NaH_2PO_2	0,225 "
Na_2HPO_3	0,74 "
Acido málico	0,2025 "
Acido succínico	0,20 "

Puesta en contacto con resina de permutación catiónica

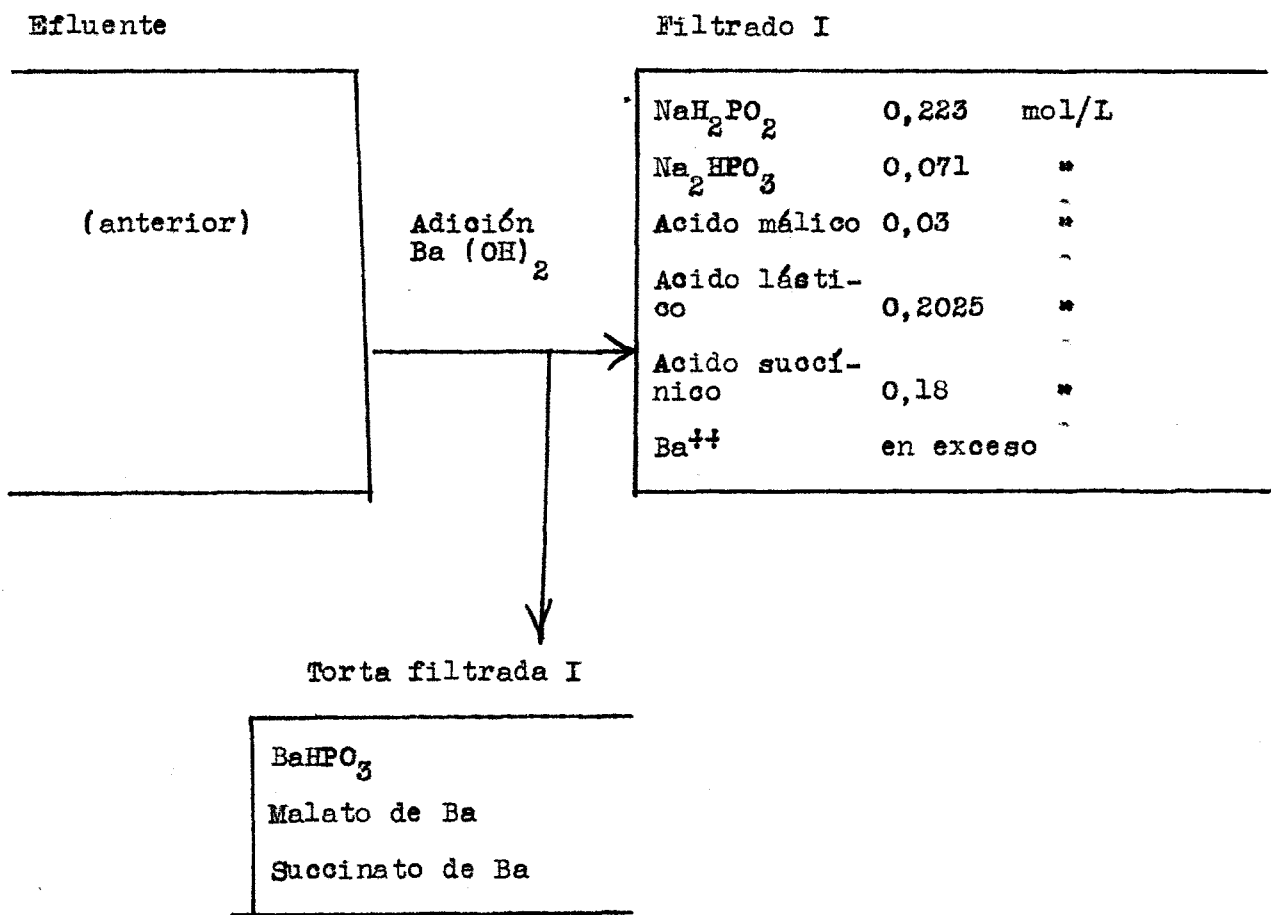
Resina de permutación catiónica



Efluente

Ni ⁺⁺	nada	
NaH_2PO_2	0,225	mol/L
Na_2HPO_3	0,74	"
Acido málico	0,06	"
Acido láctico	0,2025	"
Acido succínico	0,20	"

225657





1958

225657

Efluente

(anterior)

Añadir al filtrado I H_2SO_4 para restablecer un pH igual a 6,0 dejar digerir y luego filtrar, lo que da

Filtrado II

NaH_2PO_2	0,223	mol/L
Na_2HPO_3	0,071	"
Na_2SO_4	id.	"
Acido málico	0,03	"
Acido láctico	0,2025	"
Acido succínico	0,18	"

Torta filtrada II

$BaSO_4$

Se somete luego el filtrado II anterior a un enfriamiento y a un burbujeo de CO_2 según las indicaciones dadas en el cuadro I a fin de precipitar Na_2SO_4 , etc., y luego se filtra, lo que deja una torta III que consiste en esencia en Na_2SO_4 , correspondiendo el filtrado III separado del Na_2SO_4 al anterior filtrado II.

El filtrado III es luego devuelto a su composición original por adición de cloruro de níquel, ácido málico, ácido succínico y por tratamiento con hidróxido de sodio para restablecer el pH a 4,6 lo que da el baño de ni-

quelado deseado.

En relación con el cuadro II, se observará que virtualmente todos los iones de bario del filtrado I son eliminados gracias a la adición de ácido sulfúrico que provoca la precipitación de sulfato de bario.

Lo mismo que se puede aportar al tratamiento según el cuadro I una modificación según el cuadro I M según hemos explicado antes, se puede modificar el modo operativo según el cuadro II, de manera que se le haga corresponder al del cuadro II M. Según este tratamiento modificado del baño de niquelado agotado, los cationes de níquel presentes, no son retirados por un sistema de permutación de cationes, anteriormente a la precipitación del fosfito, de donde resulta que, por adición de hidróxido de bario al baño agotado, precipita a la vez fosfito de bario y fosfito de níquel, que se encuentran en la torta obtenida por filtración. En gracia a la brevedad, este proceso no será explicado aquí en detalle.

Según una cuarta variante del tratamiento del baño de niquelado agotado, los cationes de níquel son eliminados primero por permutación catiónica, después de lo cual se añade al líquido carbonato de magnesio en ligero exceso sobre la cantidad teóricamente requerida para precipitar los aniones de fosfito presentes en la solución. Es fácil comprender esta variante examinando el cuadro siguiente:



CUADRO III

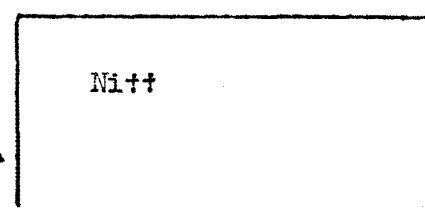
225657

Baño agotado IV D

Ni ⁺⁺	0,07 mol/L
NaH ₂ PO ₂	0,20 "
Na ₂ HPO ₃	0,86 "
Acido málico	0,06 "
Acido láctico	0,20 "
Acido succínico	0,20 "

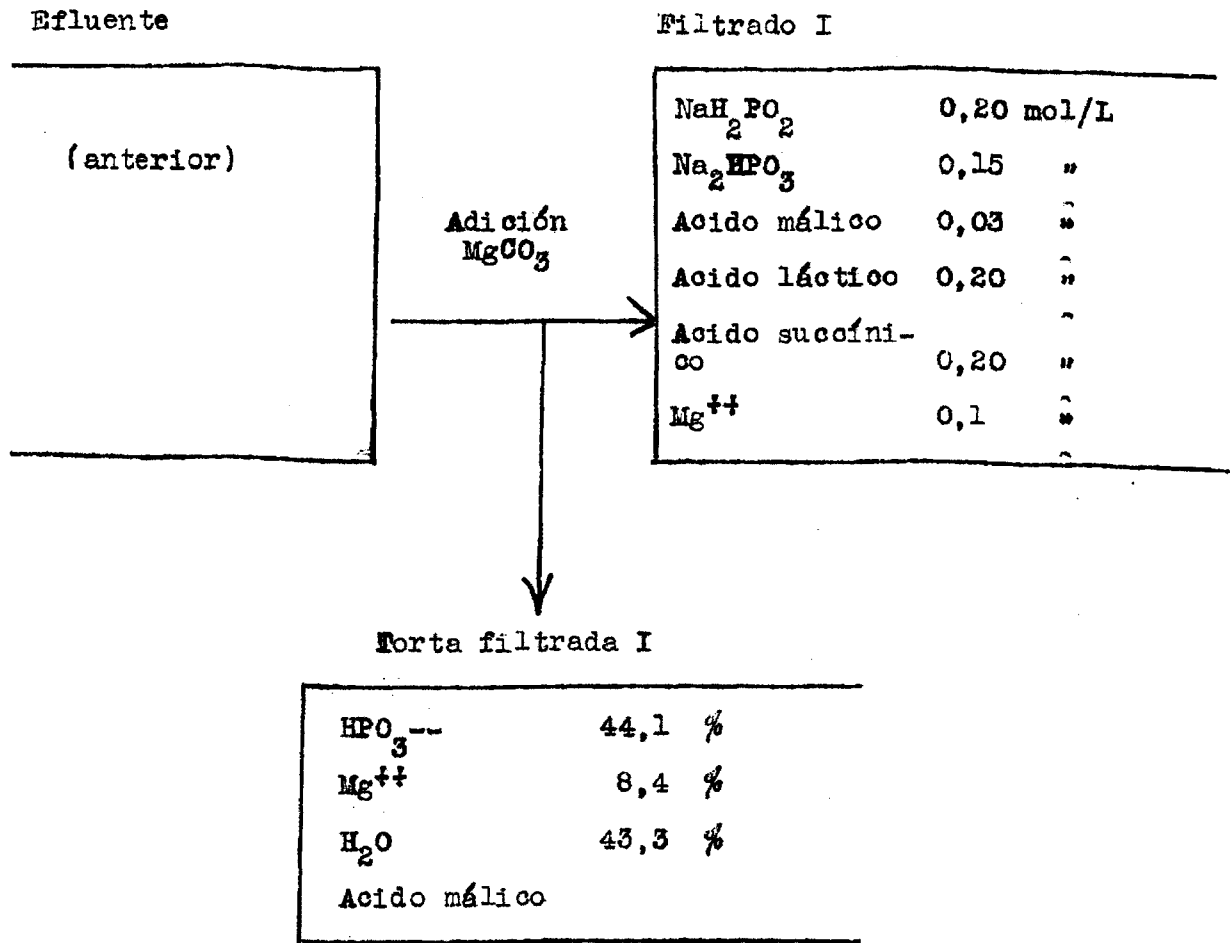
Puesta en contacto con resina de permutación catiónica

Resina de permutación catiónica



Ni ⁺⁺	nada
NaH ₂ PO ₂	0,20 mol/L
Na ₂ HPO ₃	0,86 "
Acido málico	0,06 "
Acido láctico	0,20 "
Acido succínico	0,20 "

12057



El filtrado I es sometido a enfriamiento y a burbujeo de CO_2 según las indicaciones dadas en el cuadro I a fin de precipitar el Na_2SO_4 , etc., luego se filtra, lo que da la torta I y I consistente esencialmente en Na_2SO_4 y el filtrado II que, después de separación del Na_2SO_4 , corresponde al filtrado I anterior.

Se reconstituye el filtrado II citando añadiéndole sulfato de níquel, hipofosfito de sodio, ácido málico y un agente de estabilización (1-3 mlgrs/l Pb^{++}) y luego se



5657

trata con hidróxido sódico para llevar el pH a 4,6 y restablecer así el baño de níquelado original.

Lo mismo que se ha podido modificar el tratamiento según el cuadro I para conformarse al cuadro I M se puede aportar al cuadro III una modificación, según el cuadro III M.

Según este tratamiento modificado, los cationes de níquel que encierra el baño agotado, no son retirados por permutación catiónica con anterioridad a la precipitación de los fosfitos de modo que, en el momento de la adición de carbonato de magnesio al baño agotado, hay precipitación simultánea de fosfito de magnesio y de fosfito de níquel cuyo conjunto forma la torta I después de filtración. Por razones de brevedad, no se describirá este modo operatorio con más detalle.

Según una quinta variante del tratamiento del baño de níquelado agotado, los cationes de níquel que contiene no son eliminados por permutación iónica con anterioridad a la precipitación del fosfito y, utilizando a este efecto sulfato férrico, se precipita solamente fosfito férrico e hipofosfito férrico que se obtiene, después de filtración, en forma de torta. Este proceso modificado se comprende fácilmente por el examen del cuadro siguiente:

225657

CUADRO IV

Baño agotado III B

Ni ⁺⁺	0,084 mol/L
20NaH ₂ PO ₂	0,201 "
Na ₂ HPO ₃	0,671 "
Acido láctico	invariable
Acido succínico	"

Regulación del pH a 3,0 por H₂SO₄ y luego adición de Fe₂(SO₄)₃

Filtrado I

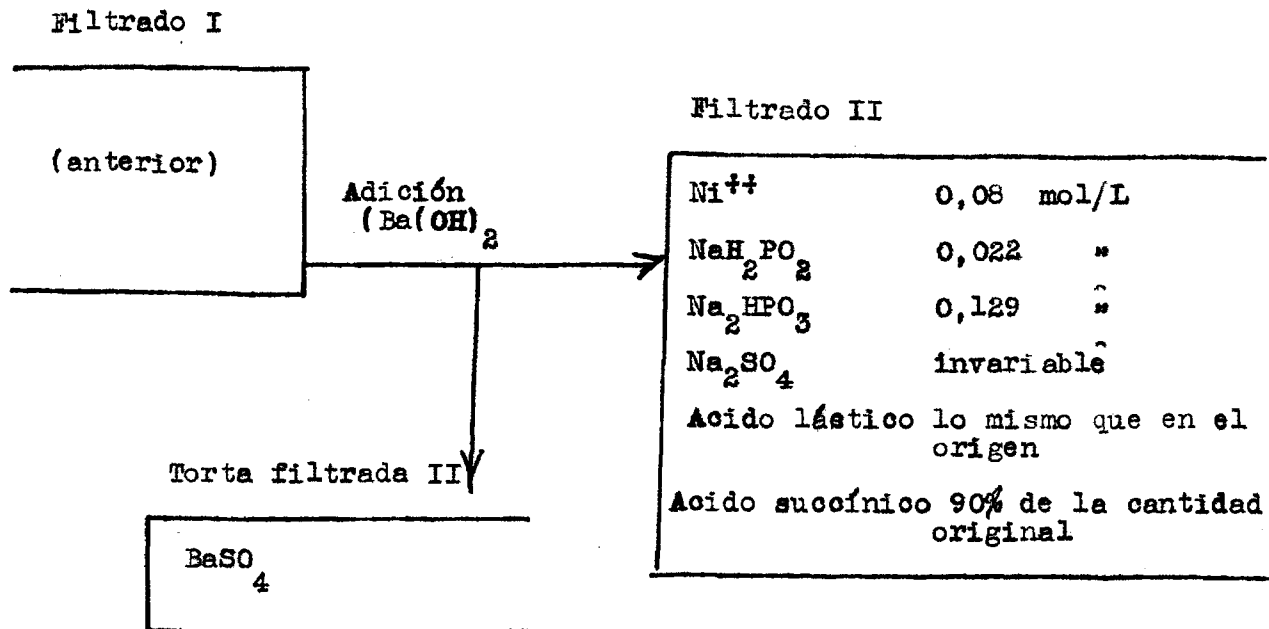
Ni ⁺⁺	0,08 mol/L
NaH ₂ PO ₂	0,022 "
Na ₂ HPO ₃	0,129 "
Na ₂ SO ₄	invariable
Acido láctico	íd. que en el origen
Acido succínico	90% de la cantidad original

Torta filtrada I

Fe ₂ (HPO ₃) ₃
Fe ₂ (H ₂ PO ₂) ₃



225657



El filtrado anterior se somete entonces a enfriamiento y al burbujeo de CO₂ según las indicaciones proporcionadas en el cuadro I para provocar la precipitación de Na₂SO₄, etc., luego se filtra para separar de él el precipitado o torta III consistente esencialmente en Na₂SO₄ correspondiendo el filtrado III, que se separa, al anterior filtrado II, después de retirar el Na₂SO₄.

Finalmente, se restablece la composición del filtrado II, de manera que se reconstituya al baño de níquelado de origen, añadiendo sulfato de níquel e hipofosfito de sodio y se trata con hidróxido de sodio para ajuste del pH al valor de 4,6.

A propósito del cuadro IV, se observará que el baño agotado III B es regulado primero a pH 3 por tratamiento con ácido sulfúrico, antes de la adición del sulfato fé-

rrico, de manera que se provoque la precipitación simultánea del fosfito férrico y del hipofosfito férrico. Se notará igualmente que los iones sulfato en exceso son retirados del filtrado I por reacción con hidróxido de bario que
5 provoca la precipitación del sulfato de bario.

Según lo que precede, es fácil comprender que la duración efectiva de vida útil de un baño de niquelado químico utilizado de modo continuo resulta considerablemente prolongada gracias al procedimiento de regeneración según
10 el invento que implica esencialmente la retirada de los aniones de fosfito cuya presencia es muy molesta. Aunque se pueda adoptar cualquiera de los modos de ejecución de acuerdo con los cuadros I, I M, II, II M, III, III M ó IV, para conseguir este objeto, se recomienda especialmente el modo de
15 ejecución según el cuadro I, que es el más ventajoso de todos para desembarazar el baño de los aniones de fosfito, de los cationes de sodio y de los aniones de sulfato, sin que sea necesario introducir en el baño aniones extraños, y permitiendo al propio tiempo proceder tantas veces como se desea a la aplicación del procedimiento de regeneración de los
20 baños agotados.

En la descripción que precede, se ha explicado cómo se procede para realizar una regeneración periódica o intermitente de un baño de niquelado continuo para desembarazarlo de sus aniones de fosfito, de sus cationes de
25 sodio y de sus aniones de sulfato; pero es evidente que el procedimiento de regeneración puede realizarse de modo continuo. Esto puede hacerse de una manera simple abriendo vál-

225657



vulas de regulación 61 y 62a (haciendo uso del depósito 11a) de manera que el aparato 60 sea conectado en derivación con relación al retorno directo de la solución de niquelado hacia el compartimento de regeneración 20a, quedando igualmente abierta la válvula de regulación 23a. Según este dispositivo, dos fracciones de la solución de niquelado procedentes del depósito de vacío secundario 15, van a pasar al compartimento de regeneración 20a, una directamente por la válvula de regulación 23a y la otra indirectamente por la válvula de regulación 61 y el aparato 60. Por tratamiento, según el procedimiento indicado, de la fracción de la solución que pasa por el aparato 60, la eliminación, en la medida deseada, de los aniones de fosfito, de los cationes de sodio y de los aniones de sulfato puede tener lugar de modo continuo evitando que, en la operación continua de niquelado se produzca un agotamiento excesivo del baño.

La descripción que antecede permite por tanto, comprender que el invento crea un procedimiento continuo de niquelado químico, muy ventajoso para la realización práctica en escala industrial, que implica una regeneración del baño de niquelado a medida de su agotamiento, por un procedimiento sencillo, lo que asegura al baño una duración muy larga y contribuye al funcionamiento eficaz del procedimiento continuo del niquelado químico.

Naturalmente, aunque se han descrito las formas de realización del invento a las cuales se da la preferencia, es evidente que pueden hacerse en ellas diversas modificaciones, sin salirse por eso del cuadro del invento.

225057

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 31 de Diciembre de 1954, bajo el núm. 479.040, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

NOTA

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 10 1ª. - Un procedimiento para el niquelado químico continuo, del tipo en el cual el objeto a niquelar es sumergido en un baño que contiene cationes de níquel y aniones de hipofosfito, circulando este baño entre un recinto de niquelado en que es mantenido a 90-100° y un recinto
15 de regeneración, en el que es devuelto a su composición inicial, procedimiento caracterizado porque esta regeneración consiste en eliminar la totalidad de los iones de fosfito que se han formado en el recinto de niquelado y
20 añadir una sal soluble de níquel y un hipofosfito soluble para devolver sus proporciones a sus valores iniciales.



225657

2^a. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1^a, caracterizado porque se mantiene además el pH del baño por adición de un agente alcalino soluble fuera del recinto del níquelado.

5 3^a.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1^a y 2^a, caracterizado porque se eliminan los iones de fosfito por adición de un reactivo que forma un fosfito insoluble sin introducir iones extraños y separando el precipitado formado.

10 4^a. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1^a a 2^a, caracterizado porque la operación de regeneración se efectúa sobre una parte solamente de la totalidad del baño en circulación, y se lleva a un grado tal que la composición del baño en el recinto del níquelado permanece constante.

15 5^a. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1^a a 4^a, caracterizado porque cada una de las fases de la operación de regeneración tiene lugar de modo continuo.

20 6^a. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos precedentes, caracterizado porque la sal de níquel es el sulfato de níquel y el hipofosfito es hipofosfito de sodio, comprendiendo además la operación de regeneración la eliminación de los aniones sulfato y de los cationes sodio en exceso.

25 7^a. - Un procedimiento de regeneración de un baño de níquelado químico, que contiene cationes de níquel

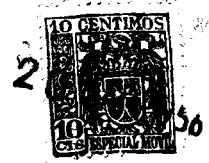
225657

y aniones de hipofosfito, así como un producto de adición orgánico a un pH determinado, del tipo considerado en los puntos 2º a 6º, conteniendo este baño además aniones fosfito indeseables, procedimiento caracterizado porque se
5 elimina una cantidad importante de los cationes de níquel y de los aniones fosfito sin modificar la cantidad de aniones hipofosfito ni la del producto de adición orgánico, y luego se restablecen las proporciones iniciales de iones de níquel e iones de hipofosfito y se reajusta el pH a su
10 valor inicial.

8º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 7º, caracterizado porque la eliminación comprende primero la retirada de los iones de níquel, y luego la precipitación de los iones fosfito, mientras que el reajuste del baño comprende la introducción, en el filtrado obtenido de la cantidad necesaria de sal soluble de níquel de hipofosfito soluble y de iones de reajuste del pH.
15

9º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 7º y 8º, caracterizado porque la retirada de los iones de níquel se obtiene por paso de la solución sobre una resina de permutación catiónica.
20

10º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 9º, caracterizado porque después de este paso de la solución sobre la resina de permutación de cationes, la precipitación de los fosfitos y la filtración de la solución, se somete dicha resina a una elución por
25 medio de un ácido, luego se reúnen la solución filtrada y



225657

el eluato para constituir el baño que sea reajusta a su composición inicial.

11^a. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 7 a 10, caracterizado porque la precipitación de los fosfitos se obtiene por adición de un hidróxido o carbonato alcalino-térreo.

12^a. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 11^a, caracterizado porque la precipitación de los fosfitos se obtiene por adición del hidróxido de calcio.

13^a. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 11^a, caracterizado porque la precipitación de los fosfitos se obtiene por adición de hidróxido de bario y porque, después de la filtración del fosfito de bario precipitado se trata la solución por ácido sulfúrico para precipitar el sulfato de bario.

14^a. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 11^a, caracterizado porque la precipitación de los fosfitos se obtiene por adición de carbonato de magnesio.

15^a. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 7^a, caracterizado porque se realiza la eliminación simultánea de los iones de níquel y de los iones de fosfito por adición, directamente al baño usado, de un hidróxido alcalino-térreo, tal como hidróxido de calcio, y luego, después de separación del precipitado, reajuste del baño a su composición inicial.

225657

5 16^o. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 7^o a 15^o, caracterizado porque contienen de el baño además de los iones sulfato y de los iones sodio, después de precipitación de los iones fosfitos y eliminación del precipitado, se trata la solución de modo que precipite el sulfato de sodio, se elimina el precipitado de sulfato de sodio y se reajusta la solución a su composición inicial.

10 17^o. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 16^o, caracterizado porque el tratamiento para la precipitación del sulfato de sodio consiste en un enfriamiento de la solución a una temperatura comprendida entre cero y 5°C.

15 18^o. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 16^o, caracterizado porque en el caso de que la precipitación de los fosfitos haya tenido lugar por medio de hidróxido alcalino-térreo, el tratamiento para la precipitación del sulfato de sodio consiste en un tratamiento por anhídrido carbónico, de modo que se elimine del baño a la vez el carbonato alcalino-térreo y el sulfato de sodio.

20 19^o. - Un procedimiento de regeneración de un baño de níquelado químico que contiene cationes de níquel y aniones de hipofosfito así como un producto de adición orgánico a un pH determinado, del tipo considerado en las reivindicaciones 1 a 6, conteniendo además este baño iones fosfito indeseables, procedimiento caracterizado por-



20

225657

que se eliminan de la solución simultáneamente una proporción importante de los iones fosfito y de los iones hipofosfito, sin arrastrar notablemente los iones de níquel y el producto de adición orgánico y sin introducir iones extraños, y luego se reajusta el baño a su composición inicial.

5

20^a. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 19^a, caracterizado porque esta eliminación se obtiene por precipitación por medio de sulfato férrico, siendo luego los iones sulfato eliminados por precipitación mediante hidróxido de bario.

10

21^a. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 20^a, caracterizado porque el tratamiento por sulfato férrico tiene lugar a un pH de aproximadamente 3.

15

22^a. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 7^a a 21^a, caracterizado porque el agente de adición orgánico es ácido láctico.

23^a. - Un procedimiento de niquelado químico de modo continuo.

20

Madrid, 20 MAR 1950

P.A.

Alberto de Elzaburo
Por Poder