

336062

P.- 34.247

M & T Case 617



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 25 de Enero de 1.967, con el nº 336.062

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de M & T CHEMICALS INC. entidad norteamericana,  
establecida en Rahway, Nueva Jersey, Estados Unidos de  
América, por:

” UN PROCEDIMIENTO PARA TRATAR UN BAÑO QUE CONTIENE CROMO  
TRIVALENTE, PARA CONVERTIR DICHO CROMO TRIVALENTE EN CRO-  
MO HEXAVALENTE ”

---

La presente invención se refiere al tratamiento de  
baños que contienen cromo. Más en particular, la invención  
se refiere a un método para reducir o disminuir la concen-  
tración de cromo trivalente en baños que contienen cromo,  
5 incluyendo baños de cromar.

Como es bien sabido por las personas versadas en la  
materia, se puede depositar cromo de baños de galvanoplás-  
tia que contienen ácido crómico,  $CrO_3$ , junto con sulfato



y otros materiales diversos. El cromo, tal como se deposita, se puede obtener en espesores muy finos, o decorativos, de hasta aproximadamente 5 micras, o en depositos industriales de cromo duro, que pueden tener un espesor de hasta tanto como 2500 micras, es decir, 2,5 mm. Durante la electrodeposición normal de cromado duro o decorativo, la deposición del cromo metálico puede estar acompañada por un aumento de la concentración de cromo trivalente,  $Cr^{+3}$ . Esta acumulación de la concentración de cromo trivalente puede aumentar debido a las impurezas disueltas o arrastradas, tales como cobre, hierro o níquel.

A medida que aumenta en el baño la concentración de cromo trivalente, se pueden observar muchas características indeseables y desventajosas. Los baños que contienen cantidades bastante apreciables de cromo trivalente (es decir, cromo trivalente en cantidades típicamente de 5 a 8 g/litro, o más), poseen menor poder de penetración o poder de deposición en zonas irregulares, y puede que las áreas de baja densidad de corriente no sean revestidas satisfactoriamente. Esta pérdida de poder de deposición en zonas irregulares es particularmente indeseable en el caso del chapeado decorativo.

La presencia de cromo trivalente en las concentraciones indicadas hace aumentar la resistencia del baño de galvanoplastia. Por tanto, se reduce el poder de deposición en zonas irregulares, y puede necesitarse más energía total para conseguir la densidad de corriente deseada, necesaria para cromar. Además, el mayor suministro de energía requerido eleva la temperatura del baño, lo que aumenta los requisitos de enfriamiento necesarios para mantener al baño

336062



a la temperatura deseada.

5 Como también es sabido, la presencia de tales altos niveles de cromo trivalente en los baños para cromado duro hace que en el cromo depositado se formen picaduras y arborescencias en mucho mayor grado que el que existiría en caso contrario. Además, disminuyen la velocidad de galvanoplastia y la eficacia del baño; y, por tanto, se necesitan tiempos más largos, a igualdad de corriente, para alcanzar el espesor de revestimiento deseado.

10

Según las técnicas anteriores, cuando la concentración de cromo trivalente de un baño de cromar se eleva muy por encima del nivel de 5 g/litro, y ciertamente cuando aumenta hasta de 2 a 3 veces esta cantidad, se puede tratar el baño para reducir el nivel de cromo trivalente. Esto se puede efectuar corrientemente sacando del baño la solución por bombeo, enfriandola, diluyendola o sangrándola, y haciendo pasar luego la solución a través de un sistema apropiado de intercambio de iones, en el que se elimina el cromo trivalente. La solución así tratada se podría usar luego como solución para mantenimiento del baño.

15

20

Un objeto de la invención es proporcionar una nueva técnica para reducir la concentración de cromo trivalente en baños que contienen cromo, tipificados por los baños de cromar. Otros objetos de la invención serán evidentes para las personas versadas en la técnica, por examen de la descripción siguiente.

25

Según algunos de sus aspectos, el procedimiento de la invención, para tratar un baño que contiene cromo tri-

30



valente, para convertir dicho cromo trivalente en cromo hexavalente, comprende mantener en dicho baño un cátodo electrolizador de área predeterminada, cuya superficie está en contacto eléctrico íntimo con un material en un estado bajo de sobretensión respecto al hidrógeno, elegido del grupo que consta de compuestos de hierro decapado, platino, paladio, rodio, iridio y níquel; mantener en dicho baño un ánodo electrolizador que tiene un área superficial al menos igual al área de dicho cátodo; y electrolizar dicho baño, entre dicho cátodo electrolizador y ánodo electrolizador, con una densidad de corriente anódica electrolizadora de al menos 0,3 amperios por decímetro cuadrado ( $\text{amp}/\text{dm}^2$ ), con lo que dicho cromo trivalente de dicho baño se convierte en dicho cromo hexavalente.

La invención puede ser particularmente útil en sistemas de cromar, y para mayor conveniencia se hará en lo sucesivo referencia a tales sistemas. Entre los sistemas de cromar en que el procedimiento de la invención puede tener particular ventaja, se pueden incluir los sistemas de cromo decorativo o duro. En un sistema decorativo típico, el baño puede contener típicamente de 200 a 400 g/litro, por ejemplo 250 g/litro, de ácido crómico  $\text{CrO}_3$ , y de 0,5 a 5,0 g/litro, por ejemplo 1,0 g/litro, de ión sulfato  $\text{SO}_4^{=}$ , junto con otros ingredientes deseados, típicamente de 1,0 a 6,0 g/litro, por ejemplo 2,0 g/litro, de ión silicofluoruro (expresado como silicofluoruro potásico). El cromado, en tal sistema decorativo, se puede efectuar a de 35 a 90°C, típicamente de 40 a 60°C, durante de 1 a 15 min, por ejemplo 5 min, con una densidad de corriente catódica de 5 a 90, y típicamente de 12 a 45  $\text{amp}/\text{dm}^2$ , y



con una densidad de corriente anódica aproximadamente igual que la densidad de corriente catódica, para producir un revestimiento de cromo que tiene un espesor de 0,125 a 5,0 micras, por ejemplo 0,75 micras. En tal sistema puede ser corriente usar un ánodo de plomo, incluyendo un ánodo de dióxido de plomo.

Típicamente, en un sistema de cromo duro, el baño puede contener de 100 a 400 g/litro, por ejemplo 200 g/litro, de ácido crómico ( $CrO_3$ ), y de 0,5 a 5,0 g/litro, por ejemplo 1,5 g/litro, de ión sulfato ( $SO_4^{=}$ ), junto con otros ingredientes deseados, típicamente de 1,0 a 6,0 g/litro, por ejemplo 2,0 g/litro, de ión silicofluoruro (añadido como silicofluoruro potásico). El cromado en tal sistema de cromado duro o industrial, se puede efectuar a de 35 a 90°C, por ejemplo 55°C, durante de 0,1 a 24 horas, por ejemplo 2 horas, con una densidad de corriente catódica de 5 a 150 amp/dm<sup>2</sup>, y típicamente igual a 50 amp/dm<sup>2</sup>, y con una densidad de corriente anódica de aproximadamente 5 a 150 amp/dm<sup>2</sup>, produciendo un cromado que tiene un espesor de, por ejemplo, 75 micras. En tal sistema puede ser común el uso de un ánodo de plomo, incluyendo un ánodo de dióxido de plomo.

Los cátodos de metal base que se pueden revestir por tales procedimientos pueden ser aquellos metales sobre los que se desea un cromado. Típicamente, tales metales pueden ser hierro o fundición de hierro, o aleaciones de hierro, incluyendo aceros tales como aceros inoxidable, aceros de bajo contenido de carbono, aceros al níquel, aceros al cromo-níquel, etc, particularmente cuando estos metales están en estado sólido brillante muy pulido. Se pueden revestir

336062



metales no ferreos, incluyendo níquel, cobre, latón, cinc y aluminio. Es corriente revestir primero estos metales con una capa de níquel, frecuentemente precedida por una capa de cobre.

5            Cuando se hacen baños de cromar, útiles para cromado duro o decorativo, la concentración de cromo trivalente puede ser despreciable, típicamente menor que aproximadamente 1,0 g/litro. A medida que se electroliza la solución, el cromo hexavalente presente se puede reducir a  
10 cromo trivalente, por acción de agentes reductores inadvertidamente introducidos en el baño por arrastre, por contaminantes, o por disolución de metales, o por la acción reductora que tiene lugar en el cátodo. De esta forma, la concentración de cromo trivalente en los baños decorativos puede aumentar hasta de 5,0 a 15,0 g/litro, por  
15 ejemplo 10,0 g/litro, y en los baños de cromo duro hasta de 10,0 a 25,0 g/litro, por ejemplo 15,0 g/litro, punto en el que los baños se pueden caracterizar indeseablemente por una mayor resistencia, menor poder de deposición  
20 en zonas irregulares, pérdida de velocidad de deposición, y mayor tendencia a producir depósitos picados y bastos.

La concentración de cromo trivalente se puede reducir, por la práctica de la invención, manteniendo en un baño de cromar, preferiblemente en el mismo baño para galvanoplastica en que se esté llevando a la practica el método de galvanoplastia, un ánodo electrolizador y un cátodo electrolizador, además del ánodo de galvanoplastia y  
25 cátodo de galvanoplastia normalmente presentes. El cátodo electrolizador debe ser un cátodo de área predeterminada, y su superficie debe estar en íntimo contacto eléctrico  
30

336062



con un material en estado bajo de sobretensión respecto al hidrógeno, elegido del grupo que consta de compuestos de hierro decapado, platino, paladio, rodio, iridio y níquel. El cátodo adicional o electrolizador que se puede  
5 usar en la práctica de la invención, puede estar formado, según una realización, por un material elegido del grupo que consta de platino, paladio, rodio, iridio y níquel, teniendo una superficie de metal en estado bajo de sobretensión respecto al hidrógeno. Sin embargo, en una rea-  
10 lización preferida, el cátodo electrolizador puede ser cualquier metal de base, incluyendo hierro, tal como fundición de hierro y acero, incluso aceros inoxidables, aceros de bajo contenido de carbono, aceros al níquel, aceros al cromo, aceros al cromoníquel, etc, o metales no féreos  
15 tales como níquel, cobre, latón, cinc, aluminio, etc. Este cátodo puede comprender un metal cuya superficie esté en íntimo contacto eléctrico, por ejemplo revestida de un material tal como un compuesto de hierro decapado, platino, paladio, rodio, iridio, níquel, etc, en estado bajo  
20 de sobretensión respecto al hidrógeno. Tales materiales, en su forma con baja sobretensión respecto al hidrógeno, se pueden caracterizar convenientemente por un estado superficial de fina división. Los materiales con baja sobretensión respecto al hidrogeno están descritos en la página  
25 116 de Reference Electrodes, por Ives y Janz (1.961), Academic Press, New York. Un cátodo electrolizador tal como el aquí descrito, que tiene una superficie en estado bajo de sobretensión respecto al hidrógeno, permanece exento de cromado en un baño de cromar. Un cátodo particularmente preferido puede ser la fundición de hierro,  
30



5 cuya superficie es un compuesto químicamente decajado,  
en estado bajo de sobretensión respecto al hidrógeno. El  
decajado puede ser típicamente resultado de la acción de  
ácido sobre un compuesto de hierro tal como carburo de hie-  
5 rro, nitruro de hierro o fosfuro de hierro.

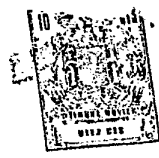
Estas superficies se pueden poner en contacto eléc-  
trico íntimo con el cátodo electrolizador (que preferible-  
mente ha sido limpiado o preparado) de un cierto número de  
maneras. Un método muy conveniente para aplicar la super-  
10 ficie al cátodo es por deposición, típicamente eléctrica,  
química o deposición por inmersión, desde una solución que  
contiene los iones de un metal concreto. Este revestimien-  
to o deposición se puede efectuar, por ejemplo, por pulveri-  
zación, puesta en contacto, aplicación a pincel, inmersión,  
15 galvanoplastia, revestimiento por inmersión por un procedi-  
miento similar a la técnica de niquelado químico, etc. Cuan-  
do los iones del metal entran en contacto con el cátodo, el  
primero se puede reducir químicamente, formando un depósi-  
to del metal sobre la superficie del metal base; y tales  
20 depósitos pueden estar típicamente en forma de metal fina-  
mente dividido, por ejemplo negro de metal, tal como negro  
de platino, negro de paladio o negro de níquel.

En la práctica de la invención se pueden emplear  
tambien compuestos del metal, incluyendo sales, ácidos,  
25 etc. Por ejemplo, se pueden emplear soluciones de ácido  
cloroplatínico como fuente de iones platino. Se pueden em-  
plear compuestos metálicos equivalentes similares. Cuando  
el metal puede existir en más de un estado de oxidación o  
valencia, se puede emplear en general cualquiera de ellos.  
30 Entre los compuestos metálicos iónicos típicos que se pue-



den usar para obtener depósitos metálicos, que pueden hallar preferiblemente uso en la práctica de la invención, se incluyen el dicloruro de paladio, ácido cloroplatínico, cloruro de platino, dinitrito de platino diamina, cloroplatinato potásico, cloroplatinato potásico, cloruro tetramino platinoso, fluoruro tetramino platinoso, nitrato de paladio, cloruro de rodio, tetracloruro de iridio, ácido cloroirídico, etc. Se pueden emplear otros depósitos. Entre los compuestos preferidos se pueden incluir el cloruro de paladio, cloruro de rodio, y ácido cloroplatínico, en soluciones acuosas. Se pueden emplear soluciones de ellos en disolventes orgánicos tales como etanol, propanol, acetona, benzaldehído, éter, etc.

En una realización preferida, cuando se desea tratar un cátodo tal como una varilla o tira de acero, a usar en la práctica de la invención, el cátodo puede estar revestido, por ejemplo, de platino, por aplicación a pincel o por tratamiento de la superficie en cuestión tal como por inmersión de la pieza en una solución acuosa (o no acuosa) de una sal compleja, tal como un complejo de sal de platino, es decir que contenga cloruro,  $PtCl_6^{=}$ , que puede estar presente como sal de metal alcalino del mismo, por ejemplo  $Na_2PtCl_6$ . Típicamente se puede usar una solución acuosa que contenga al menos desde aproximadamente 0,01 g/litro, hasta el límite de solubilidad, por ejemplo 3 g/litro, de platino metálico en forma de complejo, añadido como ácido cloroplatínico, y de 4 a 550 g/litro, preferiblemente de 20 a 30 g/litro, de cloruro sódico. Una característica particular de la invención es que la presencia de cloruro sódico en la solución indicada de platino



permite gran grado de control de la velocidad de deposición de platino; tambien comunica al depósito un color oscuro caracteristico que facilita la aplicación; y además comunica al platino mayor grado de adherencia. El metal base  
5 se puede pintar con esta solución, que se puede dejar permanecer sobre él durante típicamente de 15 a 30 seg. Durante este periodo, el platino metálico finamente dividido puede revestir al metal de base.

10 Cuando el cátodo electrolizador ha adquirido tal revestimiento, se puede retirar la solución, tal como por lavado o aclarado con agua, y el cátodo así tratado puede estar entonces listo para su uso posterior.

En otra realización, el cátodo electrolizador se puede sumergir en una solución de ión paladio, por ejemplo  
15 de cloruro de paladio (que tenga una concentración de al menos aproximadamente 0,1 g/litro, hasta 25 g/litro, preferiblemente 4 g/litro), y sumergir durante al menos aproximadamente de 1 a 2 seg; luego se puede retirar el cátodo de la solución, aclarar, limpiar, y usar luego como se expone más adelante.  
20

Según otra realización de la invención, el cátodo (típicamente de acero) se puede tratar aplicando sobre él a pincel, o por pulverización, una solución de la sal metálica concreta, y dejando que la solución permanezca en  
25 contacto con la superficie del cátodo durante un periodo de tiempo suficientemente largo (al menos 1 seg, y típicamente de 1 a 2 seg), para asegurar una reacción adecuada.

Según ciertos aspectos preferidos de la invención,  
30 el cátodo puede estar hecho de un trozo de fundición de



hierro, incluyendo aleaciones de fundición de hierro con alto contenido de carbono, y acero cementado o nitrurado, y la superficie con baja sobretensión respecto al hidrógeno se puede formar por decapado, por ejemplo por decapado de la superficie del cátodo en ácidos minerales, preferiblemente en ácido clorhídrico diluido. Un cátodo de fundición de hierro decapado tiene una superficie en estado bajo de sobretensión respecto al hidrógeno, y resiste al cromado, aparentemente debido a la acción del ácido sobre los compuestos de hierro que pueden estar presentes, tal como carburo de hierro, nitruro de hierro o fosforo de hierro.

Según otro aspecto de la invención, el metal con baja sobretensión respecto al hidrógeno, que se ha de poner en contacto eléctrico íntimo con la superficie del cátodo electrolizador, puede ser proporcionado mediante una hoja perforada delgada, incluyendo tela metálica, metal expandido, metal perforado, etc. Tal hoja se puede poner en contacto eléctrico íntimo con, y preferiblemente poner en posición inmediatamente adyacente a, y eléctricamente conectada a, las áreas superficiales del cátodo electrolizador. La propia hoja perforada puede estar hecha de un metal de baja sobretensión respecto al hidrógeno, o puede ser un metal base (por ejemplo acero) revestido de un metal con baja sobretensión respecto al hidrógeno, tal como platino, paladio, etc, de la forma antes indicada. El cátodo electrolizador se puede sobredepositar preferiblemente con y contiguo a la hoja delgada perforada.

La cantidad de metal con baja sobretensión respecto al hidrógeno que se puede emplear puede ser muy pequeña. Se pueden emplear cantidades mayores, pero puede hallarse



que tales cantidades mayores, aunque producen superficies más gruesas, pueden no comunicar ningún perfeccionamiento apreciable. Aunque la cantidad preferida de metal puede ser esencialmente la cantidad requerida para formar una  
5 capa monoatómica del mismo sobre el cátodo, puede hallarse se que no es necesario formar una capa monoatómica continua. En vez de éello, el metal de baja sobretensión respecto al hidrógeno puede estar presente en forma de islotes discretos, y una porción considerable del área tratada del cátodo puede aparecer sin cubrir superficialmente. De todas  
10 formas, se puede hallar que los islotes diseminados de metal de baja sobretensión respecto al hidrógeno son enteramente eficaces para los fines de la invención, es decir, para evitar la deposición de cromo en la totalidad del  
15 área del cátodo electrolizador usado; el metal de baja sobretensión respecto al hidrógeno facilita también el desprendimiento inofensivo de hidrógeno sobre el cátodo electrolizador.

En la práctica del procedimiento de la invención  
20 se puede emplear un aparato para galvanoplastia que comprende un baño acuoso que contiene cromo, y en el que se mantiene un cátodo electrolizador de área predeterminada, cuya superficie está en contacto eléctrico íntimo con un material en estado bajo de sobretensión respecto al hidrógeno, elegido del grupo que consta de compuestos de hierro  
25 decapado, platino, paladio, rodio, iridio, níquel; un ánodo electrolizador que tiene un área superficial que puede ser al menos igual al área superficial de dicho cátodo electrolizador; un cátodo de galvanoplastia y un ánodo de galvanoplastia; una fuente de corriente electrolizadora, conec-  
30



tada a dicho cátodo electrolizador y dicho ánodo electrolizador; y una fuente de corriente de galvanoplastia, conectada a dicho cátodo de galvanoplastia y a dicho ánodo de galvanoplastia.

5            En el aparato antes descrito, el cátodo electrolizador en contacto íntimo con material de baja sobretensión respecto al hidrógeno, y el ánodo electrolizador, se pueden poner en posición en cualquier punto del baño de galvanoplastia, aunque preferiblemente estarán fuera de la inter-  
10 posición directa entre el ánodo de galvanoplastia y la posición en que los artículos son cromados ordinariamente (es decir, el cátodo de galvanoplastia). Típicamente, el cátodo electrolizador puede estar situado, por ejemplo, a un lado de su ánodo, o detrás de él y entre él y la pared del  
15 depósito. Opcionalmente, se puede poner en el baño, entre los circuitos eléctricos de galvanoplastia y de electrolisis, un tabique poroso, por ejemplo de material poroso o perforado, o de tela plástica, tal como polipropileno, polidicloruro de vinilo, politetrafluoretileno, etc. Preferi-  
20 blemente, los ánodos electrolizadores pueden tener un área total de 1 a 10 veces mayor que el área del cátodo electrolizador.

En la figura se muestra una realización específica de este aspecto de la invención, donde un baño 10 de cromo-  
25 mar contiene un ánodo 11 de galvanoplastia y un cátodo 12 de galvanoplastia. El ánodo 11 de galvanoplastia y cátodo 12 de galvanoplastia están conectados por los conductores 15 y 16 a una fuente de corriente de galvanoplastia, que no se muestra. En esta realización, el baño contiene tam-  
30 bien los ánodos 14 adicionales o electrolizadores, y el



cátodo 13 adicional o electrolizador. El cátodo 13 electrolizador y los ánodos 14 electrolizadores están conectados por los conductores 17 y 18 a una fuente de corriente electrolizadora, que no se muestra. También hay presente  
5 un tabique 19 de plástico poroso, entre los electrodos de galvanoplastia y de electrolisis.

Los ánodos que se pueden emplear en la invención pueden ser de platino, oro, plomo, incluyendo dióxido de plomo, etc, más preferiblemente de plomo o dióxido de plomo. Cuando se emplean electrodos de galvanoplastia en baños que contienen electrodos electrolizadores, el ánodo de galvanoplastia y el ánodo electrolizador son preferiblemente del mismo material, por ejemplo plomo o aleación de plomo, o dióxido de plomo.

15 En la práctica del procedimiento de la invención para convertir cromo trivalente en cromo hexavalente, se puede hacer pasar una corriente entre el cátodo 13 electrolizador y los ánodos 14 electrolizadores, de la figura. Preferiblemente, la densidad de corriente en el ánodo electrolizador será mayor que aproximadamente  $0,3 \text{ amp/dm}^2$   
20 y típicamente será de  $1,0$  a  $5,0 \text{ amp/dm}^2$ . El cromo trivalente se puede generar durante el cromado, a medida que se deposita cromo sobre el cátodo 12 de galvanoplastia según pasa la corriente entre el ánodo 11 de galvanoplastia y el  
25 cátodo 12 de galvanoplastia. El cromo trivalente se puede volver a oxidar a cromo hexavalente en los ánodos 14 electrolizadores. Durante la oxidación de cromo trivalente en los ánodos electrolizadores 14, se puede observar que la presencia del metal de baja sobretensión respecto al hidrógeno, en íntimo contacto eléctrico con la superficie del  
30



cátodo 13 electrolizador , permite el desprendimiento de hidrógeno sin deposición de nada de cromo metálico en las superficies del cátodo 13 electrolizador. Se puede establecer una uniformidad en todo el baño, por agitación de la  
5 solución, tal como por agitación exterior; sin embargo, más corrientemente, la agitación normal que tiene lugar dentro del baño de cromar (debido al desprendimiento de gases tales como hidrógeno y oxígeno) puede ser suficiente para proporcionar uniformidad.

10 Según algunos de sus aspectos, el procedimiento de la invención se puede efectuar en un procedimiento de tratar un baño de cromar que contiene cromo trivalente, para convertir el cromo trivalente en cromo hexavalente, el cual comprende mantener un ánodo de galvanoplastia y  
15 un cátodo de galvanoplastia en un baño que contiene cromo hexavalente; revestir dicho cátodo de galvanoplastia, haciendo pasar una corriente de galvanoplastia entre dicho ánodo de galvanoplastia y dicho cátodo de galvanoplastia, con lo que se deposita cromo sobre dicho cátodo de galva-  
20 noplastia y se forma cromo trivalente en dicho baño; mantener en dicho baño un cátodo electrolizador, de área pre-determinada, cuya superficie está en íntimo contacto eléctrico con un material en estado bajo de sobretensión respecto al hidrógeno, elegido del grupo que consta de compues-  
25 tos de hierro decapados, platino, paladio, rodio, iridio y níquel, y un ánodo electrolizador que tiene un área superficial al menos igual al área de dicho cátodo electrolizador; y electrolizar dicho baño, entre dicho cátodo electro-  
lizador y dicho ánodo electrolizador, con una densidad de  
30 corriente del ánodo electrolizador al menos igual a 0,3



amp/dm<sup>2</sup>, con lo que dicho cromo trivalente de dicho baño se convierte en dicho cromo hexavalente.

En la realización preferida, el sistema de cátodo y ánodo electrolizadores se puede hacer funcionar durante el funcionamiento del cromado, Cuando la densidad de corriente del ánodo electrolizador preferida se mantiene sobre el sistema de ánodo electrolizador que tiene un área superficial calculada, se hallará que la concentración de cromo trivalente puede ser mantenida a un nivel menor de 5 g/litro, y típicamente menor de aproximadamente 3 g/litro. En la realización preferida se ha hallado que el sistema electrolizador puede mantener el nivel de cromo trivalente en el muy bajo nivel en que puede estar en un baño nuevo sin usar.

La práctica de la invención se puede observar en los ejemplos siguientes. Todas las partes son en peso, salvo que se indique otra cosa.

#### Ejemplo 1

En este ejemplo se puede preparar un baño de cromar que contiene 23,7 partes de ácido crómico, 0,72 partes de sulfato de estroncio, 1,50 partes de silicofluoruro potásico, 3,15 partes de dicromato potásico y 0,63 partes de cromato de estroncio, en un total de 100 partes de solución acuosa. Este baño de galvanoplastia, recientemente preparado, se puede analizar por técnicas analíticas normales, hallándose que no contiene sustancialmente nada de cromo trivalente. Para generar artificialmente cromo trivalente, se pueden añadir a la solución 0,53 partes de azúcar de caña, como agente reductor; después de esta adición se puede



analizar el baño, hallandose que contiene 21,4 partes (214 g/litro) de ácido crómico y 1,32 partes (13,2 g/litro) de cromo trivalente.

5 Luego se puede electrolizar el baño con dos ánodos de plomo, que tienen un área superficial total de 0,6 dm<sup>2</sup>, y un cátodo de acero que tiene un área superficial de 0,6 dm<sup>2</sup>, y que, antes de su uso, se había sumergido en 1.000 partes totales de una solución acuosa que contenía 4 partes de cloruro de paladio, 20 partes de cloruro sódico, y el ácido clorhídrico suficiente para reducir el pH hasta 1,5, para depositar sobre su superficie una capa de paladio, de baja sobretensión respecto al hidrógeno. El cátodo se puede dejar en la solución durante 15 seg. retirar y lavar, produciendo así un cátodo electrolizador.

15 Se puede hacer pasar una corriente entre el cátodo electrolizador y los ánodos, con una densidad de corriente catódica igual a 31 amp/dm<sup>2</sup> y una densidad de corriente anódica igual a 31 amp/dm<sup>2</sup>, durante 24 horas. Después de electrolizar durante 24 horas se puede analizar la solución, para determinar la concentración de cromo trivalente y de ácido crómico. Se puede hallar que esta solución, a la que se ha añadido azúcar de caña-antes de la electrolisis, y que contenía 21,4 partes (214 g/litro) de ácido crómico y 1,32 partes (13,2 g/litro) de cromo trivalente, al 20 cabo de 24 horas de electrolisis contiene 23,2 partes (232 g/litro) de ácido crómico y 0,41 partes (4,1 g/litro) de cromo trivalente.

Así, se observará que en esta realización concreta se puede reducir la concentración de cromo trivalente, desde 13,2 g/litro en un baño que contiene una cantidad sus-



tancial de cromo trivalente, hasta 4,1 g/litro, disminución en un factor de aproximadamente 69 %, mientras que en un sistema ordinario de cromar, con una relación entre ánodo y cátodo igual a 1 : 1 durante el cromado, la concentración de cromo trivalente continuaría siendo de al menos 5 aproximadamente 13,2 g/litro.

### Ejemplo 2

En esta realización del procedimiento de la invención se puede seguir el procedimiento del Ejemplo 1, salvo en que el cátodo electrolizador empleado en este ejemplo puede tener un área superficial igual de solo la mitad que la del Ejemplo 1, y, por tanto, la relación entre área superficial del ánodo y área superficial del cátodo puede ser 15 igual a 2 : 1. La solución inicial puede tener una concentración de 23,7 partes (237 g/litro) de ácido crómico. Después de la adición de azúcar de caña, la solución puede contener 20,2 partes (202 g/litro) de ácido crómico y 1,9 partes (19 g/litro) de cromo trivalente. Después de tratar 20 por el procedimiento de la invención, durante 24 horas, la solución puede contener 23,4 partes (234 g/litro) de ácido crómico y 0,25 partes (2,46 g/litro) de cromo trivalente. Será evidente que el procedimiento de la invención permite reducir la cantidad de cromo trivalente presente, en un 25 factor del 87 %.

### Ejemplo 3

En este ejemplo se puede seguir el procedimiento del Ejemplo 1, salvo en que el cátodo electrolizador empleado puede ser de aleación de fundición de hierro con gran 30



contenido de carbono, cuya superficie de compuesto de hierro haya sido previamente decapada en ácido clorhídrico diluido, y teniendo un área superficial de  $0,3 \text{ dm}^2$ . (Así, la relación entre área superficial del ánodo y área superficial del cátodo puede ser igual a 2:1); Después de la adición de azúcar de caña a la solución inicial, que tenía una concentración de 23,7 partes (237 g/litro) de ácido crómico, la solución puede contener 20,2 partes (202 g/litro) de ácido crómico y 1,9 partes (19 g/litro) de cromo trivalente. Después de tratar por el procedimiento de la invención durante un periodo de 12 horas, la solución puede contener 23,1 partes (231 g/litro) de ácido crómico y 0,45 partes (4,5 g/litro) de cromo trivalente, lo que representa una disminución de la cantidad de cromo trivalente con un factor del 76%.

#### Ejemplo 4

En este ejemplo se puede preparar un baño de cromar que contiene los siguientes ingredientes: 22,8 partes de ácido crómico, 0,72 de sulfato de estroncio, 1,50 partes de silicofluoruro potásico, 3,15 partes de dicromato potásico, y 0,63 partes de cromato de estroncio, en 100 partes totales de solución acuosa.

Se puede insertar en el baño un ánodo de galvanoplastia, de plomo, junto con cátodos de galvanoplastia, de acero. El baño puede contener una cesta o manga de titanio perforado, en un extremo, cerca de los cátodos a revestir. La cesta puede ser generalmente de forma cilíndrica, con 75 cm de longitud, y tener agujeros de 1 cm de diámetro, espaciados más o menos uniformemente por toda la superficie de una envolvente de 10 cm de diámetro, y pue-



de formar una envolvente de los electrodos electrolizados.  
Dentro de la envolvente formada por la cesta de titanio se puede formar un cátodo electrolizador, de acero de 2,5 x 75 cm, que tiene un área superficial de 1,9 dm<sup>2</sup>.  
5 La superficie de este cátodo puede haber sido tratada por inmersión, durante de 15 a 50 seg, en un total de 1000 partes de una solución acuosa que contiene 4 partes de cloruro de paladio, 20 partes de cloruro sódico, y el ácido clorhídrico suficiente para producir un pH de 1,5. También  
10 pueden estar montados dentro de la manga de titanio dos ánodos electrolizadores, de plomo, de 7,5 x 75 cm, que tienen un área superficial total igual a 11, 25 dm<sup>2</sup>.

El análisis de la solución de cromar, al principio del experimento, puede indicar que contiene 22,8 partes  
15 (228g/litro) de ácido crómico. El cromado se puede efectuar en este baño de cromar, haciendo pasar corriente entre el ánodo de galvanoplastia y el cátodo de galvanoplastia, en cantidad suficiente para producir una densidad de corriente catódica igual a 45 amp/dm<sup>2</sup>. El cromado se puede  
20 efectuar durante 8 horas, a temperatura de 55°C. En este caso puede hallarse que al cabo de 8 horas la concentración de ácido crómico puede ser de 21,3 partes (213 g/litro), y la concentración de ión cromo trivalente puede ser de 0,63 partes (6,3 g/litro). En un experimento duplicado, el sistema se puede mantener precisamente como  
25 se ha indicado, salvo en que se hace pasar una corriente entre el cátodo electrolizador y los ánodos electrolizadores, mediante una fuente de corriente electrolizadora suficiente para producir en el ánodo electrolizador una densidad de corriente igual a 3 amp/dm<sup>2</sup>. La galvanoplastia se  
30



puede efectuar descargando cromo sobre los electrodos de galvanoplastia, mientras pasa corriente electrolizadora entre el cátodo electrolizador y los ánodos electrolizadores. Al cabo de 8 horas se puede parar la galvanoplastia, y se puede hallar que la concentración de ácido crómico en el baño es de 22,4 partes (224 g/litro), y la concentración de cromo trivalente puede ser de 0,16 partes (1,6 g/litro).

Así, es evidente que la operación de un baño de cromo que contiene el sistema electrolizador aquí expuesto permite mantener el cromo trivalente a niveles deseablemente bajos, y así evita los diversos defectos que se originarían si se permitiese que la concentración de cromo trivalente se dejase subir por encima del límite de concentración preferido, igual a aproximadamente 5 g/litro.

Dado que se pueden hacer muchas realizaciones de la invención sin salir del espíritu y ámbito de la misma, se ha de entender que en la invención se incluyen todas las modificaciones que estén dentro del ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 26 de Enero de 1.966, con el número 523.116, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

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

10 1.ª.- Un procedimiento para tratar un baño que contiene cromo trivalente, para convertir dicho cromo trivalente en cromo hexavalente, que comprende mantener en dicho baño un cátodo electrolizador de área predeterminada, cuya superficie esté en íntimo contacto eléctrico con un material en estado bajo de sobretensión respecto al hidrógeno, elegido del grupo que consta de compuestos de hierro decapado, platino, paladio, rodio, iridio y níquel: mantener en dicho baño un ánodo electrolizador que tiene un área superficial al menos igual a la de dicho cátodo electrolizador; y electrolizar dicho baño entre dicho cátodo electrolizador y dicho ánodo electrolizador, con una densidad de corriente anódica electrolizadora al menos igual a 0,3 amp/dm<sup>2</sup>, con lo que dicho cromo trivalente de dicho baño se convierte en dicho cromo hexavalente.

25 2.ª.- Un procedimiento para tratar un baño que contiene cromo trivalente, para convertir dicho cromo trivalente en cromo hexavalente, según la reivindicación 1, donde dicho ánodo electrolizador tiene un área superficial predeterminada, al menos de 1 a 10 veces mayor que el área de dicho cátodo electrolizador.

30 3.ª.- Un procedimiento para tratar un baño que contiene cromo trivalente, para convertir dicho cromo trivalente



en cromo hexavalente, según la reivindicación 1, donde dicho ánodo electrolizador está compuesto de plomo.

5 4º.- Un procedimiento para tratar un baño que contiene cromo trivalente, para convertir dicho cromo trivalente en cromo hexavalente, según la reivindicación 1, donde dicho cátodo electrolizador está compuesto de acero que tiene una capa superficial de paladio en estado bajo de sobretensión respecto al hidrógeno.

10 5º.- Un procedimiento para tratar un baño que contiene cromo trivalente, para convertir cromo trivalente en cromo hexavalente, según la reivindicación 1, donde dicho cátodo electrolizador está compuesto de acero que tiene una superficie de paladio, y dicho cátodo electrolizador y dicho ánodo electrolizador están montados en una  
15 cesta de titanio perforado.

20 6º.- Un procedimiento para tratar un baño que contiene cromo trivalente, para convertir dicho cromo trivalente en cromo hexavalente, según la reivindicación 1, donde dicho cátodo electrolizador es fundición de hierro de gran contenido de carbono, que tiene una superficie decapada de compuesto de hierro en estado bajo de sobretensión respecto al hidrógeno.

25 7º.- Un procedimiento para tratar un baño de cromar que contiene cromo trivalente, para convertir dicho cromo trivalente en cromo hexavalente, que comprende mantener un ánodo de galvanoplastia y un cátodo de galvanoplastia en un baño que contiene cromo hexavalente; revestir dicho cátodo de galvanoplastia, haciendo pasar una corriente de galvanoplastia entre dicho ánodo de galvanoplastia y dicho cátodo  
30 de galvanoplastia, con lo que se deposita cromo sobre dicho



cátodo de galvanoplastia y se forma cromo trivalente en dicho baño; mantener en dicho baño un cátodo electrolizador de área predeterminada, cuya superficie esté en íntimo contacto eléctrico con un material en estado bajo de sobretensión respecto al hidrógeno, elegido del grupo que consta de compuestos de hierro decapado, platino, paladio, rodio, iridio y níquel, y un ánodo electrolizador que tiene un área superficial al menos igual al área de dicho cátodo electrolizador; y electrolizar dicho baño, entre dicho cátodo electrolizador y dicho ánodo electrolizador, con una densidad de corriente en el ánodo electrolizador igual a al menos  $0,3 \text{ amp/dm}^2$ , con lo que dicho cromo trivalente de dicho baño se convierte en dicho cromo hexavalente.

8º.- Un procedimiento para tratar un baño de cromar que contiene cromo trivalente, para convertir dicho cromo trivalente en cromo hexavalente, según la reivindicación 7, donde tanto dicho ánodo de galvanoplastia como dicho ánodo electrolizador están formados de plomo.

9º.- Un procedimiento para tratar un baño de cromar que contiene cromo trivalente, para convertir dicho cromo trivalente en cromo hexavalente, según la reivindicación 7, donde dicho ánodo electrolizador y dicho cátodo electrolizador están separados de dicho ánodo de galvanoplastia y dicho cátodo de galvanoplastia, mediante un tabique poroso.

10º.- Aparato para galvanoplastia, que comprende un baño acuoso que contiene cromo y en el que se mantiene un cátodo electrolizador de área predeterminada, cuya superficie está en íntimo contacto eléctrico con un material en estado bajo de sobretensión respecto al hidrógeno, elegido



do del grupo que consta de compuestos de hierro decapado, platino, paladio, rodio, iridio y níquel; un ánodo electrolizador que tiene un área superficial al menos igual al área superficial de dicho cátodo electrolizador; un cátodo de galvanoplastia y un ánodo de galvanoplastia; una fuente de corriente electrolizadora conectada a dicho cátodo electrolizador y a dicho ánodo electrolizador; y una fuente de corriente de galvanoplastia, conectada a dicho cátodo de galvanoplastia y a dicho ánodo de galvanoplastia.

10 11.º.- Un procedimiento para tratar un baño que contiene cromo trivalente, para convertir dicho cromo trivalente en cromo hexavalente.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

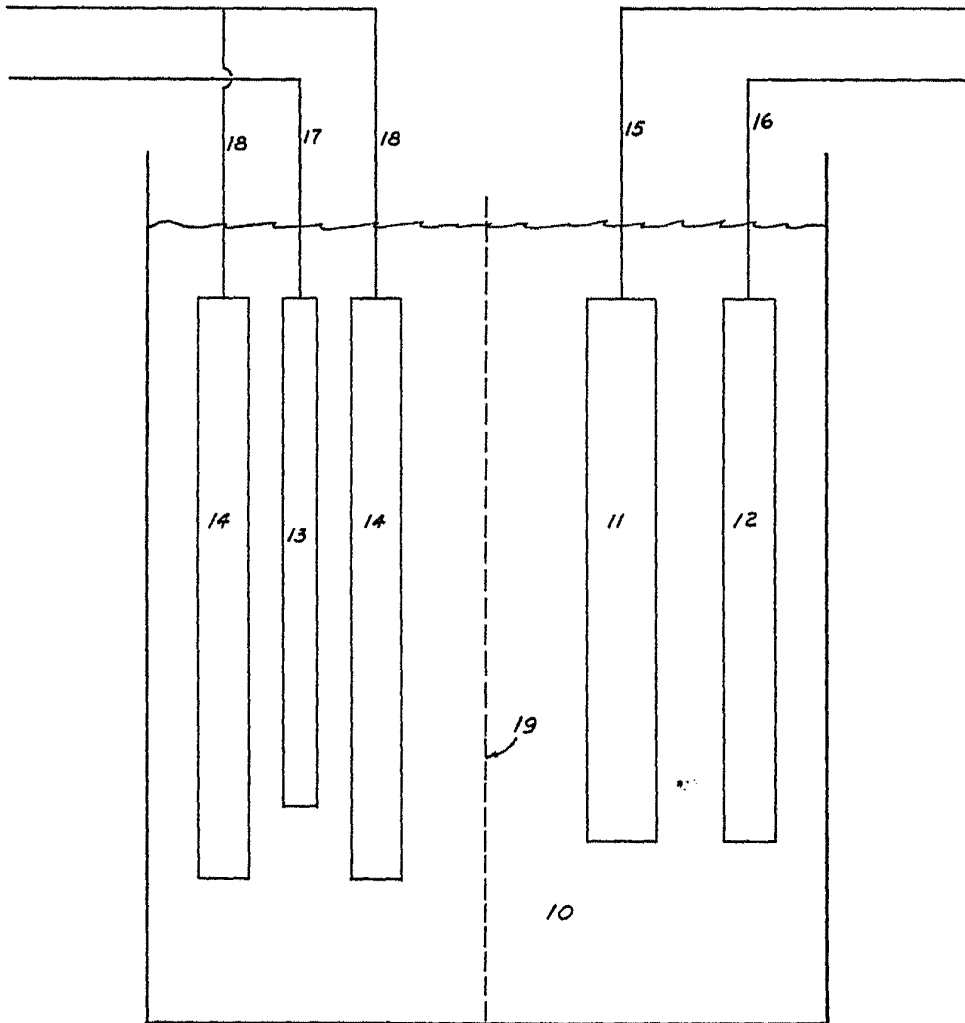
4 MAR 1967

Albano de Elzabon  
de Elzabon

336062



336062



*[Handwritten signature]*