

2 Gen

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

AGENTES ABRILLANTADORES DE ELECTRODEPOSITOS DE NIQUEL  
( TRABAJO MONOGRAFICO )

ANA VICTORIA ALCANTARA GUTIERREZ

CARRERA QUIMICO

1985



EXAMENES DE QUIMICA  
FAC. DE QUIMICA



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# Contenido

	página
Lista de figuras .....	4
Lista de tablas .....	5
Dedicatoria .....	6
Unas palabras antes de empezar .....	7
Objetivos .....	8
Introducción .....	9
Baños de níquel. Breve reseña histórica. Aspectos relevantes	
Soluciones empleadas para obtener electrodepósitos de níquel	13
Descripción y clasificación de las sustancias utilizadas	
como abrillantadores .....	32
Aspectos termodinámicos y cinéticos de la electroquímica. La	
electroquímica del níquel .....	54
Reacciones de los abrillantadores en el cátodo .....	64
Conclusiones .....	77
Referencias .....	78
Revisión bibliográfica .....	83
Revisiones .....	83
Artículos .....	86
Historia .....	89
Patentes .....	90
Ingeniería y Tecnología .....	96
Libros .....	98
Avances .....	99
Teoría .....	103

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA.	PAGINA
I Tensión interna de depósitos de níquel obtenidos a partir de baños de sulfamato, a diferentes densidades de carga.	21
II Influencia de los halógenos sobre la tensión elástica promedio de depósitos de níquel obtenidos a partir de baños de sulfamato	23
III Influencia del ácido naftalen 1,3,6-trisulfónico sobre la tensión interna de depósitos de níquel	25
IV Influencia del ácido naftalen 1,3,6-trisulfónico sobre la tensión interna de depósitos de níquel	26
V Influencia de la sacarina sobre la tensión interna de depósitos de níquel	26
VI Influencia del ácido m-benzodisulfónico sobre la dureza de los depósitos de níquel	27
VII Influencia del ácido naftalín 1,3,6-trisulfónico sobre la dureza de los depósitos de níquel	28
VIII Influencia del cobalto sobre la dureza de los depósitos de níquel	29
IX Variaciones de la corriente $i$ respecto al potencial $V$	56
X Diagrama de equilibrio pH-Potencial para el sistema níquel-agua a 20 °C	75
XI Curvas corriente-potencial para la deposición catódica de níquel	76
XII Curva pH-Potencial para la deposición catódica de níquel	76

## LISTA DE TABLAS

TABLA	PAGINA
I Baños para recubrimientos electrolíticos de níquel con propósitos no decorativos	14
II Deposición de sustratos de cristales simples	69
III Orientación de los electrodepósitos de níquel	70
IV Efecto del pH y la temperatura en electrodepósitos de níquel	71
y V Influencia de la temperatura y del sobrevoltaje sobre la orientación preferente	72
VI Influencia del pH sobre las orientaciones preferentes	73

Unas palabras antes de empezar.

UN PROFESOR LE PIDIO QUE HABLARA SOBRE LA ENSEÑANZA, Y EL RESPONDIÓ:

" Nadie tiene la facultad de mostrarnos más allá de lo que, adormilado, reposa al alba de nuestro raciocinio.

El verdadero maestro, que en el templo y cobijado por la sombra, camina frente a sus discípulos, ofrece al alumno, más que sus conocimientos, su afecto y su confianza.

El sabio que realmente lo es, nos guiará hasta las puertas de nuestro propio espíritu, en vez de invitarnos a habitar en la casa de su sabiduría.

El astrónomo puede comprender al espacio y hablarnos de ello, pero no puede darnos su conocimiento.

La música, los ritmos, nos pueden ser descritos por quienes los han estudiado, pero no podrán darnos el oído que retiene los compases ni la voz que fabrica el eco de ellos.

La ciencia de los números nos podrá ser mostrada por los entendidos de ésta, más su erudición no será tal que nos puedan conducir hacia los valores de pesos y medidas.

Las alas de la visión no son transferibles de un hombre a otro.

Y así como cada uno de nosotros se encuentra aislado ante el entendimiento de Dios, debemos aislarnos para llegar a la comprensión de Dios y al conocimiento de la tierra.

GIBRAN JALIL GIBRAN  
( EL PROFETA )

El propósito de esta monografía es recopilar y sistematizar la información disponible acerca del tema, con objeto de servir de base para futuras investigaciones.

La recopilación de la información se llevó a cabo utilizando el Chemical Abstracts como fuente secundaria, y siempre que fue posible se consultaron las fuentes primarias.

La búsqueda se inició en los índices generales, utilizando como palabras clave: Nickel-electrodeposition and electroplating, de éstas referencias se seleccionaron aquellas que estuvieran relacionadas con los agentes aditivos de los baños de níquel, sobre todo aquellos que se emplearan con el propósito de obtener depósitos con brillo.

La sistematización se efectuó siguiendo el orden siguiente:

Introducción. En la cual se resalta la importancia del tema.

Baños de Níquel. Historia y aspectos relevantes.

Descripción y clasificación de las sustancias utilizadas como abrillantadores.

Aspectos termodinámicos y cinéticos de la electroquímica. La electroquímica del níquel.

Conclusiones.

Referencias y bibliografía. Agrupada según el tipo de fuente de información y según el tema.

## INTRODUCCION

Desde que el hombre creó sus primeras civilizaciones ha trabajado con diferentes materiales para hacer objetos de uso diario o personales o como ofrenda a sus dioses que sobresalieran por su belleza y, de esta forma, indicar su posición dentro de esa sociedad o la importancia de determinada divinidad.

En un principio estos objetos fueron de barro, piedra o metal. A medida que avanzaban en el empleo de las diferentes herramientas estos objetos fueron cada vez más sofisticados, y algunos metales y piedras - empezaron a adquirir valores cada vez mayores por su belleza y por su escasez.

Desde tiempos inmemoriales el oro y la plata fueron los metales que - más importancia adquirieron para la manufactura de dichos objetos. Durante varios siglos se intentó encontrar una "piedra filosofal" que hiciera que todos los metales se convirtieran en oro y así, de - esas ideas un tanto extravagantes, surgió la ciencia que hoy llamamos química.

A medida que profundizaban los conocimientos sobre la materia, las personas enteradas trataron de encontrar sustitutos para el oro y la plata, sin que por ello se perdiera su apariencia tan agradable a la vista. A fines del siglo pasado se empezaron a desarrollar una serie de teorías sobre el recubrimiento de objetos metálicos con otro metal, - esto se llevó a la práctica y dió como resultado lo que hoy llamamos joyería de fantasía.

George Dubpernel (40), en un artículo sobre la historia de la electroquímica, resalta los siguientes conceptos:

A fines del siglo pasado y principios de éste, la compañía Hanson & Van Winkle dominaba la industria de 'electroplateados' y acabados metálicos. El presidente de la Cía., Abraham Van Winkle estuvo al frente de la misma durante varias décadas y dió el fallo que permitió al Dr. Isaac Adams Jr. establecer un comercio de niquelados en 1869. También dió el fallo que permitió a Adams ganar una patente a Harris y Weston en 1874.

Weston se asoció con Van Winkle y, mientras fracasaban en sus intentos de romper el monopolio de Adams sobre las patentes de niquelados, que duró hasta 1886, Weston en 1878 patentó el uso de ácido bórico y diseño en 1876, el primer <sup>ya</sup> dinamo eficiente para "plateados".

Algunos años después, estos primeros generadores eléctricos fueron -- los que le dieron a Edison la idea de la distribución de la energía para la luz eléctrica; la generación de energía a gran escala empezó en las cataratas de Niagara, en 1895.

El proceso de recubrimiento con zinc ( electrogalvanizado o galvanizado en frío) se puso en el mercado hacia fines del siglo pasado y principios de éste. Había cierta actividad sobre electrodeposición de zinc desde 1800 pero, al igual que con el cromo, se encontraron dificultades al tratar de controlar el depósito a eficiencias altas y los procesos se desarrollaban muy lentamente. Hermann en 1883, en Alemania, patentó la solución de sulfato de zinc que contenía sulfato de aluminio. Las propiedades de los recubrimientos de zinc de preservar a los artículos de hierro y de acero de la oxidación, eran muy conocidas y el proceso alemán se introdujo al mercado americano en los 90's.

El trabajo alemán sobre electrogalvanización, en los 1890's, ya era evidente en los libros de texto de la época. Wilhelm Pfanhauser, en Viena, dedica sólo una página al tema en 1890 y describe un baño alca

lino de cianuros. En 1900 dedicó once páginas a la materia y recomienda los baños ácidos de sulfato. Georg Langbein en 1898, en Leipzig, - recomienda tanto baños de cloruro, como de sulfato; también recomienda baños mixtos. Para 1903, el capítulo sobre zinc del libro de Langbein ocupa ya 14 páginas.

Parece ser que la electroquímica sufre muchos cambios cerca de la llegada de cada siglo. Así, Volta concibió la pila voltaica o batería en 1800, lo cual fue un cambio revolucionario. De la misma manera un grupo alemán formado por Ostwald, Arrhenius, Le Blanc, Nernst, y otros, empezaron la tendencia actual en los 1890's. Puede decirse que hoy en día la electroquímica es, en mucho, nernstiana, a pesar de que la ecuación de Nernst se aplica a soluciones muy diluidas, alrededor de 0.001 normal hasta 0.01 normal.

En 1853 Hittorf trata de explicar las reacciones en el ánodo y en el cátodo, separados y dice: que se deben a la conducción electrolítica en la solución, consistente en la migración de iones. Otro punto que no parece claro en el artículo de Hittorf es la formación ácidos y alcalis en el cátodo durante la electrodeposición de cobre a partir de una solución de sulfato de cobre, por lo que establece que la neutralidad de la solución no varía por la electrólisis y que no hay formación de ácido libre en el cátodo. Sin embargo, en 1858, dice que la deposición de metal libera una cantidad equivalente de ácido libre en el cátodo. En los 1890's hay un gran auge en la actividad electroquímica tanto en el área práctica, como en la teórica. Esto quizá se deba a la fabricación de maquinaria para producir energía eléctrica en grandes cantidades. Ostwald y sus estudiantes o colegas, tales como Arrhenius, Van't Hoff, Nernst y Le Blanc, hicieron muchas contribuciones, varias de las cuales todavía nos hacen sentir su efecto.

De los científicos alemanes que sobresalieron en esa época, Nernst fue el que tuvo más trascendencia. Cuando recibió el premio Nobel en 1920, por sus trabajos en termodinámica, estaba desilusionado porque no se le dió crédito a sus trabajos sobre electroquímica.

La teoría de las soluciones generada por los electroquímicos alemanes no es muy satisfactoria, pero los fisicoquímicos han sido lentos al admitir las limitaciones de la misma, al trabajar sobre o al mejorar la situación existente.

No fue sino hasta principios de éste siglo que se empezaron a estudiar a fondo los recubrimientos metálicos y cómo se efectuaban.

## BAÑOS DE NIQUEL. BREVE RESEÑA HISTORICA. ASPECTOS RELEVANTES.

## SOLUCIONES EMPLEADAS PARA OBTENER ELECTRODEPOSITOS DE NIQUEL.

Afines del siglo pasado ya se recibían objetos de latón y acero con níquel, el recubrimiento era opaco, razón por la cual se pulía para dar la apariencia de que se trataba de objetos de plata; posteriormente, se encontró que también se podían recubrir con cromo para que aparentaran ser de plata. A medida que transcurrían los años éstas técnicas se perfeccionaron y los objetos se recubrían con níquel, que es un metal opaco pero que protege contra la corrosión y después se recubrían con cromo, un metal brillante; de ésta forma se evitaba el tener que pulirlos y se obtenían "plateados" más duraderos.

El recubrimiento con níquel, en comparación con el de otros metales, prácticamente no tiene poros, por eso protege mejor al metal recubierto; no así el recubrimiento con cromo, que cuando se deposita directamente sobre latón, al poco tiempo se vuelve deslucido y toma una coloración verde, debida a los productos de la corrosión del latón; corrosión que se efectúa a través de los poros que existen en la película de cromo. La corrosión tiene lugar en el metal recubierto y se manifiesta al desprenderse el recubrimiento en forma de hojuelas duras y quebradizas y acumularse los productos verdes de la corrosión del latón. Sin embargo, hoy día en algunas ocasiones se recubren objetos directamente con cromo, cuando no hay especificaciones respecto al recubrimiento o cuando hay escasez de níquel.

El costo de pulir el depósito opaco de níquel hasta obtener el brillo deseado y el problema de las asperezas del cortado, estimuló la búsqueda de sustancias que, al agregarlas a los baños, indujeran la deposición de recubrimientos de níquel dúctiles y brillantes.

Para recubrir objetos con níquel se han ideado una serie de soluciones electrolíticas cuyo empleo varía de acuerdo a las características que se desean en el depósito y al uso que se le va a dar al objeto recubierto. Las soluciones o baños más conocidos que se emplean con propósitos no decorativos son (1): Baño de Watts; Baño de níquel duro; Baño de cloruro-sulfato; Baño de cloruro; Baño de cloruro-acetato; Baño de níquel-cobalto; Baño de fluoroborato; Baño de sulfamato; y Baño de sulfamato-cloruro.

La composición, condiciones de operación y características más importantes de los diferentes baños se enlistan en la tabla I.

Harry Ericson (41) hizo una muy buena revisión sobre los factores que afectan las propiedades mecánicas del depósito, en forma breve estos pueden resumirse en lo siguiente:

Desde varios puntos de vista el níquel se presenta como un material ideal para la electrodeposición. Los depósitos de níquel obtenidos a partir de baños de Watts, presentan las siguientes propiedades físicas:

- 1 Tensión elástica muy alta.
- 2 Buena ductilidad.
- 3 Muy alta protección contra la corrosión.
- 4 Dureza, la cual para la mayoría de los casos es suficiente.

La temperatura a la cual se trabaja un baño Watts es muy baja, por lo tanto, la utilización de material termosensible, como la cera, no presenta ningún problema.

En cuanto a la velocidad de deposición, es bastante buena y, comparativamente, mucho mayor que la que presentan la mayoría de los baños para recubrimiento con cobre. La velocidad de deposición se puede elevar utilizando una concentración alta de cloruros, en algunos baños -



FLUOROBORATO

Niquel (como fluoroborato)	75	2.0-3.5	40-60	4-10	100	9,000	20,000	20-30	35
Acido Fluorobórico libre $\text{HBF}_4$	3.7-37.5 (colorimetría)								
Acido Bórico $\text{H}_3\text{BO}_3$	30								

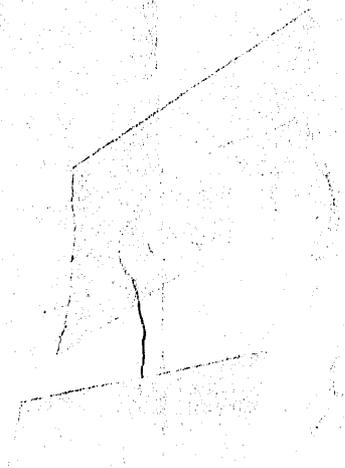
SULFATO

Sulfato de Niquel $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_4)_2$	450	2.0-5.0	40-60	2-30	250-350	6,000	90,000	20-30	35
Acido Bórico $\text{H}_3\text{BO}_3$	30								

SULFATO CLORURO

Sulfato de Niquel $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_4)_2$	300	3.5-4.2	28-60	2-25	190	7,560	100,000	15-20	105
Cloruro de Niquel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6								
Acido Bórico $\text{H}_3\text{BO}_3$	30								

- a.) Comumente en estos baños se emplean agentes "antipicado"
- b.) Pueden utilizarse corrientes más altas si se aumenta la velocidad de agitación.



de Watts; es posible elevar todavía más esta velocidad si se utilizan baños de fluoroborato. Sin embargo, todos estos baños a saber: el baño simple de Watts, el de alta concentración de cloruros o el de fluoroboratos presentan la desventaja de una tensión elástica muy alta. Se debe recordar que tanto la tensión desarrollada en el baño, así como la tensión elástica y la de contracción, son los factores más críticos para la electrodeposición.

Por supuesto es posible reducir la tensión de la misma manera en que actualmente se controla el brillo del niquelado, por medio de la adición de compuestos aromáticos de azufre. En estos casos sin embargo, la buena ductilidad del depósito se reduce debido a la presencia del azufre. Otro de los parámetros que se ve afectado por la presencia de azufre en los depósitos de níquel es la temperatura. La temperatura límite de trabajo es entre 350°- 400 °C, si se utiliza una temperatura más elevada se origina un efecto conocido comunmente como fragilidad por azufre.

Baño de sulfamato de níquel.

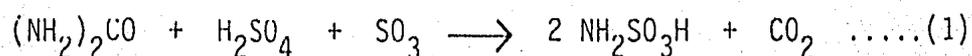
A través del desarrollo del baño de sulfamato de níquel es como se ha ampliado la utilización del níquel en el campo de la electrodeposición.

El baño de sulfamato de níquel posee, conjuntamente, dos propiedades muy importantes: la ductilidad del depósito es muy alta y se obtiene con una tensión baja. Por supuesto, para obtener los resultados óptimos es necesario establecer cuidadosamente las condiciones de trabajo. Los factores que influyen sobre las propiedades mecánicas del depósito y cómo es posible obtener una combinación ideal entre la ductilidad y los depósitos libres de tensión se tratarán analizando el baño de sulfamato.

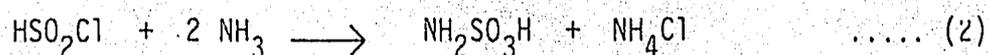
Química del sulfamato de níquel.

El ácido sulfamínico se sintetizó por primera vez en 1878, por el sueco E. Berglund, mediante la hidrólisis de las sales del ácido iminodisulfónico, con ácidos diluidos.

No fué sino hasta 1938 cuando se dió a conocer en método de preparación comercial del ácido sulfamínico. Este método es una reacción de la urea con ácido sulfúrico fumante, de acuerdo a la siguiente ecuación:

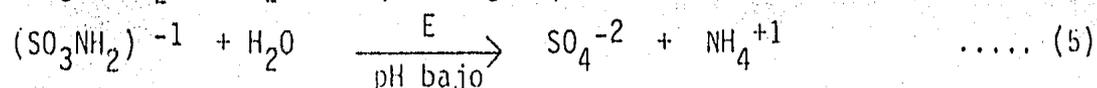
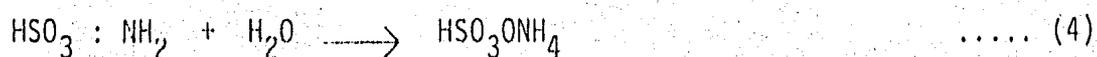
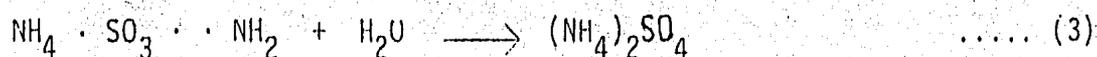


Otro de los métodos comerciales, el cual es uno de los más utilizados actualmente, consiste en el tratamiento del ácido clorosulfónico con amoníaco, de acuerdo a la siguiente reacción:



Si se observan las reacciones, se encontrará que el ácido sulfamínico se origina por la sustitución de un grupo hidroxilo perteneciente al ácido sulfúrico, por un grupo amino. Una de las propiedades del ácido sulfamínico es la de ser bastante soluble en agua, sin embargo, algunas de sus sales, entre ellas las de níquel, se caracterizan por tener una solubilidad extremadamente alta, comparativamente.

En una solución acuosa de ésta sal se puede presentar una hidrólisis debida a su extremada solubilidad, y dado que los productos finales de dicha hidrólisis son el bisulfato de amonio y el sulfato de amonio, y ambos son capaces de originar una elevación de la tensión elástica y de la fragilidad. Las reacciones correspondientes a la hidrólisis son las siguientes:



Como se puede observar en las reacciones, para que se realice la hidrólisis es necesario un pH bajo y una temperatura alta.

Para una concentración del 10% y una temperatura de 80 °C, se puede alcanzar una hidrólisis del ácido sulfamínico de hasta un 40 %, en un periodo de 8 horas. Sin embargo, la hidrólisis que se presenta en una solución de sulfamato de níquel en condiciones de pH 4 y una temperatura entre 50 y 60 °C, es muy pequeña. Esto señala que si se utilizan las condiciones adecuadas de trabajo de un baño de sulfamato de níquel se pueden evitar los problemas ocasionados por la hidrólisis.

Producción de sulfamato de níquel.

Las reacciones antes mencionadas son críticas, si se quiere aplicarlas a la producción de sulfamato de níquel. La forma en que se produce el sulfamato es determinante para las propiedades del baño, así como para las propiedades mecánicas del depósito.

La mayoría de los manuales y libros de galvanotecnia recomiendan la producción del sulfamato de níquel a través de una neutralización de una solución que contenga el ácido sulfamínico con una solución de carbonato de níquel. Este método fue uno de los primeros que se utilizó para la producción comercial del sulfamato de níquel y es probable que se siga usando por un largo tiempo todavía. Sin embargo, cabe señalar que la técnica que se emplea es falsa, puesto que la adición de una solución acuosa del ácido sulfamínico a una suspensión de carbonato de níquel da mejores resultados, que si se hace al contrario.

Por otra parte, la producción del sulfamato de níquel en un medio alcalino o neutro hace que la hidrólisis sea menos crítica, así mismo, es importante que durante la mezcla de los reactivos estos se mantengan a una temperatura baja, puesto que la reacción es exotérmica, además de que la adición debe ser muy lenta para evitar una elevación --

brusca de la temperatura.

Durante los últimos años, la técnica de producción ha mejorado notablemente y es interesante comparar la calidad que presentan los baños de sulfamato actuales con la calidad que presentaban los primeros baños, como son: los de Barret y Diggin.

No obstante que la tensión elástica de estos baños de níquel es mucho menor que la que presentan los baños convencionales de Watts, la tensión generada es considerable, ya que puede llegar a alcanzar hasta  $11 \text{ kp/mm}^2$ . Por supuesto, para igualar la tensión de trabajo es posible adicionar sustancias orgánicas que reducen la tensión.

Actualmente existen en el mercado electrolitos que ofrecen una tensión elástica menor de  $1 \text{ kp/mm}^2$ , este tipo de electrolitos se conocen como "soluciones listas para usarse" y, generalmente, se venden con un grado de pureza razonable.

Aquí cabe señalar que la pureza o bien el grado de impureza que presenten los reactivos, tiene una gran influencia sobre la tensión del baño. Si el método de producción de los reactivos no ha sido el adecuado, es imposible llevar a cabo una purificación posterior de los mismos y pensar que ésto mejorará sus propiedades.

Por supuesto que las soluciones de un alto grado de pureza son caras, pero contrariamente a lo que se pensaría, éste factor no hace que su consumo disminuya, y como ejemplo tenemos que, en los Estados Unidos se consume el 90% de la producción de 6 millones de litros de sulfamato de níquel.

En Europa se pueden encontrar productos especialmente baratos en el mercado, el sulfamato de níquel se vende generalmente como un concentrado con un exceso de ácido sulfámico. También existe una mezcla sólida de carbonato de níquel/ácido sulfámico, que se vende como --

sulfamato de níquel. Este tipo de productos requiere de una adición de compuestos orgánicos de azufre, si se quiere tener un depósito libre de tensión.

Composición de los baños.

Antes de hablar de la influencia de otros componentes sobre las propiedades físicas del depósito, es necesario mencionar la composición de los baños de sulfamato más comunes que se utilizan para la obtención de depósitos de níquel. Las siguientes composiciones se tomaron de la literatura:

Barrett. (78)

sulfamato de níquel	450 g/l
níquel metálico	75 g/l
ácido bórico	30 g/l
aditivo: SNSR (compuesto especial para reducir la tensión)	

Diggin. (82)

sulfamato de níquel	300 g/l
níquel metálico	50 g/l
ácido bórico	30 g/l
cloruro de níquel	30 g/l
aditivo: Como una segunda variante se utiliza NTS (ácido trisulfon-nafalínico) 7.5 g/l como agente endurecedor y reductor de la tensión.	

Fanner y Hammond. (83)

sulfamato de níquel	340 g/l
ácido bórico	30 g/l
cloruro de níquel	3.3 g/l

Kendrick "Alta Velocidad" (84)

sulfamato de níquel	600 g/l
níquel metálico	100 g/l

cloruro de níquel 5 g/l

ácido bórico 40 g/l

Sulfamato de níquel.

Ninguno de los autores, a excepción de Kendrick, explican el por qué de la elección de dichas concentraciones. Kendrick ha estudiado el efecto que tienen las concentraciones, desde diferentes puntos de vista. Por ejemplo, para obtener una densidad de corriente máxima es necesario utilizar una concentración de sulfamato de níquel de 600 g/l. Es interesante señalar que cuando la concentración aumenta la tensión interna disminuye, esto se muestra claramente en la figura I.

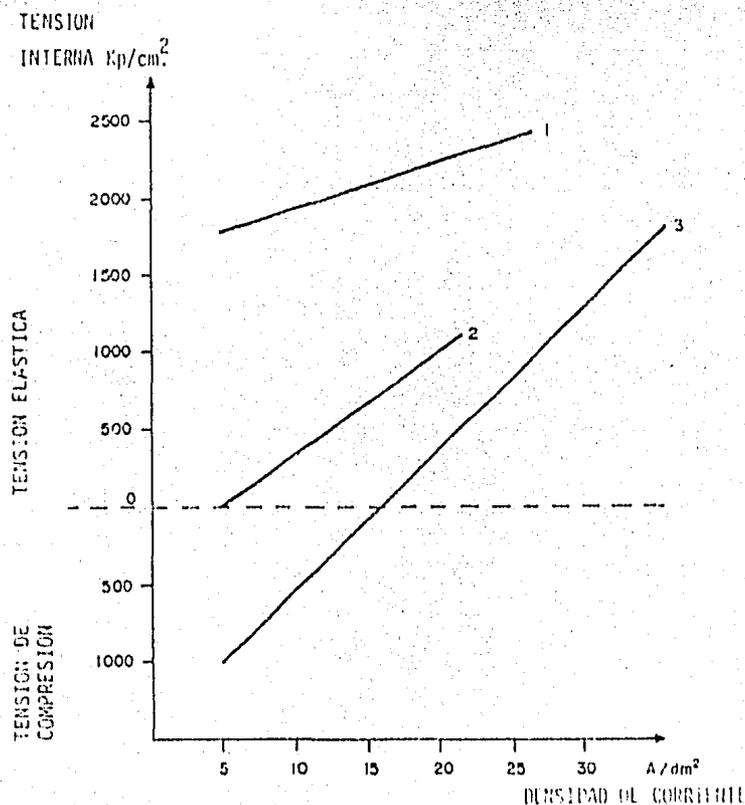


Figura I. tensión interna de depósitos de níquel obtenidos a partir de baños de sulfamato, a diferentes densidades de carga y diferentes concentraciones. 1. Baño de Watts. 2. Baño normal de sulfamato 300 g/l. 3. Baño de sulfamato mejorado 600 g/l.

Acido bórico.

La función natural del ácido bórico es la de actuar como una solución reguladora. Parece ser que varios autores están de acuerdo en la concentración utilizada en los electrolitos (41).

El intervalo de pH en el cual el ácido bórico posee propiedades reguladoras es de 3.5 a 4.5 ; de acuerdo a estos valores, la concentración no debería de tener efecto crítico en la solución. Sin embargo, los baños de sulfamato tienen una tendencia muy pronunciada hacia el "picado" (pitting) por hidrógeno, al igual que los baños convencionales de Watts. Se ha encontrado que una alta concentración de ácido bórico disminuye esta tendencia, por lo que se ha elegido como concentración óptima la de 40 g/l (41).

Cloruro de níquel.

El cloruro de níquel mejora la corrosión anódica y, en cierta forma, aumenta la conductancia de los electrolitos. En cuanto a la concentración, difiere dependiendo de los autores recomendándose, en general, entre 0 y 30 g/l.

Barret señaló (78 ), en su primera publicación, que: "la corrosión anódica se alcanza en un 100 % sin necesitarse de la presencia de iones cloruro".

Como fundamento para esto, de acuerdo a Barrett, es que cuando se utilizan cloruros se genera un efecto nocivo en el baño, el cual hace que se eleve la tensión elástica. La falta de iones cloruro se puede sustituir con una concentración mayor de sulfamato de níquel.

Diggin, al contrario de Barrett, utiliza y recomienda que la concentración de cloruro de níquel sea elevada, específicamente , de 30 g/l. La tensión tan grande que se genera por la utilización de cloruros se contrarresta por medio de la adición de un agente que reduzca la ten-

sión (NTS). En la figura II se muestra como influyen los cloruros y otros halógenos sobre la tensión.

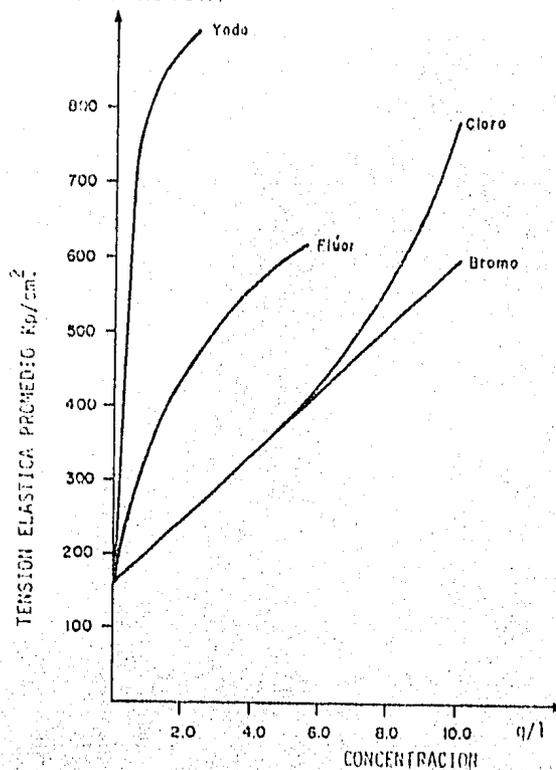


Figura II. Influencia de los halógenos sobre la tensión elástica promedio de depósitos de níquel obtenidos a partir de baños de sulfamato.

Los halógenos que poseen un efecto más marcado son el cloro y el bromo, siendo el primero más efectivo que el segundo, específicamente a una concentración de 4 g/l; en concentraciones mayores se origina -- una tensión elástica demasiado alta (ver figura II).

Varios autores han señalado que sin la presencia de halógenos la corrosión anódica no tiene éxito. La forma en la cual se utilizan los materiales anódicos es muy importante.

Fanner y Hammond (83) han observado que usando la concentración más pequeña de cloruro de níquel (3.3 g/l), se puede garantizar una corrosión activa del ánodo despulsrizado, el cual se encuentra localizado en una bolsa.

No hace mucho tiempo que se empezó a investigar sobre la influencia de los materiales anódicos y de la polarización del ánodo sobre la tensión. En el Simposium de AES celebrado en 1965, en EUA, Klingemaier, presentó una conferencia cuyo título fue: "La influencia de la efectividad del ánodo sobre la estabilidad del sulfamato de níquel"

(41). En esta conferencia, él señalaba que : una polarización anódica muy fuerte generaba un depósito muy brillante y laminar, con una tensión de presión muy aceptable. El mejor de todos y el más efectivo, es el níquel producido electrolíticamente con polarización de azufre, del tipo llamado comunmente "S".

Los ánodos de tipo "S" garantizan una efectividad anódica y una estabilidad del baño excelentes.

Unos de los primeros materiales utilizados como agentes reductores de la tensión en el níquelado fueron los compuestos orgánicos de azufre, entre ellos el NTS, que es una sal del ácido naftalín-trisulfónico. Diggin investigó su efecto en el baño de sulfamato de níquel (ver figuras III y IV).

Asi mismo, Marti (41) ha investigado la influencia del NTS cuando se utiliza una densidad de corriente muy elevada, que es la que generalmente se necesita en galvanoplastia.

La figura IV muestra como a una concentración baja de NTS (10-20 g/l) se genera una tensión elástica muy grande en las capas de níquel.

Con una concentración de 30 - 40 g/l se alcanza una reducción de la tensión

Marti también investigó la influencia de la sacarina y del ácido m-benzo disulfónico (ver figuras V y VI).

Para la mayoría de los fines requeridos se satisface con la dureza que se obtiene de los baños de sulfamato. Sin embargo, para algunos

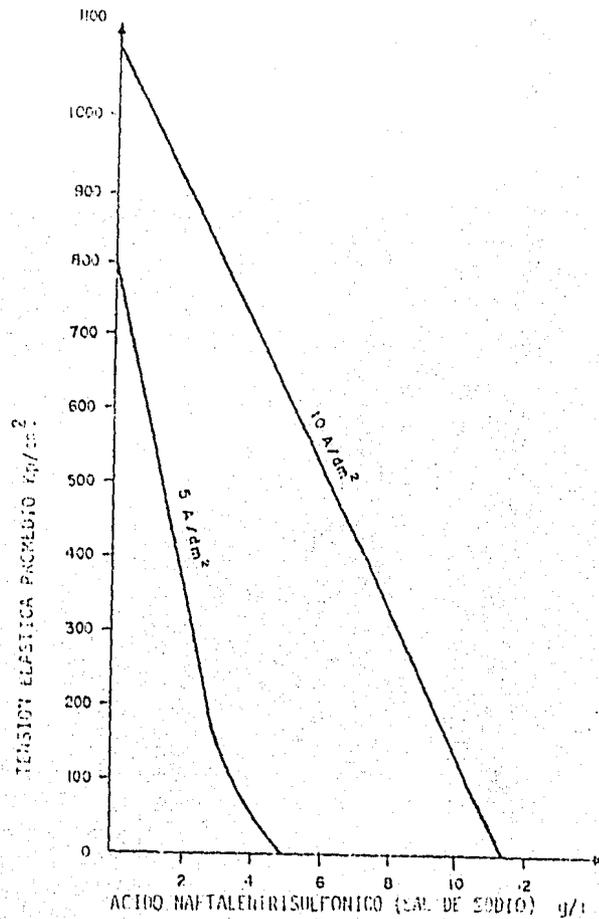


Figura III. (de acuerdo a Diggin). Influencia del ácido naftalín 1,3,6 trisulfónico sobre la tensión interna de depósitos de níquel. Condiciones del baño: sulfamato de níquel 300 g/l; cloruro de níquel 30 g/l; ácido bórico 30 g/l; temperatura 40 °C .

casos de galvanoplastia, se requiere una dureza mayor para lo cual se utilizan compuestos orgánicos que aumentan la dureza del depósito, en la figura VII se muestra el grado de dureza de los depósitos de baños con diferentes concentraciones de NIS.

De los materiales inorgánicos utilizados como endurecedores, tal vez el cobalto sea el más interesante. Su influencia en la dureza se muestra en la figura VIII.

Antes de la adición de sustancias orgánicas al baño de sulfamato, se deben observar los siguientes puntos:

1. El material orgánico adicionado tarde o temprano se impurifica.
2. Los compuestos orgánicos no se pueden eliminar fácilmente del baño

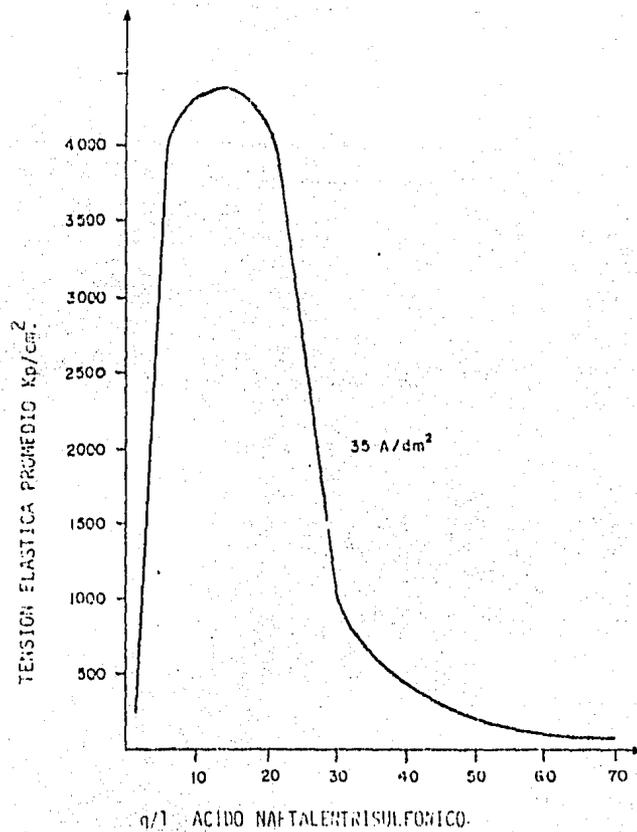


Figura IV. Influencia del ácido naftalin 1,3,6-trisulfónico sobre la tensión interna de depósitos de níquel. Condiciones del baño: sulfamato de níquel 450 g/l; ácido bórico 38 g/l; temperatura 50 °C.

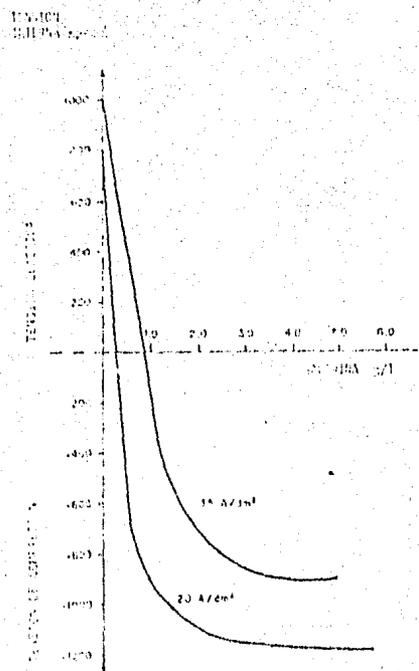


Figura V. Influencia de la sacarina sobre la tensión interna de depósitos de níquel.

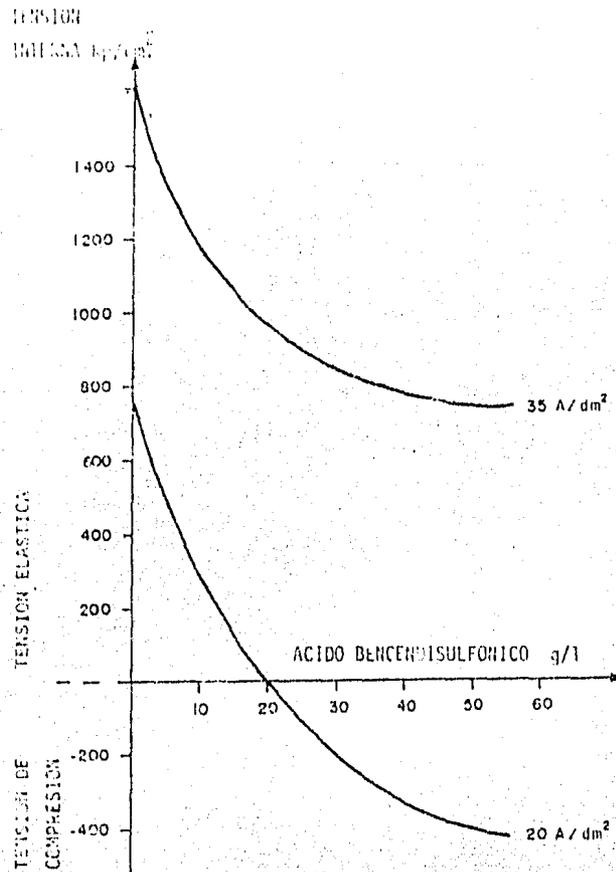


Figura VI. Influencia del ácido m-benzodisulfónico sobre la tensión interna de depósitos de níquel. Condiciones del baño: sulfamato de níquel 450 g/l; ácido bórico 40 g/l; temperatura 50 °C.

3. La mayoría de los compuestos de azufre limitan la ductilidad de los depósitos de a un 10% menos de su valor.
4. Algunos de los materiales utilizados para la reducción de la tensión aumentan la tensión elástica, sobre todo en lo que corresponde a la densidad de carga (por ejemplo NTS, ver figura VII).
5. Algunos materiales para reducir la tensión originan una tensión de compresión muy alta, la cual, en galvanoplastia, es igualmente indeseable que la tensión elástica (ver figura V).
6. Los compuestos orgánicos de azufre utilizados como aditivos limitan la temperatura de trabajo de la galvanoplastia a 350 °C.

Durante los últimos años se han lanzado al mercado nuevos productos para reducir la tensión, la ventaja que presentan respecto a los ya

conocidos es que tienen un efecto reductor de la tensión, el cual es controlable. Además, no son tan sensibles a variaciones en la densidad de carga y no afectan demasiado a la ductilidad. Estos materiales fueron desarrollados por las industrias que los venden y su fórmula es desconocida para el consumidor.

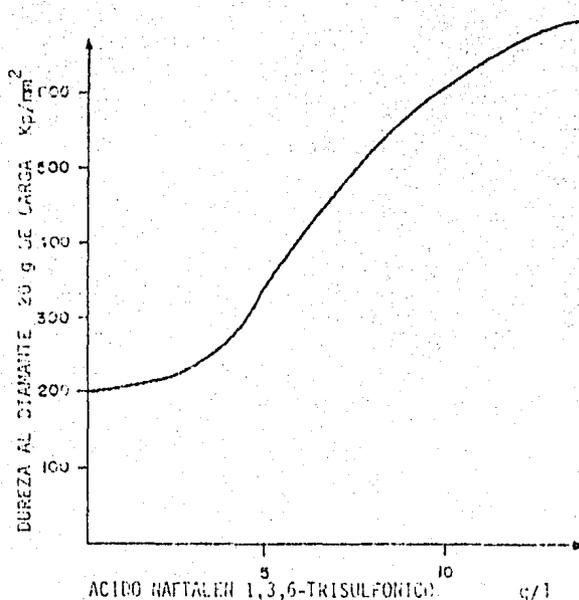


Figura VII. Influencia del ácido naftaleno 1,3,6-trisulfónico sobre la dureza de los depósitos de níquel. Condiciones del baño: temperatura 50 °C; densidad de carga 7 A/dm<sup>2</sup>

Condiciones de operación.

Las condiciones de operación son muy importantes para las propiedades mecánicas del depósito. En general, una elevación de la temperatura origina una disminución de la tensión elástica. La hidrólisis del sulfamato de níquel limita la temperatura efectiva de trabajo a 60 °C -- como máximo.

Así mismo, el baño se debe de mantener dentro de un intervalo limitado

de pH, con un mínimo de 3.5 y un máximo de 4.5; un valor mayor de 4.5 da como resultado un depósito muy duro y una tensión elástica muy alta. El efecto de la densidad de carga es uno de los más importantes y se puede observar en la figura II (kendrick).

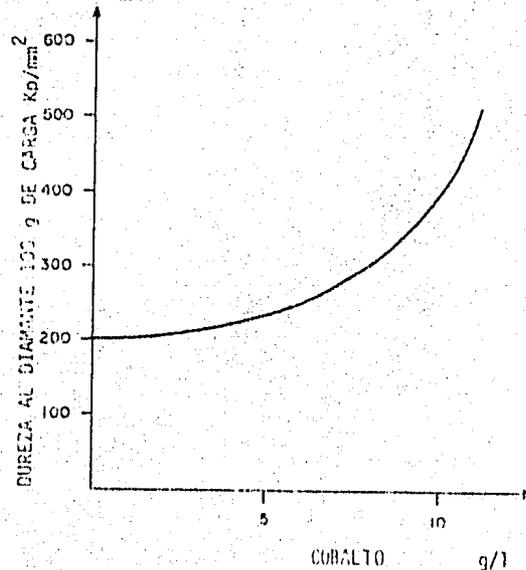


Figura VIII. Influencia del cobalto sobre la dureza de los depósitos de níquel.

#### Consideraciones finales.

Debido a que hasta ahora no existen métodos de prueba estandarizados para medir la tensión interna y la ductilidad, es difícil hablar de un valor objetivo de los diferentes métodos de preparación de los baños de sulfamato de níquel.

La mayoría de las publicaciones se limitan a experimentos de laboratorio. El baño de sulfamato de níquel se introdujo hace poco tiempo en la práctica, sin embargo, es considerable e interesante observar que en EUA se consumen 6 millones de litros.

En base a las experiencias obtenidas de la práctica, es posible elegir una composición de un baño para utilizarlo especialmente en galvanoplastia.

### 1. Utilización normal.

sulfamato de níquel	450 g/l
níquel metálico	75 g/l
ácido bórico	40 g/l
bromuro de níquel	5 g/l

#### Condiciones de trabajo:

pH	4
temperatura	55 °C
densidad de carga	10 A/dm <sup>2</sup>

### 2. Níquel duro "Alta velocidad"

sulfamato de níquel	600 g/l
níquel metálico	100 g/l
ácido bórico	40 g/l
cloruro de cobalto	5 g/l

#### Condiciones de trabajo

pH	4
temperatura	60 °C
densidad de carga	20 A/dm <sup>2</sup>

Para mantener la concentración del cloruro de cobalto constante con los electrolitos, se recomienda adicionar sulfamato de cobalto, con esto se evita la presencia de cloruros o bien una elevación en su concentración.

No obstante que la tensión elástica se eleva, se recomienda la adición de cobalto como medio endurecedor. Se prefiere este sobre los com

puestos orgánicos, puesto que se pueden separa electrolíticamente, - con lo que se facilita el análisis.

La adición de cobalto modifica la ductilidad del depósito, sin embargo, esta permanece alrededor de 300 % mayor que la que obtiene cuando se adiciona el ácido naftalin 1,3,6-trisulfónico.

Un baño de sulfamato de una concentración de 600 g/l, que se trabaja con una densidad de carga pequeña, por ejemplo 10 A/dm<sup>2</sup>, origina capas de níquel con una tensión de compresión muy debil, que puede eliminarse mediante la adición de cobalto. También, a baja densidad de carga la dureza es elevada.

Esta combinación se recomienda especialmente para discos y matrices - prensadas, casos en los que se requiere una dureza grande combinada con una tensión baja.

## DESCRIPCION Y CLASIFICACION DE LAS SUSTANCIAS UTILIZADAS COMO ABRILLANTADORES.

En esta sección se describen los abrillantadores y algunos de los aditivos de los baños que mejoran las características del depósito, así como la relación de los aditivos entre sí. También se describen los problemas que se presentan durante la operación de los baños que se emplean en la obtención de electródipositos brillantes de níquel.

Los baños de níquel a los que se les adicionan abrillantadores, principalmente compuestos orgánicos solubles en el baño son, en su mayoría, del tipo Watts, pero con grandes variaciones en las proporciones de cloruro y sulfato. El ácido bórico siempre está presente en cantidades no menores de 35 g/l. Las condiciones de la película del cátodo deben ser favorables no sólo para la deposición de níquel, sino también para el funcionamiento de los abrillantadores; los más importantes funcionan mejor con pH de 3-5 y temperaturas entre 50-65 °C. Los abrillantadores de níquel se dividen en dos clases. Los ácidos sulfónicos aromáticos, sulfonamidas y sulfonimidias se han catalogado como abrillantadores de níquel de clase I, porque introducen azufre al depósito. El anillo aromático, al que está unido el grupo sulfónico, la mayoría de las veces se trata de benceno o naftaleno. Estos abrillantadores producen "plateados" casi brillosos o con un brillo opaco en superficies pulidas, pero no se puede aumentar el brillo con una electrodeposición continua. Los abrillantadores sulfónicos aromáticos de clase I no tienen una concentración máxima crítica y se emplean en concentraciones relativamente altas (1 - 10 g/l) sin que se afecte, significativamente, la adhesión y la densidad de corriente limitante.

Los Abrillantadores disminuyen la tensión elástica del depósito y pueden, en concentraciones elevadas, aumentar su tensión de compresión. El azufre se introduce en el recubrimiento en un 0.03%, a valores de pH entre 3 y 5, cuando los compuestos de clase I se emplean en baños calientes sin abrillantadores de clase II. El azufre se encuentra como sulfuro y el depósito es más duro y con mayor fuerza de tensión, pero es menos dúctil que el depósito áspero obtenido con baños Watts normales. Cabe señalar que, dada la dureza del depósito, su ductilidad es sorprendente.

Los abrillantadores de clase I se utilizan mucho en el electroformado de artículos de formas complejas, ya que si se tiene el suficiente cuidado, es posible obtener depósitos de níquel sin tensión o con muy poca.

Los abrillantadores denominados como agentes abrillantadores de clase II, se emplean junto con abrillantadores de clase I para obtener un depósito brillante con mayor lustre que el que se obtiene utilizando solamente abrillantadores de clase I. Los abrillantadores de clase II son, principalmente, compuestos insaturados (2) que provocan el equilibrio y el aumento en el lustre del depósito cuando se emplean asociados con los abrillantadores de clase I. Los abrillantadores de clase II introducen material carbonoso en el recubrimiento (3, 4). La mayoría de los abrillantadores de clase II no pueden utilizarse solos con éxito para obtener depósitos brillantes, porque le dan una excesiva fragilidad y tensión elástica y una menor adhesión al sustrato. Ciertos compuestos abrillantadores de clase II, especialmente la cumarina, se emplean para obtener depósitos de níquel dúctiles, semibrillantes y libres de azufre; para obtener depósitos dúctiles, brillantes o casi brillantes pero de menor nivelación, debe aumentarse la agi

tación de la solución a velocidades muy altas. También es cierto que concentraciones de cumarina arriba del óptimo dan lugar a depósitos rillantes pero de menor nivelación.

Abrillantadores de níquel de clase I.

Los primeros abrillantadores de ésta clase fueron los ácidos alquil-naftalen-sulfónicos (5); los grados comerciales de estos compuestos no tenían la suficiente pureza, las impurezas provenían de los métodos de preparación empleados en la producción a gran escala, estas impurezas causaban que el depósito fuera quebradizo y ocasionaron que los ácidos alquil-naftalen-sulfónicos no se emplearan en el "plateado" con níquel. Estos compuestos eran agentes humectantes y los depósitos que se obtenían estaban libres de "picado", Schotter (6), introdujo ácidos naftalen y bencen di y tri sulfónicos sin sustituyentes, los cuales se emplearon con éxito en forma comercial, estos ácidos no tienen concentración crítica y el "plateado" tiene buena adhesión y no se rompe fácilmente, aun si el depósito es delgado; sin embargo, un buen brillo sólo puede obtenerse en superficies lisas y aun entonces deja mucho que desear. Waite (7, 8) usó sulfato de zinc en pequeñas concentraciones en combinación con ácidos naftalen-sulfónicos; Harshan y Long (9) usaron óxido de selenio y Lind et al. (10) emplearon colorantes combinados con ácidos naftalen-sulfónicos, para obtener un mejor brillo y un nivel moderado. Estos baños, especialmente el de Lind, se emplearon exhaustivamente en la industria automotriz estadounidense de 1937 a 1939. Brown (11) introdujo el uso de las bencen sulfonamidas y sulfonimidias, incluyendo la sacarina, y resaltó la importancia primordial de la insaturación del anillo bencénico, y que el ácido ciclo-hexil-sulfónico o la ciclo-hexil-sulfonamida, así como

otros compuestos sulfónicos saturados puros, tales como: los ácidos - metil, etil, propil o butil sulfónicos no eran abrillantadores de níquel (12, 13). Basado en este trabajo se descubrieron (11) los compuestos alifáticos sulfónicos insaturados, vinil y alil sulfonamidas y los ácidos sulfónicos (12, 13). Estos compuestos generalmente se clasifican como abrillantadores de níquel de clase I, porque son compuestos sulfónicos que como los compuestos aromáticos sulfonados simples, disminuyen la tensión e introducen concentraciones similares de azufre, como sulfuro, al depósito; también introducen material carbonoso al depósito y dan mejor brillo.

Posteriormente, se descubrió el ácido propargil-sulfónico y el ácido 2-butino-1,4-disulfónico. Al mismo tiempo, Hoffman (14,15), adicionó ácido estiren- $\beta$ -sulfónico; Freed, ácido benzaldehído-o-sulfónico (o-sulfon-benzaldehído) (16); y Shenk, diaril-sulfonimidamidas (17).

Los ácidos mencionados, al igual que la o-benzoil-sulfonimidamida, orto y meta sulfon benzaldehído, ácido p-vinil-benzen-sulfónico y ácido piridin-3-sulfónico, producen depósitos de níquel brillante en presencia de altas concentraciones de cloruro (más de 150 g/l de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Los ácidos bencen y naftalen sulfónico simples no producen depósitos brillantes a estas concentraciones de cloruros.

Los ácidos bencen o naftales sulfónicos, las bencen-sulfonamidas ó sulfonimidamidas aumentan la tolerancia del baño a las impurezas orgánicas, sea este de tipo Watts o de alta concentración de cloruros.

Un exceso de abrillantadores de clase II provoca una baja adherencia, desprendimiento u obscurecimiento del depósito o una electrodeposición defectuosa en áreas de baja densidad de corriente.

Los ácidos sulfínicos se oxidan al contacto con el aire y se obtienen ácidos sulfónicos.

Todos estos abrillantadores de níquel de clase I sufren hidrogenólisis en el cátodo de níquel; por ejemplo, el ácido naftalen-sulfónico produce naftaleno en el cátodo, al mismo tiempo, iones sulfuro se incorporan al depósito (2, 11, 18, 19). Parece ser que los ácidos benceno y naftalen sulfónicos se hidrogenolizan a benceno y naftaleno, respectivamente, además de producirse el anión bisulfito ( $\text{HSO}_3^-$ ), este último se reduce en el cátodo a sulfuro, el cual se incorpora al depósito (2).

Hasta donde se ha podido investigar, cuando el anillo aromático no se hidrogena (18) no se adiciona carbono o material carbonoso (3).

Con compuestos de clase I más complejos, tales como o-benzoil-sulfonimida, el anillo bencénico tampoco se hidrogena (19). La incorporación de azufre al depósito sigue una curva exponencial de la forma de una curva de adsorción. La incorporación de azufre al depósito aumenta al aumentar la concentración del abrillantador de clase I y alcanza un máximo a un pH definido para una temperatura dada (20), es decir, aproximadamente 0.04% a 30 °C y 0.03% a 60 °C, a un pH de 3.

Si se sigue aumentando la concentración del abrillantador de clase I no se produce un aumento considerable en el contenido de azufre del depósito.

Para que se lleve a cabo la hidrogenólisis o la hidrogenación, se debe suponer que los compuestos se adsorben en la superficie de níquel recién formada, esta superficie recién formada es un excelente catalizador para hidrogenación, tan bueno como el níquel Raney.

Con los ácidos sulfónicos alifáticos  $\alpha$  y  $\beta$  insaturados, aproximadamente el 90% del compuesto se hidrogena hasta el ácido sulfónico saturado. El 10% restante sufre una hidrogenólisis y se incorpora sulfuro de níquel al depósito, al igual que material carbonoso, como lo demost

traron Beacon y Riley (21). Aparentemente, la incorporación de material carbonoso es resultado de la adsorción irreversible de algunos compuestos alifáticos insaturados remanentes después de la hidrogenólisis. Los ácidos sulfónicos alifáticos insaturados no son abrillantadores cuando los baños de níquel tienen  $\text{pH}$  de 1.5 ó menor.

Bajo estas condiciones, prácticamente, la reacción completa del cátodo es una hidrogenación rápida del enlace insaturado sin hidrogenólisis del grupo sulfónico y sin una incorporación apreciable de azufre al depósito.

Esto es distinto con los compuestos bencen y naftalen sulfónicos, los cuales funcionan como abrillantadores aun a valores tan bajos de  $\text{pH}$ ; de hecho, incorporan casi el doble de azufre al depósito, del que se incorpora a éste cuando el  $\text{pH}$  está entre 3 y 5 (22). La diferencia entre los compuestos alifáticos insaturados se debe a que mientras el anillo aromático se encuentra adsorbido en el cátodo de níquel no se hidrogena; en éste sentido la adsorción es reversible. En los compuestos alifáticos insaturados es más fácil hidrogenar el enlace insaturado que romper, por hidrogenólisis, el enlace carbono-azufre.

Si el enlace insaturado en el ácido sulfónico alifático insaturado, está en la posición  $\delta$  respecto al grupo sulfónico, en vez de encontrarse en posición  $\alpha$  ó  $\beta$ , como en los compuestos sulfónicos alifáticos descritos anteriormente, entonces los compuestos, prácticamente no introducen azufre al recubrimiento de níquel, razón por la cual ya no son abrillantadores de níquel de clase I, sino de clase II (23,24) El enlace  $\delta$  insaturado se hidrogena, pero el enlace carbono-azufre, no sufre una hidrogenólisis en el cátodo de níquel ya que, de hecho, no existe un efecto electrónico inductivo que se extienda más allá de dos átomos de carbono vecinos al enlace insaturado. El mecanismo ióni

co para estas relaciones en el cátodo de níquel parece lógico, tanto para la hidrogenación, como para la hidrogenólisis (25). La incorporación de azufre al depósito de níquel (26), no es el único criterio para los abrillantadores de níquel de clase I. El grupo esencial en el compuesto sulfonado es:  $-C=C-SO_2-$ ,  $-C=C-C-SO_2-$  ó  $-C=C-C-SO_2-$ . Si el grupo  $-SO_2-$  es parte de un enlace ester, como en los sulfatos inorgánicos, tampoco habrá una incorporación de azufre al depósito de níquel y el compuesto no es un abrillantador de clase I.

Es interesante hacer notar que: ácidos sulfínicos saturados, tales como el ácido metil-sulfínico, hacen que se incorpore, aproximadamente, el 0.05 % de azufre al depósito de níquel, sin embargo, no se emplea como abrillantador de baños Watts, ya sea solo o acompañado de abrillantadores de clase II (25). Una característica necesaria para el anión sulfónico o sulfínico de los abrillantadores de níquel de clase I, es que sean insaturados alifáticos o aromáticos.

Si se encuentran presentes ciertos grupos sustituyentes, como aldehído o halógeno en un compuesto de clase I, algunas veces se obtiene un mejor brillo; mientras que, la presencia de grupos amino o nitro o de cadenas alquílicas, en el anillo bencénico de los compuestos de clase I no da a éstos compuestos la propiedad de ser abrillantadores, y en ocasiones resultan nocivos al depósito. En este último caso, los grupos sustituyentes "peligrosos" cambian seriamente las características de adsorción del compuesto.

Abrillantadores de níquel de clase II.

Los abrillantadores designados como abrillantadores de níquel de clase II, son aquellos que se emplean en combinación con los abrillantadores de clase I para obtener un depósito de níquel con brillo homogéneo. Los abrillantadores de clase II más efectivos son compuestos orgánicos solubles en el baño que contienen grupos insaturados (2, 27, 28) tales como el grupo aldehído,  $\text{-HC=O}$ , como en el formaldehído (29) y el bromal (30); el grupo olefínico,  $\text{-C=C-}$ , como en la cumarina (28): El enlace  $\text{C}\equiv\text{C}$  (31), como en el dimetil-etinil-carbinol y butinodiol; el grupo  $\text{C=N}$ , como en la piridina o quinoleína y sus sales cuaternarias (32), y el grupo  $\text{C}\equiv\text{N}$ , como en la etilen-cianhidrina (33).

El grupo aldehído es el menos efectivo, en cuanto a la nivelación del depósito se refiere, los grupos  $\text{C=N}$ , como en la piridina, quinolina e isoquinoleína; y  $\text{C}\equiv\text{C}$  como en los alcoholes acetilénicos, y las aminas son los más efectivos respecto a la nivelación y al brillo. Esto no significa que todo compuesto orgánico soluble en el baño y además que tenga un enlace insaturado sea un buen abrillantador de níquel de clase II. Por ejemplo, el ácido acetilén-dicarboxílico es muy peligroso en un baño Watts, debido a que provoca que el depósito sea oscuro, quebradizo y no homogéneo, independientemente de que se utilice solo o acompañado de abrillantadores de clase I (34).

Generalmente, se emplean mezclas de compuestos insaturados con mezclas de compuestos de clase I, para obtener un intervalo de deposición con brillo máximo y máxima nivelación o máxima ductilidad, para una velocidad de deposición dada.

Existen cationes tales como el zinc y el cadmio que, en pequeñas concentraciones, mejoran el brillo obtenido con los compuestos de clase I. Las aminas saturadas mejoran el brillo, siempre que no existan en-

laces alifáticos insaturados; con estas aminas no hay una gran nivelación del depósito. Los alcoholes saturados solubles, como el alcohol etílico o propílico o butanodiol, no tienen ningun efecto sobre el depósito. Los alcoholes insaturados alílico y propargílico, butenodiol y butinodiol son abrillantadores de níquel de clase II.

En este punto es interesante hacer notar que , la piridina, un fuerte nivelador y abrillantador de clase II, en presencia de un grupo amino o carbonilo, en un átomo de carbono del anillo, pierde mucha de su eficiencia como abrillantador. Un grupo sulfónico en un átomo de carbono del anillo piridínico convierte a ésta de un abrillantador de clase II en uno de clase I (25). Por otro lado, un grupo sulfónico unido al átomo de nitrógeno del anillo piridínico a través de una pequeña cadena alquílica, mejora las cualidades de la piridina como abrillantador de clase II, a pesar de que se emplean concentraciones mayores para optimar la nivelación.

En general, cadenas alquílicas largas, muchos grupos alquilo, grupos OH<sup>-</sup> fenólicos y grupos ácido carboxílico, son perjudiciales para el brillo y la nivelación. Los esfuerzos para mejorar los agentes orgánicos aditivos, esto es, todos aquellos que se emplean para obtener los máximos efectos benéficos con un mínimo de efectos contrarios, se basan en el estudio de las estructuras de los compuestos orgánicos con varios grupos funcionales. Estos estudios sobre agentes aditivos van siempre unidos a mejorar la producción del electrodepósito para lograr el máximo brillo con un mínimo de metal depositado y un mínimo de rechazo, al mismo tiempo con un máximo de protección contra la corrosión y por consiguiente una mejor calidad en el depósito.

### Nivelación.

Los modernos baños de níquel, utilizados con propósitos de protección y decoración, tienen propiedades niveladoras para obtener una superficie lustrosa, lo que hace posible la nivelación dentro del baño; es decir, la nivelación de rayaduras y microirregularidades en la superficie del sustrato y reducir o eliminar las costosas operaciones de pulido y abrillantado.

Los baños ácidos para recubrimiento con níquel tienen una concentración de polarización, esto es, los baños tienen una alta concentración de iones descargables sobre las micro irregularidades de la superficie del cátodo, como resultado poseen una microagitación. La nivelación geométrica de los baños sencillos de níquel no tienen importancia comparada con la excepcional microagitación o verdadera nivelación que se obtiene en baños de níquel en los que se emplean ciertos agentes aditivos de clase II, tales como cumarina o trietil-aconitato, en depósitos de níquel semibrillosos o con la combinación de agentes aditivos de clase I y clase II en baños para electrodepositos de níquel con gran nivelación.

La nivelación o alisamiento de las imperfecciones de la superficie -- por medio de agentes aditivos, se ha mencionado en la literatura como patentes (10, 30), pero fue Gardam (35,36), quién sugirió las bases correctas del mecanismo; él estudió la nivelación del depósito de níquel en baños que contenían agentes aditivos tales como zinc, cadmio y fierro, de esto y un estudio sobre el brillo producido por sulfonatos aromáticos supuso que como resultado de la difusión, los micropicos reciben cantidades mayores que lo normal de agentes aditivos, los que se depositan en ellos; esto hace que se incremente la resistencia local y por lo mismo que se reduzca la densidad de corriente local en

los picos, respecto a los microvalles.

Con el desarrollo de excelentes baños niveladores varias imperfecciones de diferentes superficies se utilizaron para hacer un estudio detallado del nivelado. Du Rose y colaboradores (37,38), estudiaron el nivelado de níquel semibrillante libre de azufre. Tomas (39) usó réplicas electroformadas para reproducir microdepresiones en forma de V de diferentes profundidades y diferentes ángulos, en su estudio sobre niveladores.

Foulke y Kardos (42) empleó los canales de los discos fonográficos como micro perfiles, al igual que Watson y Edwards (43). Raub (44), utilizó grandes perfiles en forma de V y cavidades cilíndricas para estudiar la transición del poder de agitación de micro a macro. Beacon y Riley (25) encontraron una gran velocidad de codeposición de agentes aditivos, marcados con trazadores de núclidos radiactivos, sobre los picos y midieron el grosor de la capa de difusión de los picos y áreas cercanas. Rogers et al., obtuvieron resultados similares con tiourea (45).

Kardos (46) y Watson y Edwards (43), casi al mismo tiempo, propusieron la teoría, ahora aceptada, del nivelamiento basado en la influencia de la variación local del grosor efectivo de la capa de difusión en la polarización local. Kardos y Foulke (36,47), revisaron la historia y la teoría de la nivelación. La nivelación depende de la relación del transporte de masas de una alta concentración de iones descargables y la baja concentración de los agentes niveladores, en su mayoría agentes aditivos de clase II, a la capa de difusión, la cual tiene un mayor grosor directamente sobre el hundimiento o microvalle, comparado con el principio del hundimiento o con la región plana. También es necesario que el pH del baño de níquel este dentro del inter-

valo de 3 a 5.5, para que tenga lugar una mejor acción niveladora; el bufer más adecuado que se ha encontrado es el ácido bórico, aun cuando a veces se adicionan otros buffers.

Los mejores resultados, desde el punto de vista de la ductilidad y consistencia de la calidad, así como un nivelamiento máximo para depósitos semibrillantes, libres de azufre se obtienen de baños Watts de bajo contenido de cloruros.

Desde el punto de vista de mayor nivelamiento para baños de níquel brillante que utilizan compuestos de clase I junto con compuestos de clase II, los mejores resultados se obtienen no sólo con los baños de Watts, sino también con los de alto contenido de cloruros y con los de sulfamato. De los baños de fluoroborato se obtienen depósitos dúctiles, pero la nivelación es relativamente pobre, tanto para depósitos semibrillantes, libres de azufre, como para electrodepósitos brillantes. Los baños de sulfamato de níquel para obtener depósitos semibrillantes, libres de azufre, pueden dar resultados inconstantes, especialmente si tienen un uso prolongado. Es muy probable que esta inconsistencia se deba a la descomposición del anión sulfamato en los ánodos polarizados.

Los agentes niveladores hacen que se incorpore al depósito el material carbonoso. A pesar de que el nivelador se adsorbe, no se ha elucidado si se trata de un dímero o de un polímero (20, 48). El porcentaje incorporado es mayor en las áreas de baja densidad de corriente que en las de alta (48). Esto es válido para los niveladores orgánicos, al igual que para zinc y cadmio. Los agentes niveladores se consumen a una velocidad mayor que los compuestos aromáticos sulfonados de clase I. Los valores de pH mayores a 4 - 5 favorecen la nivelación. Se ha reportado que con electrodeposición de pulsos puede obtenerse -

un depósito de níquel brillante a partir de un baño Watts, sin el empleo de aditivos, sobre un sustrato brillante.(49).

Agentes humectantes.

Ciertos agentes humectantes aniónicos se emplean en los baños de níquel para prevenir la formación de burbujas de hidrógeno que, al adherirse al cátodo, causan ahujeros en el depósito. Su función es reducir tanto la tensión superficial, como la interfásial, empleando el agente adecuado, el ángulo de contacto entre las burbujas de hidrógeno liberado y el cátodo se reduce a cero. Las burbujas se liberan antes de crecer a un tamaño tal que produzca orificios en el depósito, debido al bloqueo de ese espacio, impidiendo que este se recubra en el punto de contacto. Los primeros agentes humectantes fueron sulfatos de alcoholes primarios normales que tuvieran de 8 a 18 átomos de carbono (50) en concentraciones que van de 0.1 a 0.5 g/l; tuvieron tal éxito que se emplearon comercialmente en baños utilizados para obtener depósitos de níquel brillante.

El lauril sulfato de sodio, libre de alcohol laurílico, fue el agente humectante de este tipo que se empleó con más frecuencia. Es importante para los depósitos de níquel opaco y dúctil, que los agentes humectantes no tengan efectos adversos en el depósito, esta es la razón por la cual los agentes humectantes son únicos. Pueden utilizarse otros pocos agentes humectantes, pero ningún otro para obtener depósitos de níquel opaco. El lauril-etoxi-sulfato de sodio y lauril-etoxi-sulfonato de sodio (51) se emplea en los baños de níquel brillante o semibrillante.

Cuando se usa aire para agitar el baño y así poder emplear densidades de corriente mayores, la longitud de la cadena del agente humectante

debe ser de 6 a 8 átomos de carbono, o en su defecto, cadenas ramificadas de la mitad, cuyo total de átomos de carbono sea ocho. Los agentes humectantes de sulfatos o sulfonatos de cadenas cortas no provocan espuma al agitarse con aire el baño; y dado que la agitación con aire limpio es por sí misma un efectivo agente "antipicado", los surfactantes de cadena corta que normalmente son menos efectivos generalmente son lo suficientemente eficaces.

Pequeñísimas burbujas de aire así como grietas en las bombas, hacen que éste se emulsifique y produzca un "picado" muy fino. Otra ventaja derivada del uso de agentes humectantes, es la disminución del arrastre de sales de níquel debido al rápido movimiento de éstas sobre los artículos causado por la baja tensión superficial. El carbón activado elimina los agentes humectantes de los baños, especialmente los compuestos de cadena larga. Los baños de níquel brillante o semibrillante que contienen ciertos agentes aditivos insaturados, cuya función es depolarizar el hidrógeno, rara vez se ven afectados por el "picado" cuando se mantienen las condiciones de limpieza y se emplea agitación con aire.

El formaldehído, varios ácidos sulfónicos alifáticos insaturados y los mono-sulfo-benzaldehídos son muy efectivos para el caso anterior, sin embargo, aún en estos casos, es recomendable el uso de agentes humectantes.

Trazas de agentes humectantes no iónicos, 1 mg/l ó menos, se emplean para eliminar la apariencia de panales de abejas en los depósitos de cátodos delgados utilizados en la electrorefinación de níquel (52).

Herbert Gedull (85) en 1966, publicó una serie de artículos en los que resume los problemas que pueden llegar a presentarse cuando se está efectuando un níquelado brillante. De dichos artículos se extrajo la siguiente información:

A pesar de los avances que ha habido en la composición de los baños y en la tecnología de los agentes aditivos, la práctica de recubrir con níquel aún tiene muchas fallas y problemas, que en algunos casos se han agravado con las nuevas soluciones, debido a que constantemente se aumentan los niveles de calidad de brillo, ductilidad y resistencia a la corrosión. Así, los depósitos obtenidos de un baño con cumarina, formaldehído o p-toluen-sulfonamida, operado en su punto óptimo, puede considerarse opaco si se compara con un depósito similar obtenido de un baño agitado con aire y que contiene derivados acetilénicos como agentes abrillantadores.

A diferencia de los baños de cadmio o zinc, que pueden emplearse por largo tiempo sin que se sometan a ningún tratamiento, los baños de níquel brillante, sin excepción, deben de filtrarse constante o periódicamente y purificarse.

Un cuidado inadecuado y una limpieza equivocada, como sucede en los baños de cianuro que se emplean para trabajos no-finos, dan casi inmediatamente malos resultados en el "plateado" de níquel brillante. El prevenir los problemas que pueden surgir en el "plateado", es mejor que remediarlos y esto es especialmente aconsejable en los "plateados" de níquel.

Uno de los puntos a favor de los baños de níquel brillante, es el amplio intervalo de composiciones en el cual se obtienen depósitos aceptables.

Así, una solución de :

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40 oz/gal
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8 oz/gal
$\text{H}_3\text{BO}_3$	5.5 oz/gal

que se recomienda para un gran número de procesos, operará con éxito si la composición varía a:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	27 - 48 oz/gal
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4 - 12 oz/gal
$\text{H}_3\text{BO}_3$	3 - 7 oz/gal

El beneficio que se obtienen con esta característica ha dado como resultado que muchas plantas pequeñas eliminan el análisis periódico -- del baño, dando lugar a un "plateado" pobre y a una economía pobre. -- Para obtener resultados de brillo más consistentes, a las máximas velocidades de depósición, los baños de níquel brillante deben apegarse lo más posible a las condiciones de operación que recomienda el fabricante.

Los análisis en los baños de níquel brillante, de sulfato, cloruros y ácido bórico son un procedimiento muy simple que se puede realizar en 10 ó 15 minutos. Mucho más importaznte es el control del pH, para esto se handiseñado tiras de papel con estándares específicos para estos baños, aunque es más confiable utilizar un medidor de pH; debe tenerse mucho cuidado al escoger el equipo adecuado para el control del pH, pues si se escoge un aparato muy complicado en vez de evitarse -- problemas, se crean más.

Debido a que los baños de níquel son muy susceptibles de contaminarse con pequeñas cantidades de compuestos metálicos u orgánicos, es aconsejable el uso de una celda de Hull, o un tipo de prueba de "plateado" similar, para detectar estos contaminantes antes de que creen problemas en el "plateado" de níquel brillante. Muchas de las fabricas que

trabajan el "plateado" con níquel han hecho variaciones a la prueba de Hull, para controlar sus agentes aditivos, lo que hace que ésta -- prueba sea doblemente útil.

Desde el punto de vista económico, es recomendable el tener este tipo de equipo asociado, ya que con esto se evitan pérdidas de tiempo y el tener que rechazar, en un momento dado, una carga completa del baño. Desafortunadamente, la mayoría de los problemas en el "plateado" con níquel brillante se deben a una gran variedad de causas y la falta de brillo no se salva. Las causas y probables soluciones a esto y otros problemas se enlistan a continuación.

Falta de brillo y oscurecimiento del depósito:

1. Operación inadecuada del pH.

Todos los baños para platear con níquel tienen un intervalo específico de operación de pH, que debe mantenerse para obtener resultados óptimos. Los límites aceptables varían de un baño a otro, con un intervalo permisible que va de 3.0 a 4.5 ó tan estrecho como 3.8 a 4.2 para ciertas soluciones.

La tendencia general en un baño de níquel es que el pH suba durante su operación. Para contrarrestar estose requiere que se adicione ácido sulfúrico, para mantenerlo en el valor adecuado de operación. El ácido que se emplee debe ser q.p., y las adiciones deben hacerse tan frecuentemente como sea necesario para mantener el pH estable. En una -- planta pequeña, una o dos adiciones al día son más que suficientes; -- si la instalación es mayor, el medidor de pH debe estar acoplado al equipo dosificador de ácido. Independientemente del método que se use para adicionarlo, el ácido debe diluirse en agua antes de agregarlo -- al baño. La adición del ácido concentrado al baño provoca un ataque -- localizado y la deterioración del tanque, o en algunos casos, del án<sub>o</sub>

do. En el rarísimo caso de que el pH aumente, se recomienda que se adicione carbonato de níquel, pero este procedimiento es un poco tardado; no se han detectado problemas en el brillo, adhesión o ductilidad del "plateado" si el pH se ajusta con sosa q.p.

## 2. Baja concentración del abrillantador.

A pesar de que la mayoría de los abrillantadores de níquel son relativamente estables en el baño, generalmente se consumen muy rápido du--rante la electrólisis, por lo que hay que adicionarlos dos veces al día para mantener un nivel constante y aceptable de brillo. La mayo--ría de los abrillantadores patentados más adecuados, se adicionan en base a los amperes-hora, lo que da por resultado un control muy efi--caz.

Por muchos años la mayoría de los sistemas de níquel brillante consistían en un sistema de tres abrillantadores compuesto de: un abrillan--tador primario, un abrillantador secundario y un agente humectante. - El abrillantador primario se consume lentamente, mientras que el abri--llantador secundario debe adicionarse casi continuamente para mante--ner el brillo.

## 3. Temperatura del baño demasiado baja.

El intervalo de temperaturas de operación más apropiado para los ba--ños de níquel brillante es muy amplio, ya que varía desde 19 °C hasta 76 °C , siendo los límites más recomendables 60 - 70 °C. La tempera--ra de operación óptima es específica y varía de un proceso a otro y depende del tipo de baño, así como del grado de agitación del mismo. Generalmente, a bajas temperaturas se obtienen depósitos oscuros y, a menos que el baño esté equipado con un control de temperatura auto--mático, deben hacerse revisiones periódicas de la temperatura del tan--que. Este es un buen procedimiento de operación aun cuando se cuenta

con controles automáticos de temperatura, esto sale a colación porque el medio ambiente de trabajo de las ramas de "plateados" es muy adverso para los equipos de precisión y se dan casos en que ninguno de los termómetros funciona correctamente.

Con el advenimiento de los baños agitados con aire y filtrado continuo, la caída de temperatura es superior a los 8 °C, cuando empiezan a funcionar tanto el aire como el filtro. Esto de alguna manera produce depósitos ligeramente oscurecidos en las primeras horas de operación, que algunas veces se ve compensado con adiciones mayores de abrillantador, que es un sustituto demasiado costoso.

Muchos baños de níquel se calientan con calentadores eléctricos de inmersión. Debe tenerse mucho cuidado en la colocación de estos calentadores para que se obtenga mayor uniformidad en la temperatura del baño. Aun cuando la gran mayoría de las instalaciones se han convertido a agitación con aire, existen muchas que tienen una variación en la temperatura hasta de 5°C, lo que da como resultado la inconsistencia de los "plateados".

Una recomendación práctica es la adquisición de uno o dos termómetros de acero inoxidable con carátula, para verificar la temperatura del baño.

#### 4. Mala limpieza.

La limpieza adecuada es un requisito esencial en cualquier operación de "plateado", quizá no es tan importante en otro sistema, como lo es en el "plateado" con níquel, a pesar de que los electrolitos de cadmio, zinc y cobre, que son de naturaleza cianuros alcalinos, poseen algunas propiedades intrínsecas de limpieza; el electrolito de níquel brillante es, prácticamente, inútil como limpiador y la más ligera capa de grasa o un área inadecuadamente preparada, se manifestará en -

que cierta zona del "plateado" será opaca, pobremente plateada, manchada, y en muchos casos será un trabajo con picaduras, burbujas y no adherente.

Desafortunadamente, es en estos últimos casos de "plateado" con picado burbujas e inadherencia, donde se notan las primeras indicaciones que hacen al técnico consiente de una limpieza inadecuada.

La opacidad común de un depósito debida a un mala limpieza, es un problema menor que puede dar lugar a varios problemas. Los trabajos con pequeñas zonas opacas que se introducen a un baño de níquel, pueden estar adecuadamente limpios para "platear", pero no lo suficientemente limpios como para "platearlos" con el lustre óptimo.

En una operación de níquel brillante debe ponerse especial atención a todas las etapas de los procesos de pre-limpieza, con revisiones periódicas, descargando los limpiadores alcalinos para la revisión de los tanques de lavado y verificar si la limpieza se lleva a cabo correctamente.

Los tanques de salmueras ácidas o de inmersión en ácidos previos al "plateado" con níquel, son de primordial importancia. Las películas no removidas que se han quedado en estos tanques, como sucede algunas veces, son un problema importante en los recubrimientos con níquel.

Muchas veces el técnico ignora su existencia hasta que, al cambiar la salmuera o el ácido de inmersión, obtiene un mejor recubrimiento.

Quizá el mejor camino para verificar el funcionamiento de un ciclo de limpieza, es pre-procesar, en forma independiente al ciclo de limpieza, algunas parte, y después recubrirlas en un sistema sometido a investigación. Si se procesa un determinado número de corridas, se obtendrán resultados comparativos y así poder limpiar adecuadamente las piezas y los equipos.

Con el crecimiento de la industria de recubrimientos, los investigadores industriales y universitarios diseñaron varias pruebas sofisticadas de limpieza, algunas de las cuales se han adoptado como pruebas de rutina en los laboratorios de control de las grandes instalaciones de recubrimientos.

#### 5. Mala preparación de la base metálica.

Mano a mano con una mala limpieza, y como punto comun de los depósitos opacos, es la mala preparación del metal base o un mal metal. En muchas de las instalaciones para obtener recubrimientos de níquel brillante, un cierto porcentaje del trabajo que se va a recubrir se pule o lustra o ambas, previamente al recubrimiento.

Como los resultados del departamento de pulido no son consistentes -- con las normas establecidas para una parte dada, la apariencia final de la parte, después de recubrirla, reflejará su pretratamiento inferior, ya que puede salir un trabajo rayado, manchado u opaco.

Estos últimos años se ha visto un avance fenomenal en la calidad de la nivelación y en la profundidad del brillo, en baños patentados para recubrimientos con níquel. Todas las referencias de patentes bajo este tipo de baño, permite la producción de muchas partes directamente del baño de níquel, sin pulido previo, obteniéndose un terminado equivalente al de una parte pulida o lustrada. En muchos casos este método de operación es posible, no sólo porque el proceso de niquelado es novedoso y accesible, sino también porque se desea un alto grado en el recubrimiento, como en el caso de los recubrimientos de aceros que se van a utilizar en las operaciones de impresión. Un cambio en la calidad del acero utilizado en impresión puede afectar los resultados finales lo suficiente como para que la pieza recubierta tenga un depósito inaceptable, desde el punto de vista del brillo.

El remedio, en tales casos, es generalmente muy caro, ya sea un electrodepósito adicional de níquel o la inclusión de una operación de pulido.

De lo dicho anteriormente, y a partir de los comentarios de Gedull, es fácil darse cuenta que, a pesar de los avances que se han hecho para tratar de explicar los electrodepósitos y los factores que los afectan, todavía hay mucho que estudiar e investigar, pues en muchos casos los problemas se resuelven en base a la experiencia de la persona responsable, y no en base a los estudios y a las teorías que existen.

Esto se hará más notorio aún, cuando se toquen los aspectos termodinámicos y cinéticos.

## ASPECTOS TERMODINAMICOS Y CINETICOS DE LA ELECTROQUIMICA.

## LA ELECTROQUIMICA DEL NIQUEL.

Las características esenciales de una celda electroquímica son:

Una solución, a través de la cual pasa una corriente eléctrica y dos electrodos, en los que se lleva a cabo el proceso de oxidación o reducción.

Una celda electroquímica se representa con el siguiente diagrama, por ejemplo:



La reacción en la celda se define (53) como el cambio químico que ocurre por faradio de electricidad que pasa a través de la celda en una dirección tal que, la oxidación ocurre en el electrodo de la izquierda del diagrama de la celda. A este electrodo se le llama ánodo, también es el electrodo hacia el cual emigran los aniones que se encuentran en la solución que transporta la corriente. Entonces, el electrodo de la derecha del diagrama de la celda es en el que ocurre la reducción y se le llama cátodo, también es el electrodo hacia el cual emigran los cationes.

La f.e.m. reversible que se mide en una celda proporciona el trabajo reversible asociado a la reacción que se efectúa en la misma. El trabajo reversible realizado a presión y temperatura constantes corresponde al cambio de energía libre, por lo que se puede escribir:

$$\Delta G = -nFE \quad \dots\dots(1)$$

Esto es, una f.e.m. positiva corresponde a una reacción espontánea en la celda, y en consecuencia, a un cambio negativo en la energía libre.

De la siguiente ecuación se obtiene una relación importante:

$$aA + bB + \dots = mM + nN + \dots \quad \dots\dots(2)$$

y sabemos que

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \dots\dots(3)$$

donde Q tiene la misma forma que la constante de equilibrio, pero contiene las actividades de los productos y los reactivos. Sin embargo, si el sistema se encuentra en equilibrio  $G = 0$ , y

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \dots\dots(4)$$

donde K es la constante de equilibrio termodinámico.

Si se combinan (1) y (3)

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \dots\dots(5)$$

si se sustituyen los valores de R, T y F a 25 °C

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{0.0591}{n} \ln Q \quad \dots\dots(6)$$

La ecuación (6) es la ecuación central de la electroquímica. Por medio de ella se puede determinar como varía la f.e.m. de una celda de acuerdo a su composición. También se puede determinar  $\mathcal{E}^\circ$ , y a partir de éste obtener las actividades de los electrolitos.

Todo lo anterior es válido para f.e.m.'s reversibles, las mediciones experimentales se hicieron bajo la condición de que no hay flujo de corriente a través de la celda. Las aplicaciones de la electroquímica excepto las de las celdas estándar de referencia, se efectúan con flujos de corriente significativos, bajo los cuales tienen lugar una serie de fenómenos que se llevan a cabo a través de procesos irreversibles.

Uno de éstos fenómenos es el sobrevoltaje, que es importante en la electrodeposición y también en los estudios de la cinética de las reacciones de electrodo.

La electrodeposición es la generación de un producto de una electrólisis, normalmente un metal, sobre una base preparada. A este respecto la figura IX es muy ilustrativa.

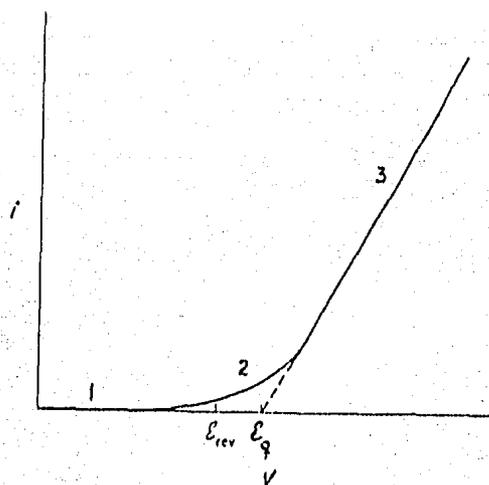


Figura IX. Variaciones de la corriente  $i$  respecto al potencial  $v$ .

Cuando se aplica un potencial a través de las terminales de una celda, casi no sucede nada, hasta que se alcanza un voltaje crítico, más allá del cual la corriente aumenta casi linealmente con el potencial. Supóngase que se tienen dos electrodos sumergidos en una solución de HCl y están conectados, pero no hay una fuente externa de energía. De alguna forma las variaciones dirán cuál será el ánodo y cuál será el cátodo y se producirá una leve electrolisis; cerca del electrodo se disolverá el gas producido. Las actividades de los gases en los alrededores de los electrodos tienen un cierto valor diferente de cero, pero mucho menor de las que tienen a 1 atm de presión, razón por la cual no se forman burbujas, no obstante, los gases disueltos se difundirán en la solución. El resultado de lo anterior es que se producirá una corriente pequeña; si se tuviera un sensor lo suficientemente sensible, se vería que hay un cierto potencial relativo. En este caso se

dice que los electrodos estan polarizados, y a la pequeña corriente - se le llama corriente de polarización residual.

Ahora bien, si se aplica un potencial pequeño  $V$  entre los electrodos tendrá lugar una electrólisis adicional que ocasionará el aumento de  $a_{H_2}$  y  $a_{Cl_2}$ , de tal forma que se crea una f.e.m.  $\mathcal{E}_q$  opuesta a la - diferencia de potencial aplicado. El aumento en las actividades hace que aumente la velocidad de difusión hacia las regiones alejadas de - los electrodos y que aumente la corriente. Si se observa la figura 9, en el intervalo comprendido entre el punto 1 y el punto 2, se puede - ver que con el aumento continuo del voltaje aplicado,  $a_{H_2}$  y  $a_{Cl_2}$  au- mentan hasta que se igualan al valor que tendrían los gases a 1 atm., y ahora sí empezará la formación de burbujas. Entonces  $\mathcal{E}_q$  se encon- trará en su valor máximo  $\mathcal{E}_q(\text{máx})$  y ya no aumentará, más allá de ese punto el aumento en el potencial aplicado sufre una caída de poten- cial ohmico a través de la solución, es decir,  $V - \mathcal{E}_q(\text{máx}) = IR$ , razón por la cual el intervalo 2-3 de la gráfica es lineal.

Este análisis indica que la extrapolación de la región lineal de la - gráfica proporciona el valor de  $\mathcal{E}_q(\text{máx})$ , llamado potencial de descom- posición. En teoría  $\mathcal{E}_q(\text{máx})$  es igual a  $\mathcal{E}_{rev}$  de la celda, pero en práctica, es mayor. A la diferencia entre las dos se le llama sobre- voltaje. En la electrodeposición se trabaja en la región lineal, y a pesar de que el potencial reversible es el potencial de descomposi- ción ideal, en la práctica debe conocerse el valor del sobrevoltaje. Las siguientes relaciones muestran que hay una proporcionalidad direc- ta entre la corriente y la velocidad

$$i(\text{amperes}) = \frac{dQ}{dt} \text{ (coulombs / segundo)} \quad \dots (7)$$

$$\frac{Q \text{ (coulombs)}}{nF \text{ (coulombs / mol)}} = N \text{ (moles electrolizadas)} \quad \dots (8)$$

$$v \text{ (moles / segundo)} = \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF} \quad \dots (9)$$

Sabiendo que la velocidad de una reacción en el electrodo es mucho más compleja que el entender una reacción homogénea, debido a que un proceso de electrodo es una reacción heterogénea que se efectúa solamente en la interfase electrodo-electrolito, cuya velocidad depende de la transferencia de masa al electrodo y de varios efectos de superficie, además de las variables cinéticas usuales (86). Debido a que las reacciones de electrodo son heterogéneas, sus velocidades de reacción se expresan en moles / segundo por unidad de área, esto es:

$$v \text{ (moles / seg cm}^2\text{)} = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad \dots (10)$$

donde  $j$  es la densidad de corriente.

En términos generales, la velocidad de la reacción en el electrodo está determinada por la velocidad de procesos tales como:

- i transferencia de masa
- ii transferencia de electrones a la superficie del electrodo
- iii reacciones químicas que preceden o anteceden la transferencia de electrones
- iv otras reacciones de superficie, como sería adsorción, desorción o cristalización (electrodeposición).

Cuando la velocidad de una reacción de electrodo se controla por la transferencia de masa al electrodo, la velocidad depende del patrón de flujo en la solución cercana al electrodo.

Pierre Van Rysselberghe (88) en un excelente análisis de la estructura termodinámica de la electroquímica dice:

La velocidad  $v$  también es la diferencia entre la reacción en el sentido en que se efectúa y la reacción inversa

$$v = \bar{v}' - \bar{v} \quad \dots (11)$$

para el caso de un mecanismo simple, cada una de las dos velocidades

$\vec{v}/s$  y  $\overleftarrow{v}/s$ , deberían ser igual a las velocidades específicas  $\vec{k}$  y  $\overleftarrow{k}$  multiplicadas por una cierta concentración. Si se toma el caso más sencillo, en el que  $v$  es proporcional a la concentración  $C_M$  del reactivo M y a la concentración  $C_N$  del reactivo N

$$\frac{v}{s} = \vec{k}C_M - \overleftarrow{k}C_N \quad \dots\dots (12)$$

donde  $C_M$  y  $C_N$  son concentraciones en volumen y  $\vec{k}$  y  $\overleftarrow{k}$  tienen unidades de longitud  $\times$  (tiempo)<sup>-1</sup>. Sin embargo, las velocidades pueden depender de las concentraciones en la superficie, en cuyo caso  $\vec{k}$  y  $\overleftarrow{k}$  tienen unidades de (tiempo)<sup>-1</sup>.

$C_M$  y  $C_N$  se pueden escribir en términos de sus potenciales químicos, suponiendo una condición ideal

$$C_M = \exp\left(\frac{\mu_M - \mu_M^\circ}{RT}\right) \quad C_N = \exp\left(\frac{\mu_N - \mu_N^\circ}{RT}\right) \quad \dots\dots (13)$$

si se sustituye (13) en (12)

$$\frac{v}{s} = \vec{k} \exp\left(\frac{-\mu_M^\circ}{RT}\right) \exp\left(\frac{\mu_M}{RT}\right) - \overleftarrow{k} \exp\left(\frac{-\mu_N^\circ}{RT}\right) \exp\left(\frac{\mu_N}{RT}\right) \quad \dots\dots (14)$$

Cuando la reacción  $M \rightarrow N$  se encuentra en el equilibrio, (14) se reduce a

$$k \exp\left(\frac{-\mu_M^\circ}{RT}\right) = k \exp\left(\frac{-\mu_N^\circ}{RT}\right) = \frac{1}{\lambda s} \quad \dots\dots (15)$$

donde  $\lambda$  es una función de la temperatura y de la presión, cuyas unidades son de tiempo. Entonces, la velocidad  $v$  es:

$$v = \frac{1}{\lambda} \left[ \exp\left(\frac{\mu_M}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\mu_N}{RT}\right) \right] \quad \dots\dots (16)$$

Si se sustituye el potencial por la afinidad de las reacciones elementales

$$v = \frac{1}{\lambda} \left[ \exp\left(\frac{\vec{A}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\overleftarrow{A}}{RT}\right) \right] \quad \dots\dots (17)$$

se obtiene la llamada fórmula de Marcelin-DeDonder, bajo esta fórmula  $v$  y  $1/\lambda$  son cantidades extensivas, y  $v/s$  y  $1/\lambda s$  son intensivas.

La fórmula anterior puede utilizarse en cualquiera de los tres casos siguientes, sin olvidar que  $\bar{A}$ ,  $\bar{A}$  y  $A = \bar{A} - \bar{A}$  pertenecen al paso que determina la velocidad de la reacción.

1. La velocidad de la reacción inversa es despreciable, porque  $A$  tiene un valor negativo muy grande

$$v = \frac{1}{\lambda} \exp\left(\frac{\bar{A}}{RT}\right) = \bar{v}_e \exp\left(\frac{\bar{A} - \bar{A}_e}{RT}\right) \quad \dots (18)$$

donde

$\bar{v}_e = \bar{v}_e$  es la velocidad de intercambio al hacer  $v = \bar{v}_e - \bar{v}_e = 0$  en el equilibrio, y  $\bar{A}_e = \bar{A}_e$  es el valor en el equilibrio de la afinidad tanto de la reacción inversa como de la reacción que se estudia.

2. La velocidad de la reacción inversa no es despreciable

$$v = \bar{v}_e \left[ \exp\left(\frac{\bar{A} - \bar{A}_e}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\bar{A} - \bar{A}_e}{RT}\right) \right] \quad \dots (19)$$

3. El sistema está cerca del equilibrio. Ambos exponentes en (19) son pequeños, por lo tanto,  $A = \bar{A} - \bar{A}$

$$v = \bar{v}_e \frac{A}{RT} \quad \dots (20)$$

De un gran número de estudios experimentales se obtienen datos que siguen el llamado entorno de Tafel, el cual se representa por la fórmula:

$$i = i_0 \left[ \exp \frac{\beta_a F \eta}{RT} - \exp - \frac{\beta_c F \eta}{RT} \right] \quad \dots (21)$$

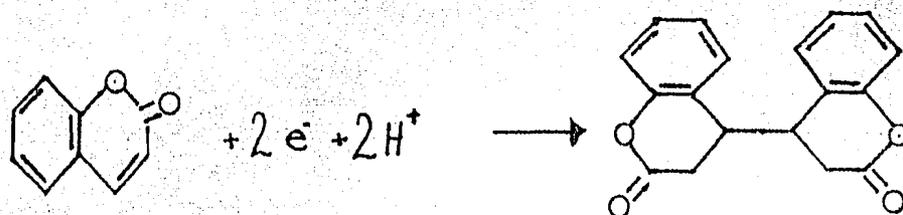
donde  $\beta_a$  y  $\beta_c$  se denominan factores de sobretensión o sobrevoltaje,  $\beta_a$  es el factor de sobrevoltaje anódico y  $\beta_c$ , el catódico;  $i$  es la densidad de corriente y  $\eta$  es el sobrevoltaje.

Rogers y Taylor hacen una buena exposición de los efectos de la cumarina sobre la electrodeposición de níquel, donde el aspecto cinético lo tratan de acuerdo a la teoría de Levich. (87).

Como puede verse la cinética de las reacciones de electrodo es muy -- compleja, porque muchas veces se generan nuevos productos como consecuencia de las mismas. La cumarina es uno de los agentes niveladores

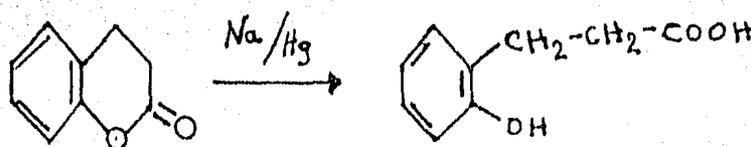
y abrillantadores de níquel que se emplea con más frecuencia. Existen varios artículos sobre los efectos que causa durante la electrodeposición. Ashurt (54) investigó las reacciones que se producían en los electrodos al adicionar cumarina a las soluciones empleadas para obtener electrodepósitos. El propósito de la adición de este compuesto -- era mejorar o modificar las propiedades del depósito. Para efectuar sus investigaciones ideó una celda en la cual el ánodo y el cátodo estaban separados, de tal forma que las reacciones que ocurrían en cada uno de ellos pudieran estudiarse por separado.

Griffiths y Westmore (55), demostraron que la cumarina reacciona formando un dímero en soluciones de cloruro de potasio:



Anteriormente (56), se habían investigado las reacciones de la cumarina e hidrógeno gaseoso, en presencia de níquel activado, razón por la cual supuso Ashurt que era muy posible que tuvieran lugar reacciones muy similares en el cátodo de las soluciones empleadas para obtener depósitos de níquel.

La reacción en solución acuosa (57) con hidrógeno producido con amalgama de sodio hace que el anillo se rompa

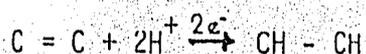
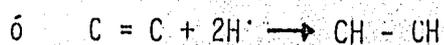
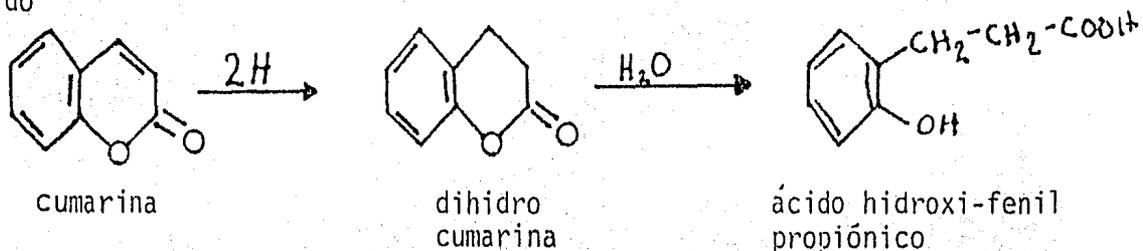


ac. melilótico

ac. o-hidroxi-fenil-propiónico

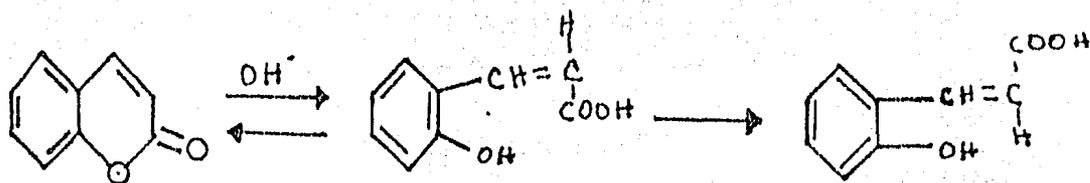
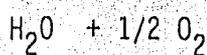
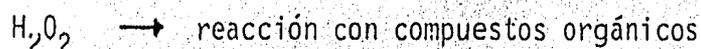
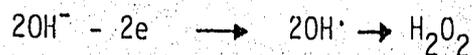
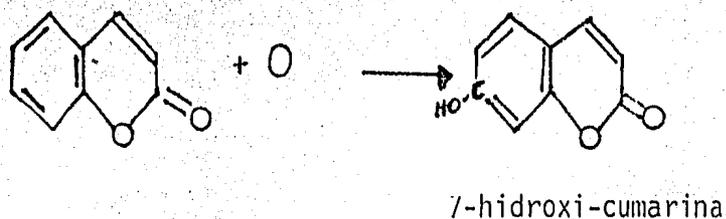
La compañía Harshaw Chemical determinó que el ácido o-hidroxi-fenil--propiónico, se formaba en el cátodo.

Con toda esta información Ashurt propone estas reacciones en el cátodo



donde  $C = C$  es el doble enlace en el anillo de la lactona, aunque se cree que la primera reacción es la más viable.

Para el ánodo encontró que el producto principal era 7-hidroxicumarina y ácido o-cumárico.



Edward y Levett (20), discuten la incorporación del anillo bencénico de la cumarina y del ácido melilótico en los depósitos de níquel. La discusión se basa en dos series de estudios, en una de las cuales se varía la concentración y en la otra la densidad de corriente. Sus resultados concuerdan con trabajos anteriores en el sentido de que a medida que aumenta la densidad de corriente, disminuye el contenido de carbón (o compuestos orgánicos) en proporción mayor que el inverso, - esto es, la velocidad de incorporación de carbono por unidad de tiempo disminuye significativamente al aumentar la densidad de corriente. De lo anterior se deduce la importancia de estudiar las reacciones -- que suceden en el cátodo.

## REACCIONES DE LOS ABRILLANTADORES EN EL CÁTODO.

Henriks (58), observó que los abrillantadores de clase I eran compuestos aniónicos, esto es, la parte activa era un anión; que muchos de los agentes aditivos de clase II eran catiónicos; además sugirió que los abrillantadores funcionaban por un mecanismo de adsorción similar al de los inhibidores de la corrosión. También sugirió que la interacción en los electrodepósitos de níquel brillante era similar al fenómeno de Liesegang, que el mecanismo de abrillantamiento, generalmente implica un agente aditivo orgánico que trabaja conjuntamente con un coloide inorgánico, en este caso hidróxido de níquel, formado en la película del cátodo. Recientemente, los estudios sobre polarización e impedancia catódica han demostrado que la electrocristalización del níquel se efectúa, aparentemente, en varios pasos; que las especies adsorbidas de hidróxido de níquel formado son un intermediario que se consume durante la electrodeposición (59,60).

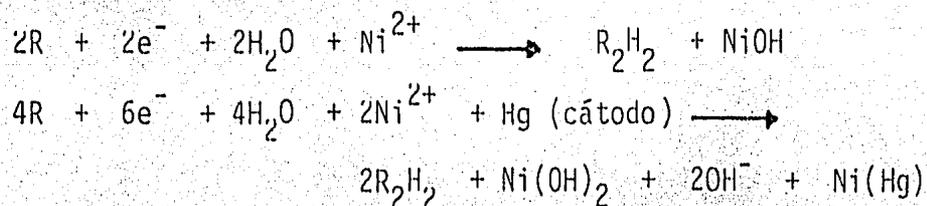
Parece ser que los agentes aditivos modifican la velocidad de las reacciones de transferencia de electrones en que intervienen las especies adsorbidas de hidróxido de níquel (59)

Durante el recubrimiento continuo de superficies lisas policristalinas, las velocidades de crecimiento de las distintas caras del cristal son diferentes, la estructura columnar crece progresivamente y en forma tosca (61, 59). Con el uso de aditivos abrillantadores, el cambio en la electrocristalización es extraordinario. Los sorprendentes efectos producidos por pequeñas concentraciones indican su adsorción en los sitios de crecimiento, en puntas y ángulos del cristal, dislocaciones y, posiblemente en forma preferente, en ciertas caras del cristal, produciendo un efecto de inhibición en la mayoría de los sitios de crecimiento activo (62, 63, 64).

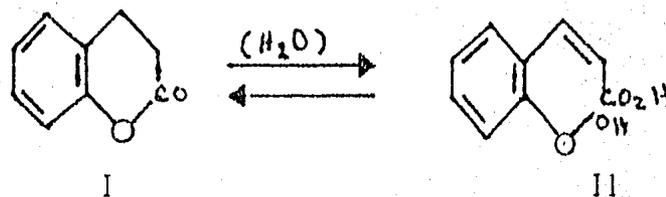
La adsorción de los agentes insaturados en el níquel, y su subsecuente desorción después de la hidrogenación (65), no es necesariamente la reacción principal para su funcionamiento. Los pasos irreversibles son muy importantes, ya que también ocurren con la inclusión del abrilantador, o con la parte hidrogenolizada del mismo, como en el caso de los abrilantadores de clase I (20,25,66). Con la mayoría de los abrilantadores de clase II la naturaleza de la inclusión no se ha establecido exactamente, excepto para el caso de algunos compuestos catiónicos (3, 66, 48) como la fuschina, una molécula grande de anilina catiónica empleada como colorante (67, 10), y más recientemente, para la cumarina (54).

Griffiths y Westmore (55), estudiaron soluciones de níquel cumarina, por métodos polarográficos y proponen que los productos de la reducción de la cumarina, los productos intermedios, reaccionan con los iones de níquel en la capa de difusión y que el anillo de esta se adsorbe sobre el cátodo.

La reacción que proponen es:

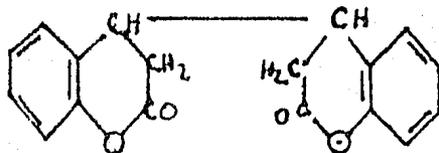


Harle y Lyons, en 1950, investigaron por métodos polarográficos, la reducción de la cumarina. Ellos supusieron que los resultados que obtenían se podían explicar basándose en la resonancia de la molécula de cumarina

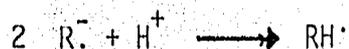
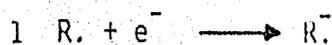


y propusieron que I puede reducirse dentro del intervalo de pH de --- 3 a 13, mientras que II no se reduce en todo el intervalo. Asimismo, dijeron que el efecto de la temperatura era mínimo.

El potencial del cátodo se mantuvo en 1.7 y el compuesto de la reducción era tetrahidroxi-4-cumarinil



y el mecanismo



La reacción 1 se debe a la variación de pH; 3, a la fórmula del producto final, y 2 es un intermediario necesario.

En los abrillantadores de clase I, parece ser que la clave es la adsorción de éstos en el cátodo de níquel por medio del enlace insaturado, aromático o alifático, en posición  $\alpha$  ó  $\beta$  al grupo sulfónico, como el paso necesario para la hidrogenólisis del enlace carbono-azufre. La reducción subsecuente del ion bisulfito resultante,  $HSO_3^-$ , se obtiene con la incorporación controlada de azufre en el depósito de níquel (20, 25). Edwards (20), dedujo que existen sólo un cierto número de sitios efectivos disponibles para los compuestos de clase I, que pueden incrementarse por la presencia de otros aditivos, especialmente, por abrillantadores de níquel de clase II que contengan grupos amino; estos últimos tienen intervalos de concentración crítica en el baño.

En algunos casos el número de sitios de adsorción disponibles para -- compuestos de clase I no se incrementa, pero sí disminuye ligeramente

en presencia de ciertos abrillantadores de clase II que, prácticamente, no tienen intervalo de concentración crítica en el baño, en lo -- que se refiere a las propiedades mecánicas del electrodeposito.

El formaldehído, y especialmente la cumarina y el trimetil-aconitato, son ejemplos de estos compuestos, al igual que de aditivos que pueden utilizarse solos en los baños de níquel de tipo Watts para obtener de pósitos semibrillantes, dúctiles y libres de azufre.

Compuestos como la cumarina y el trimetil-aconitato compiten con los abrillantadores de clase I por los mismos sitios de adsorción y, probablemente por esta razón son similares a los compuestos de clase I, en lo que respecta a no tener concentración crítica para los baños de Watts (20, 68).

Estos compuestos son los únicos compuestos de clase II que han sido - objeto de una subclasificación por Levett et al. (68).

#### CRECIMIENTO CRISTALINO EN LOS ELECTRODEPOSITOS DE NIQUEL.

Se han reportado muchos tipos de texturas en los electrodepósitos de níquel. Glocker y Kaupp (69) , encontraron que la orientación preferente esta en los ejes  $100$  ; Finch y Sun (70) informaron que los - depósitos más gruesos estan en el eje  $110$  ; Makarieva (71) detectó las texturas para  $110$   $112$   $113$  y  $100$  ; Finch, Welman y Yang (72) estudiaron las tres etapas de crecimiento (epitaxial, media y -- final), para la electrodeposición de níquel sobre superficies de dife-- rente tipo. Los resultados se pueden ver en las siguientes tablas.

Wilman (73) sugirió que las condiciones de electrodeposición favore-- cen el crecimiento preferencial de estos cristales, los cuales tienen dos o más caras principales de crecimiento simultaneo perpendicular o

casi perpendicular al sustrato. La línea de átomos en la intersección de éstas caras se torna en el eje de orientación. El efecto del pH y la temperatura sobre la orientación de los electrodepósitos de níquel de acuerdo a Banarjee y Goswami (74), se pueden ver en la tabla IV.

A pH's mayores a 5 tienen lugar desviaciones del "crecimiento libre". Una orientación hexagonal aparece junto con fcc  $211$ , y a temperaturas altas se observa una orientación  $100$ .

Generalmente, los iones cloruro balancean la condición de crecimiento externo debido a las impurezas y favorecen el crecimiento lateral. Esto se atribuye a que la desorción de las impurezas facilita el proceso de transferencia de electrones.

La adición de peróxido de hidrógeno (1 g/l) a un baño de sulfato -- cloruro, cambia la orientación de  $210$  a  $210 + 100$  y la adición de iones nitrato (0.426 g/l) determina el desplazamiento de  $210$  a  $110$ .

Reddy y Rajagopalan (75) atribuyen el cambio a los iones nitrato, ya que se reducen más fácilmente y se elimina el hidrógeno atómico a través de la reacción de reducción. Banarjee y Walker (76) estudiaron el orden de orientación bajo diferentes condiciones experimentales y la estructura, así como la topografía de los electrodepósitos, con técnicas de microscopía electrónica.

Rashkow y Pangarov (77), estudiaron la influencia del pH, temperatura y sobrevoltaje, sobre la orientación preferente de los electrodepósitos de baños con 280 g/l de  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  con o sin ácido bórico, los resultados pueden verse en las tablas V y VI.

Jones y Kenez (78) informaron los resultados de la etapa inicial de deposición de níquel de una solución Watts, especialmente aquellos relacionados al fenómeno de crecimiento del cristal. Los sitios prima--

Tabla II. Deposición de sustratos de cristales simples.

Superficie del sustrato	Concentración del baño (g/l)	T (°C)	J (A/dm <sup>2</sup> )	Tiempo del Depósito	Tipo de cristales en el depósito *	
Deposición en cristales simples de Cu						
100	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	60	50	0.2	30 seg.	P.T.R. ligeramente
100	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30	50	0.2	2.5 hs.	P.K.
Deposición en cristales simples de Fe						
110	igual que el anterior	50	0.2	variable	siempre R.	

\* P = red paralela a la red cristalina del sustrato. T = planos gemelos u octahédricos.

R = cristales dispuestos al azar K = se observó una línea del patrón de Kikuchi, mostrando superficies lisas y redes perfectas.

Tabla III. Orientación de los electrodepositos de níquel.

Sistema cristalino	Solución electrolítica (g/l)	T (°C)	J (A/dm <sup>2</sup> )	Eficiencia de la corriente (%)	Esesor del depósito (10 <sup>3</sup> Å)	Orientación del depósito *
--------------------	------------------------------	--------	------------------------	--------------------------------	---	----------------------------

Depósitos gruesos, plano de orientación perpendicular a la línea de átomos más densa en el plano de la red

fcc	NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	240	17	0.65	45	20 - 45	D 110
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30	17	1.25	75	20 - 40	M 110

Depósitos gruesos cuyo plano de orientación es un plano de la red menos denso.

fcc	NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	240	55	1.25	80	50 - 120	F 100
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30					
fcc	NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	140	17	0.25	75	31 - 57	F 211 (cúbica)
hcp	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30	17	0.65	80	20 - 45	F 101 (hexágonal)

\* D - debil                      M - medio                      F - fuerte.

Tabla IV. Efecto del pH y la temperatura en electrodepósitos de níquel.

pH	Temperatura(°C)	Orientaciones
2	15	210
2	25	210 + 100
2	45	100 + 110
2	55 - 75	110
4	15	210 + 100
4	30	100
4	45	100 + 110
4	55 - 75	110

Tabla V. Influencia de la temperatura y del sobrevoltaje sobre la orientación preferente.

Temp. (°C)	1 A/dm <sup>2</sup>		4 A/dm <sup>2</sup>		6 A/dm <sup>2</sup>	
	sobrevoltaje (v)	eje de orientación	sobrevoltaje (v)	eje de orientación	sobrevoltaje (v)	eje de orientación
15			0.570	110	0.590	110
25	0.450	110	0.505	110	0.522	110
35	0.410	110 + 100	0.458	110	0.472	110
45	0.366	100	0.405	100 + 110	0.420	110
60	0.300	100 + 111	0.346	100	0.360	100
70	0.262	100 + 111	0.303	100 + 111	0.316	100 + 111

Tabla VI. Influencia del pH sobre las orientaciones preferentes.

temp. (°C)	pH 5.5			pH 4		
	densidad de corriente (A/dm <sup>2</sup> )	sobrevoltaje	eje de orientación	densidad de corriente (A/dm <sup>2</sup> )	sobrevoltaje	eje de orientación
40	1	0.330	100 + 111	1	0.332	100 + 111
40	2	0.365	110	2	0.357	100 + 110
40	4	0.392	110	4	0.380	110
40	6	0.410	110	6	0.398	110
70	1	0.245	100 + 111	1	0.220	100 + 110
70	2	0.274	100 + 111	2	0.240	100 + 110
70	4	0.300	100 + 111	4	0.266	100 + 111
70	6	0.320	100 + 111	6	0.280	100 + 111

rios de nucleación eran las fronteras de los granos y los lugares defectuosos dentro del grano. La deposición se efectuaba, preferentemente sobre granos con orientaciones cercanas al plano de índice 111. El crecimiento que se encontró en la fase de nucleación era principalmente en dirección lateral.

Epelboin y Froment (79); Froment, Maurin y Thévenin (80) y Froment y Maurin (81), llevaron a cabo estudios sistemáticos sobre el eje de crecimiento de níquel, en función de varios parámetros del electrolito. La influencia de la temperatura y de la densidad de corriente se puede observar en las figuras X, XI y XII, para un baño tipo Watts a pH 4.5. Al variar el potencial del cátodo y pH se obtiene un diagrama de Pourbaix típico, con cinco áreas que corresponden a los diferentes ejes de crecimiento (textura).

Froment, Maurin y Thévenin (82) y Epelboin y Froment (79), observaron un cambio de textura al adicionar 2-butino-1,4-diol y, en algunos casos, se reducía el tamaño del grano y aumentaba el poder reflejante de los depósitos. El efecto se presentaba sólo en depósitos con una textura determinada.

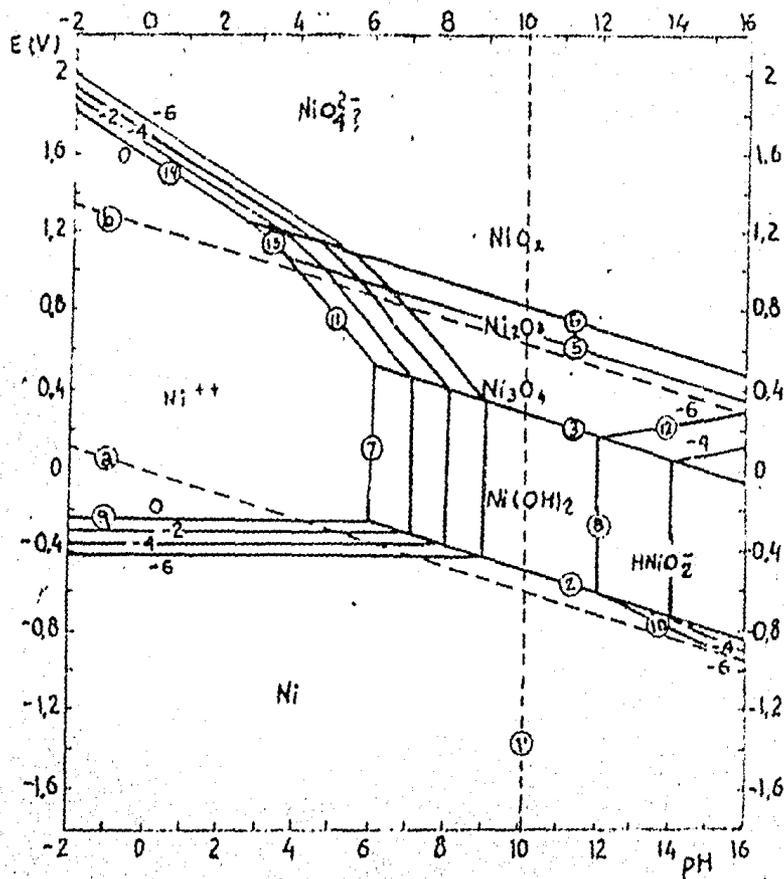


Figura X. Diagrama de equilibrio pH-Potencial para el sistema níquel agua a 20 °C. (2)  $\text{Ni}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{NiO}_{(s)} + 2\text{H}^+ + 2e^-$ ; (3)  $3\text{NiO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{Ni}_3\text{O}_4_{(s)} + 2\text{H}^+ + 2e^-$ ; (5)  $2\text{Ni}_3\text{O}_4_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = 3\text{Ni}_2\text{O}_3_{(s)} + 2\text{H}^+ + 2e^-$ ; (6)  $\text{Ni}_2\text{O}_3_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = 2\text{NiO}_{(s)} + 2\text{H}^+ + 2e^-$ ; (7)  $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{NiO}_{(s)} + 2\text{H}^+$ ; (9)  $\text{Ni}_{(s)} = \text{Ni}^{2+} + 2e^-$ ; (10)  $\text{Ni}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{HNO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ni}_3\text{O}_4_{(s)} + 4\text{H}_2\text{O}$ ; (11)  $3\text{Ni}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}_3\text{O}_4_{(s)} + 8\text{H}^+ + 2e^-$ ; (12)  $3\text{HNO}_2^- + \text{H}^+ = \text{Ni}_3\text{O}_4_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^-$ ; (13)  $2\text{Ni}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{Ni}_2\text{O}_3_{(s)} + 6\text{H}^+ + 2e^-$ ; (14)  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{NiO}_{(s)} + 4\text{H}^+ + 2e^-$ ; (a)  $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e^-$ ; (b)  $2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$ ; (1')  $\text{Ni}^{2+}/\text{HNO}_2^-$ , pH = 10.13.

Referencia 89.

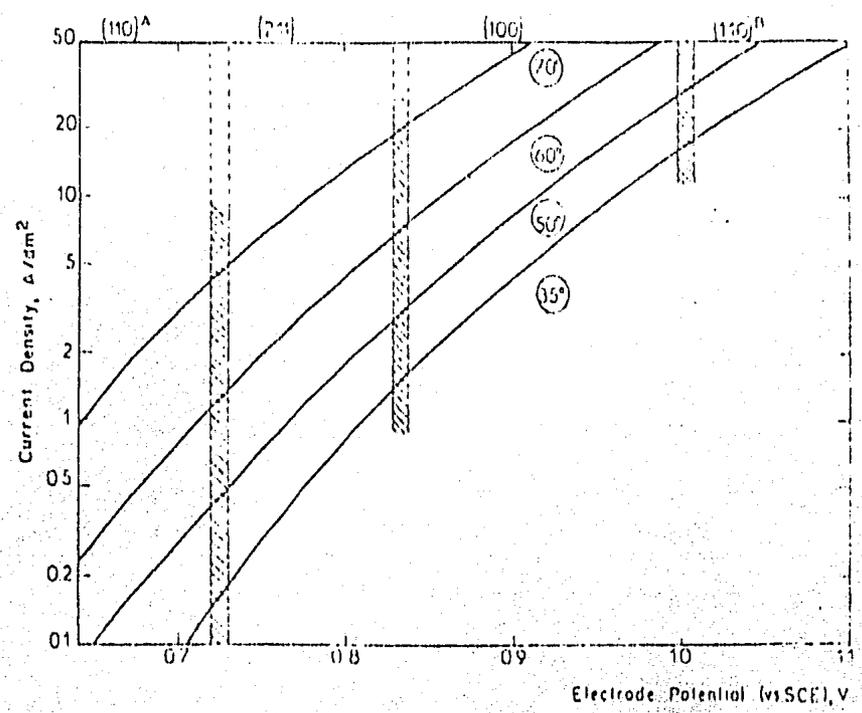


Figura XI. Curvas corriente/potencial para la deposición catódica de níquel. Las áreas sombreadas corresponden a diferentes texturas.

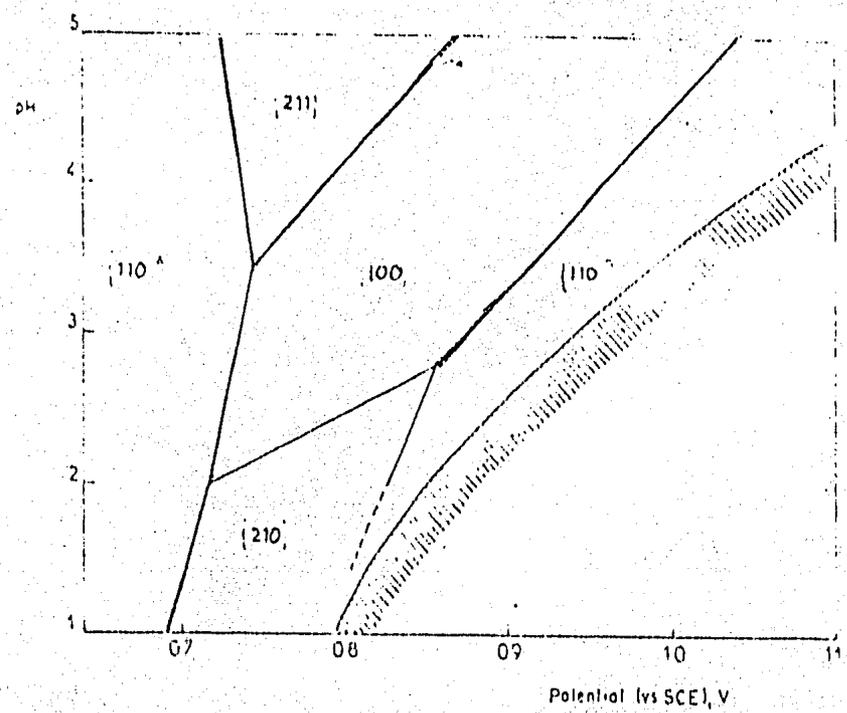


Figura XII. Curva pH-potencial para la deposición catódica de níquel, se muestran las áreas de diferentes texturas.

## CONCLUSIONES

1. Los abrillantadores de clase I sólo disminuyen la tensión, pero el aumento en el brillo no es muy significativo. No tienen concentración máxima crítica. Pueden utilizarse solos.
2. Los abrillantadores de clase II producen un brillo excelente pero endurecen el depósito. Tienen una concentración máxima crítica. No se pueden utilizar solos.
3. Mucha de la información acerca de la acción abrillantadora - se encuentra protegida por innumerables patentes.
4. La electrodeposición de metales se maneja más como una industria de ensayo y error que como una técnica fundamentada en una teoría clara y exacta.
5. La cinética de las reacciones que determinan la velocidad de la reacción es muy compleja .

## R E F E R E N C I A S

1. Modern Electroplating. 3a. edición. Frederick Lowenheim, editor.  
John Wiley & Sons Inc.
2. H. Brown. Plating 55, 1047 (1968).
3. A.H. Du Rose. Trans. Inst. Met. Finish. 38, 27 (1961).
4. W.L. Pinner, G. Soderberg y E.M. Baker. Trans. Electrochem. Soc.  
80, 547 (1941).
5. G. Lutz y L.R. Westbrook. Pat. 1 818 229 (1931) Estados Unidos.
6. M. Schlotter. Pat 1 972 693 (1934) Estados Unidos.
7. V.H. Waite Pat. 2 112 818 (1938) Estados Unidos.
8. V.H. Waite Pat. 2 114 006 (1938) Estados Unidos.
9. W.J. Harshaw y K.E. Long. Pat. 2 125 229 (1938) Estados Unidos.
10. R. Lind, W.J. Harshaw y K.E. Long. Pat. 2 198 267 (1940) Estados  
unidos.
11. H. Brown. Pat. 2 191 813 (1940) Estados Unidos.
12. H. Brown. Patentes 2 523 190-1 (1950) Estados Unidos.
13. H. Brown. Pat. 2 466 677 (1949) Estados Unidos.
14. R.A. Hoffman. Pat. 2 427 280 (1947) Estados Unidos.
15. R.A. Hoffman. Pat. 2 469 727 (1949) Estados Unidos.
16. M.L. Freed. Pat. 2 409 119 (1946) Estados Unidos.
17. W.J. Shemk, Jr. Pat. 2 757 133 (1956) Estados Unidos
18. Z.B. Alaune y A.Yu. Lazauskene. "Electrodeposition of metals"  
p. 29. Proc. of 10 th. Lithuanian Conf. of Electrochemists, Dic 1968  
TT70-50037 National Bureau of Standards. U.S. Dept. of Commerce, Sprin  
gfield, Ca. 151 páginas.
19. J. Matulis, A. Bodnevas y M. Vainilaviciene. Plating 56, 1147(1969)

20. J. Edwards. Trans. Inst. Met. Finishing. 39, 33, 45, 52 (1962); 41, 140 (1964); J. Edwards y M.J. Levett, ibid. 147,157 (1964); 45, 12 (1967).
21. S.E. Beacon y B.J. Riley. J. Electrochem. Soc. 106,309 (1959); 107, 785 (1960); 108, 758 (1961).
22. H.E. Tschop. Pat. 2 392 708 (1946) Estados Unidos.
23. H.Brown. Pat. 2 800 440 (1957) Estados Unidos.
24. F. Passal. Pat. 3 367 854 (1968) Estados Unidos.
25. H. Brown. Trans. Inst. Met. Finish. 47, 63 (1969).
26. J.J. Hoekstra y D. Trivich. J. Electrochem. Soc. 111,162 (1964).
- 27 H. Brown. Pat. 2 781 306 (1957) Estados Unidos.
28. A.G. Gray, Editor. Modern Electroplating. Wiley , New York (1953) p. 313.
29. L. Weisber y W.B. Stoddard. Pat. 2 026 728 (1936) Estados Unidos.
30. H. Brown. Pat. 2 321 182 (1943) Estados Unidos.
31. G. Lambris. Z. Elektrochem. 15, 973 (1909)
32. H. Brown. Patentes 2 647 866 (1953); 2 513 280 (1950) Estados Unidos.
33. A.H. Du Rose y P.W. Moy. Pat. 2 524 010 (1950) Estados Unidos.
34. E. Raub, N. Baba, A. Knodler y M. Stalzer. Proc. 6 th. Intl. Met. Fin. Conf. (Londres) 42, 108 (1964).
35. G.E. Gardam. J. Electrodep. Tech. Soc. 22, 155 (1947); Proc. 3rd. Intl. Electrodep.Conf. (Londres) 203 (1947).
36. O. Kardos y D.G. Foulke. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. Vol 2. C.W. Tobias, editor. Interscience, New York (1962) p. 145-233.
37. A.H. Du Rose, W.P. Karash y K.S. Willson. Proc. Am. Electroplat. Soc. 37, 193 (1950).

38. R.D. Miller y A.H. Du Rose. Proc. Am. Electroplat. Soc., 34, 28 (1947).
39. J.D. Thomas. Proc. Am. Electroplat. Soc., 43, 60(1956).
40. G. Dubpernell. Metal Finishing. Enero, 33-38(1978)
41. H. Ericson. Galvanotechnik., 57, 85-92(1966)
42. W.R. Meyer. Proc. Am. Electroplat. Soc., 23, 116(1935); 24, 135 (1936).
43. S.A. Watson y J. Edwards. Trans. Inst. Met. Finishing. 34, 167 (1957).
44. E. Raub. Metalloberflache 12, 353(1958).
45. G.T. Rogers, M.J. Ware y R.V. Fellows. J. Electrochem. Soc., 107, 677(1960).
46. O. Kardos. Proc. Am. Electroplat. Soc., 43, 181(1956).
47. O. Kardos. Proc. Intl. Conf. (Basel), Nov. 1966.
48. W.R. Doty y B.J. Riley. J. Electrochem. Soc., 114, 50(1967).
49. A.J. Avila y M.J. Brown. Plating., 57, 1105(1970)
50. V.H. Waite y B.P. Martin. Pat. 2 254 161 (1941) Estados Unidos.
51. H. Brown. Patentes 2 389 181 (1945); 2 524 619 (1950) Estados Unidos.
52. W.J. Cook, W.V. Barker y J.H. Tuck. Pat. 2 686 757 (1954) Estados Unidos
53. Arthur W. Adamson. A textbook of physical chemistry. Academic Press. E.U.A. (1973).
54. K.G. Ashurt. Trans. Inst. Met. Finish., 40, 74(1963).
55. Griffiths y Westmore, J. Am. Chem. Soc., 1704(1962).
56. Debenneville y Connor. J. Am. Chem. Soc., 62, 283(1940).
57. Hoechstetter. Ann. Chem., 226, 355(1884).
58. J.A. Henricks. Trans. Electrochem. Soc. 82, 113(1942).

59. I. Epelboin, M. Froment y G. Maurin. Plating. 56, 1356(1969); 57, 633(1970).
60. T.G. Kubach, W.H.R. Pritsch y W Bolay. Pat. 3 625 139 (1971) ---- Estados Unidos.
61. R. Weil y R. Paquin. J. Electrochem. Soc., 107, 87 (1960).
62. H. Leidheiser. Trans. Inst. Met. Finish., 31, 207(1954).
63. S.S. Kruglikov, N.T. Kudryavtsev y E.V. Semina. &th. Intl. Met. - Finish. Conf. (Hanover) Mayo 1968, p. 66
64. M.H. Jones y M.G. Kenez. Plating. 53, 995(1966).
65. G.T. Rogers y K.J. Taylor. Electrochim. Acta. 11, 1685(1966).
66. R.J. Kendrick. Trans. Inst. Met. Finish. 40, 19(1963).
- J.L. Dye y O.J. Kligenmaier. J. Electrochem. Soc. 104, 275(1957).
68. M.J. Levett, A.F. Cudd y J.L. Cox. J. Inst. Met. (Londres), 96, 125 (1968).
69. R. Glocker y E. Kaupp. Z. Phys., 24, 121(1924).
70. G.I. Finch y C.H. Sun. Trans. Faraday Soc. 32, 852 (1936).
71. S.R. Makarieva. Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim. SSSR, 5/6, 1211(1938).
72. G.I. Finch, N Wilman y L. Yang. Discussions Faraday Soc. 1, 144 (1947).
73. H. Wilman Trans. Inst. Met. Finish. 32, 281 (1955).
74. B.C. Banarjee y A. Goswani. J. Electrochem. Soc. 106, 590(1959); - 106, 23(1959).
75. A.K.N. Reddy y S.R. Rajagopalan. J. Electroanal. Chem., 6, 153 -- (1963); 6, 159(1963).
76. B.C. Banarjee y P.L. Walker. J. Electrochem. Soc. 108, 449(1961); 109, 436(1962).
77. S. Rashkov y N.A. Pangarov. Electrochim. Acta, 14, 17(1969).
78. Barrett. Plating. 1027-1032(1954).

79. I. Epelboin y R. Wiart. J. Electrochem. Soc., 118, 1577(1971)
80. M. Froment, G. Maurin y J. Thevenin. C.R. Acad. Sci. Paris, C, 264, 1520 (1967).
81. M. Froment y G. Maurin. C.R. Acad. Sci., Paris, 266, 1017(1968)
82. Trans. Inst. Metal Finishing 31, 243-256 (1954).
84. Kendrick. Trans. Inst. Metal Finishing 41, "Depósitos de níquel a partir de soluciones brillantes" (1964).
83. Fanner y Hammond Trans. Inst. Metal Finishing 36, - 32-42 (1959).
85. Herbert Gedull Metal Finishing, Febrero, 61-65 (1966); Marzo, - 50-52,56 (1960); Abril, 60-62, 66 (1966).
86. Allen J. Bard Y Larry R. Faulker. Electrochemical methods. Fundamentals and applications. John Wiley & Sons. New York (1980).
87. Levich, B. Acta Phisicochim. U.S.S.R. 17, 257 (1942).
88. Van Rysselberghe, Pierre. Some aspects of the thermodynamic structure of electrochemistry, en Modern aspects of electrochemistry No. 4 editado por J. O'M. Bockris. Plenum Press. New York (1966). pag 1-46.
89. Alejandro Jorge Arvia y Dionisio Posadas. Nickel. en Encyclopedia of electrochemistry of the elements. Vol III-3. Editado por -- Allen J. Bard. Marcel Dekker Inc. New York (1973).

- 1.- I. A. Kling and J. Kurz. "Concerning the relation between fluorescent processes and the properties of optical brighteners" Textil-praxis 17 143-6 (1962). CA 56 1114 f.
- 2.- Laing, I. G., and E. Brunner "Dye intermediates and fluorescent brightening agents" Rept. Progr. Appl. Chem. 47, 12-33 (1962). CA 60 3129 g.
- 3.- B.J. Matulis "Electrodeposition of bright protective and decorative coatings" Zh. Vses. Khim. Obshchestva im. D. I. Mendeleeva 8 (5), 482-93 (1963). CA 60 3719 c.
- 4.- S.A. Vishenkov "Deposition of nickel and other metal by chemical reduction" Zh. Vses. Khim. Obshchestva im. D. I. Mendeleeva 8 (5), 547-54 (1963) CA 64 3719 c.
- 5.- D.J. Arrowsmith "Electrodeposition" Rept. Progr. Appl. Chem. 49, 70-7 (1964). CA 64 3024.
- 6.- Clark, M.C., and E. Brunner "Dye intermediates and fluorescent brightening agents" Rept. Progr. Appl. Chem. 49, 102-25 (1964). CA 64 R841c.
- 7.- Hamonnd, R.A. F. "The physical and mechanical properties of galvanically deposited nickel" Tijdschr. Oppervlakte tech. Metalin 9 (6), 166-76 (1965). CA 64 R 287 e.
- 8.- Berk Vedac "Electrodeposition of metals" Kim. Sanayi 17 77-78 51-62 - (1969).
- 9.- Matulis, J. "Deposition of Bright Electrolytic coatings" Bestyashchie Electrolit Pokrytilya 9-131, (1969).

- 10.- Skominas, V; Bubelis, J. "Bright alloy coatings" *Blestyashchie - Electrolit Pokrytiya* 520-26 (1969).
- 11.- Lacourcelle, L. "Electrochemistry in relation to corrosion and electrolytic deposits" *Surfaces* 9 (52), 29-37, 86; (53), 21-5; - (54), 23-30; (55), 49-60; (56), 33-41; (57), 42-52, 59-63; (58), 65-7 (1970); 10 (62), 49-54 (1971), CA 76 20556h.
- 12.- Attila, Soo. Gruenwald, E. "Electrochemical study of some bright nickel-plating electrolytis" *Rev. Chim.* 22 (8), 476-80 (1971). -- CA 76 R 29928 p.
- 13.- Burkhart, W. "State and aspects of surface and corrosion- protection Techniques" *Technik* 26 (11), 697-704; 27 (9), 563-70; (10), - 628-31 (1971). CA 78 R 66036 h.
- 14.- Meckelburg, Ernst "Electroplatings. Characteristics and uses" *Fachber. Oberflaechentech* 9 (1), 29-35 (1971). CA 76 R67197 g.
- 15.- Yeh, Ming-Jen. "Problems in electroplating" *Chi Shu Peao Mien Chi - Shu Tsa Chih* (12), 33-7 (1971). CA 80 R90154 g.
- 16.- Hall, Nathaniel "Technical developments in 1971. I. Inorganic (metallic) Finishes, processes and equipment" *Metal. Finish.* 70 (2), 34-48, 75 (1972). CA 76 R 120555 a.
- 17.- Weart, R. "Electrocrytallization" *AVIRES* 2, (olloq. Int. Appl. Sci. Tech. Vide Revetements Elats Surface, C.R., 2 nd (1972) (Pub. 1972) 151-5. Soc. Fr. Ing. Tech Vide Paris. CA 81 R 71695 p.
- 18.- Harrison, J.A.; Thompson, J. "Electrodeposition of precious metals. - Review of the fundamental electrochemistry". *Electrochim. Acta* 18 - (11), 829-34 (1973).

- 19.- Walker, C. T.; Walker, R. "Effect of ultrasonic agitation on some properties of electrodeposits" *Electrodeposition Surface Treat.* 1 (6), 457-69 (1973). CA 79 121139 s.
- 20.- Pavlovs Kaya, K.K.; Romanenko, L.F. "Improved electroplating baths" *Tekhnol. Organ. Proizvod.* (2), 49-53 (1974). CA 80 R 151875 s.
- 21.- Bertorello, Eugenio "Bibliographic data en more recent literature related to the deposition of electrolytic alloys" *Galvanotecnica* 28 (3), 41-4 (1977). CA 87 R 158974 b.
- 22.- Hall, Nathaniel "Technical developments in 1976 Inorganic (metallic)- finishes, processes and equipment" *Met. Finish.* 75 (2), 53-64, 79 - (1977). CA 86 R 147619 t.
- 23.- Swatheim, D. A. "AES Update: Tell me why" *Plat. Surf. Finish.* 64 (3) 20, 22, 24 (1977). CA 87 R 59836 b.
- 24.- Yung, Cheh. Seng "Bright electroplating solution" *Chin Shu Piao Mien Chi Shu Tsa Chih* 46, 22-33 (1977) CA 87 R 158999 p.

## ARTICULOS.

- 1.- O. E. Panchuk and P.M. Mel'nik "Obtaining Lustrous nickel plates from a highly acid bath" Nauk. Zap. Chernivets'k. Univ. 53 59-63 (1961).
- 2.- E. Raub and O. Loebich "A contribution to the problem of the formation of bright metal platings" Metalloberflaeche 16, No. 1, 1-6 (1962).
- 3.- Silaeva, N. A. "Bright nickel plating in a electrolyte containing --- coumarin and p-toluensulfonamide" teoriya i Prakt. Blestyashchikl Gal' vanopokrytii, Akad. Nauk Lit. SSR, Inst. khim. i khim. Tekanol., Osnov nye materialy vses. soveshch., Vilnyus 83-7 (1962) (Pub. 1963).
- 4.- G.P. Andreeva, N.P. Fedoodev, and P.M. Vyacheslavov "Structure and -- physicochemical properties of electrolytic. copper-nickel alloys" Zh. - Prikl. Khim. 36, (9), 1932-6 (1963).
- 5.- Ashurst, K.G. "Electrode reactions of conmaring in nickel plating solutions" Trans. Inst. Metal. Finishing 40, Pt 2, 74-84 (1963).
- 6.- G.T. Bakhvalov "Electrodeposition of metals by alternating current" Zh, Vses khim. obschestva im.D.I. Mendeleeva 8 (5), 516-23 (1963).
- 7.- S.V. Dokmorina "Properties of electrodeposited nickel" Zh. Prikl. khim. 36 (9), 1955-8 (1963).
- 8.- M.E. Henstock "Composition of thin electrodeposited alloy films with -- special. rferenece to Ni-Fe" Trnas. Inst. Metal. Finishing 40, pt 4, -- 179-85 (1963).
- 9.- Hiroto Imanaga "Electrodeposition of Nickel-Molibdenum alloys. II. Elec trodeposition of Nickel-Molibdenum alloys from ammonical citrate solu tions containing ammonium, potasium, orlithium salts". Kogyo Kagaku -- Zasshi 66 (11), 1639-41 (1963).

- 10.- Ibid 66 12, 1792-5 (1963).
- 11.- Ozra Z. Iatic-Janjic "Use of alloys for galvanic coating" *Zastita Mater* 11, No. 1, 20-3 (1963).
- 12.- G.T. Rogers and K.J. Tayler "The effects of coumarin on the electrodeposition of nickel" *Electrochim. Acta* 8 (12), 887-904 (1963).
- 13.- Tomaszeuke, T.W., R.J. Clauss, and H. Brown "Satin nickel by codeposition of finely dispersed solids" *Tech. Proc. Am Electroplaters' Soc.* 50, 169-74 (1963).
- 14.- K. Vasely "Electrodeposition of multilayer nickel coatings" *Korose Ochra na Mater* (5), 97-100 (1963).
- 15.- Hohn J. Hoekstra and Dan Trivich "The uptake of sulfur from prating -- brighteners by copper and nickel" *J. Electrochem. Soc.* 111 (2), 162-8, (1964).
- 16.- I. Dubsy "Determination of certain brighteners in Ni plating solutions" *Korose Ochra na Mater* (2), 30-3 (1965).
- 17.- Kaikaris, V. "The colloidal theory of brightening. I. The mechanism of the formation of the mirror bright Galvanic coatings" *Lietuvos TPS-Auks tujj Mokyklu Mokslo Darbari, Chem. ir Chem Technol.* 6 149-55 (1965).
- 18.- S.S. Kruglikov, N.T. Kudryavtsev, and G.F. Varob'eva "Determination of the concentration of brighteners in electroplating baths" *Zashchita --- Metal.* 1 (4), 439-41 (1965).
- 19.- D.V. Subrahmanyam, M. Sarojamma, and T.L. Rama Char "Recent developments in electroplating 1960-64 I. Metals" *J. Electrochem. Soc. India* 14 (3), 63-70 (1965).
- 20.- Ericson, Harvey, A.A. "Nickel plating" *Galvanotechnik*, 57 (2), 85-92 (1966)

- 21.- Rerenc, Hasko and rezso, Fath. "Role of Sulfide ions in cyanide Zn bath" Gep. 18 (1), 31-3 (1966).
- 22.- Herbert Gedul. "Practical Problems in bright still Ni Plating" Metal - Finishing 64 (2), 61-5; (3), 50-2; (4), 60-2, 66 (1966).
- 23.- Guglielmi, nicolo "Non conventional electrochemical deposits" Galvanotecnica 21 (7), 143-9 (1970).
- 24.- Kudryavtsev, N.T. "Role of organic compounds and some anions during the electrodeposition of metals and alloys" Tr. Mask. Khim-Tekhnol. Inst. - (64), 67-76 (1970).
- 25.- Lee, Jv-Seong; Park, Daiky; Yoon, Evipak "Bright nickel electroplating" Kungnip Kongop Yonguso P060 (20, 43-50 (1970).
- 26.- Straschill, M. "Mat Nickel Coatings" Oberflaeche (12), 514, 516, 518-19 (1970).

## H I S T O R I A.

- 1.- Dubpernell, George. "Developments in electroplating and electrochemistry around the Century" Met. Finish. 76 (1), 33-8 (1978).
- 2.- Pianelli, A. "History and applications of nickel plating" Galvano. 39 (401), 463-7; (402), 551-3; (403). 647-50; (404), 945-51. 757; (405), 847-41 (1970).
- 3.- Tournier, R. "History of surface treatments" Surface, (81), 43-6, 100 - (1973).
- 4.- Hayashi, Tadao "Electrodeposition-present and future" Kinzoku Hyomen -- Gijutsu 28 (11), 589-93 (1977).
- 5.- Allen, R. "Electroplating- its present position and future prospects" Metal. Finish J. 16 (185) 135-40 (1970).
- 6.- Rama Char; Tirumale, L. "Twenty years of electrodeposition research --- reviewed" Electroplating metal. Finish 22 (5) 17-19, 22 (1969).

PATENTES

- 1.- Hans G. Iodt (to Langbein -Pfanhausser Werke A.- G.) "High luster nickel electrocoatings" U. S. 3, 006, 822, Oct. 31, 1961, Appl. - May 3 1957, 3 pp. Ca 57 9588 a.
- 2.- Jiri Sulc and Jaroslav Cocholousek. "Acid Copper Bath. Make - up for The deposition of bright and smooth coatings". Czech. 88, 853, Feb. 15 1959, Appl. Jan. 30, 1957; 3 pp. CA 57 9587 a.
- 3.- Nobel - Bozel. "Polymetal plates for offset printing" Fr. 1, 253,949, May 15, 1961, Appl. Jan. 7, 1960, 3 pp. CA 579587 g.
- 4.- Frank Passal (to metal Thermit Corp.). "Primary brighteners for electro deposition of nickel U.S. 3,008,8834 Nov. 14, 19614 Appl. Nov. 30, -- 1959 CA 56 15293 a.
- 5.- William K. Wells and Eric Best (to. W.W. Wells LTD.). "Nickel plating By using electrolytically refined nickel as the anode" assigned to -- Atlas Titanium LTD. Can. 634,495, Jan 9,1962, Appl. Apr 4, 1961. CA - 56 15293 d.
- 6.- Frank Passal (to Metal & Thermit Corp.) "Additive for bright nickel - plating" Brit. 886, 442, Jan. 10, 1962, U.S. Appl. Dec. 18, 1958; 8 pp. CA 57 16307 b.
- 7.- Sal - Rex Corp (by Edwin C. Rinker and Donald G. Faulke). "Electrolytic deposition of bright gold and electrolyte therefor" Belg. 612, 626 Jan. 17, 1961; 7 pp. 31 1962; U.S. Appl. Jan. CA 57 9587 c.

- 8.- Schering A.- G. By Hans Guenter (Todt) "Electrolyte for deposit of very brilliant nickel coatings" Ger 1, 124, 780 (Cl. 48a) Mar. 1 1962, Appl. Oct. 8, 1960 CA 56 15292 i.
- 9.- Guy Villette and Rene Glenat. "Aromatic ester Agents for nickel plating" Fr. Addn. 77, 792, Apr 20, 1962, Appl. May 28, 1960, 3 pp. Addn. to Fr 1 252, 637. CA 58 2149 b.
- 10.- Guy Villete and Rene Glenat "Aromatic ester agents for nickel plating". Fr. Addn. 77, 792, Apr. 20, 1962, Appl. May 28, 1960, 3 pp. Addn. To Fr. 1, 252, 637. CA 58 2149 a.
- 11.- DEHIDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H. (By Wolfgang Guendel, Wennemar Strauss, and Hermann Haas). "Electrolytic bright plating of metals "Ger 1, 138, 293 (Cl. 48a). Oct. 18, 1962, Appl. Sept. 19, 1953, 2pp. CA 582148g.
- 12.- James M. Hendry (to Union Carbide Corp.). "Electrolytic stripping" U. S. 3, 151, 049 (Cl. 204-146). Sept. 29, 1964, Appl. Nov. 12, 1963, 4pp. CA 62 238c.
- 13.- Langbein-Pfanhauser Werks A.- G. (by Hans Hofmann and Larl W. Sassenroth) "Electrolytic brigh plating" Ger. 1, 139, 712 (Cl 48a), Nov. 15, 1962, Appl. May 17, 1961, 2pp. CA 58 2148 h.
- 14.- Henry Brown and Donald H Beking (to Udylite Research Corp.) "Electrode position of nickel" U.S. 3, 075, 898 (Cl. 204-49), Jan. 29, 1963, Appl. May 29, 1961; 3pp. CA 59 3555e.
- 15.- Frank Passal and Warren R. Doty (to M & T Chemical Inc.) "Electrodeposition of Nickel" U.S. 3, - 245, 887 (Cl. 204-49) April. 2, 1966 Appl. -- Jan 31, 1963; 6pp. CA 65 P8356 f.
- 16.- Hanson - Van Winkle - Munning Co. "Electrodeposition of nickel" . Brit - 924, 864, May 1, 1963, U. S. Appl. Feb. 7, 1961, 10pp. CA 59 3555h.

- 17.- Richard P. Cope, Jr., and John R. Drobne (to Westinhouse Electric Corp.)  
Electrolytes for deposition bright nickel and cobalt U. S. 3, 093, 557  
(Cl. 204-43), June 11, 1963, Appl. Aug. 25, 1961; 3pp CA 59 6035d.
- 18.- Dr. W. Hampschulte & Cie "Bright and Corrosion resistant nickel-chromium  
electrolytic coatings" Belg. 655, 857 March 16, 1965, Ger, Appl. Dec. 24  
1963; 6 pp. CA 65 P6750b.
- 19.- Langbein - Pfanhauser Werke A.- G. (by Hans Hoffmann and Wilhelm Sasseu-  
roth). "Electrolytic deposition of brigh metal coatings" Brit 949, 016-  
(Cl. C23b), Feb. 5, 1964, Appl. July 17, 1962, 5 pp. CA 60 12898.
- 20.- W. Canning & Co. Ltd. "Electrodeposition of nickel" Belg. 645, 198, July  
1, 1964, Brit. Appl. March 14, 1963 and Feb. 24, 1964, 14 pp. CA 64 3063c.
- 21.- M & T Chemicals Inc. "Brighteners for nickel plating" Neth. Appl. 6, 400  
819 (Cl. C 07d), Aug. 3, 1964, U.S. Appl Jan. 2, 1963; 15 pp. CA 62 9114d.
- 22.- Hanson - Van Winkle - Munning Co. "Electrolytic deposition of nickel" -  
Neth. Appl. 6, 400, 893 (Cl. C. 23b), Aug. 6, 1964, U. S. Appl. Feb. 5,  
1963, 16pp. CA 62 11431b.
- 23.- Udylite Corp. "Electrodeposition of nickel" Brit. 970, 268 (Cl. C. 23d)  
Sept. 16, 1964, U.S. Appl. Mar. 21, 1960, 6pp. CA 62 239g.
- 24.- Udylite Corp. "Electrodeposition of nickel" Brit. 970, 269 (Cl. C 23b),  
Sept. 16, 1964; U.S. Appl. Mar. 21, 1960; 4 pp. Division of Brit. 970,  
268 CA 62 238h.
- 25.- M & T Chemicals Inc. "Pyridine derivatives for use in electroplating" -  
Brit. 971, 165 (Cl. C 07d). Sept. 30, 1964, U.S. Appl. Feb. 12, 1960, 8  
pp. CA 62 239c.

- 26.- Otto Kardos and William R. Stoddard, Jr. (to Hanson - Van Winkle- Mun--  
ning Co.). Electrodeposition of nickel" U.S. 3, 152, 975 (C.204-49), -  
Oct. 13, 1964, Appl. Feb. 7, 1961, 5pp. CA 62 240 a.
- 27.- Francisco Rovira Luits, Luis Rocha Barral, and Rolando Turmo Buisan. --  
"Brighteners for electrolytic deposition" Span 303, 736, Sept. 17, 1964,  
Appl. Sept. 3, 1964; 4 pp. CA 62 392g.
- 28.- General American Transportation Corp. (by Gregoire Gutzeit, William J.  
Crehan, and Abraham Kried.) "Nickel plating of nonmetallic objects" Ger 1  
182 015 (Cl. C. 23c), Nov. 19, 1964 Appl. Aug. 11, 1953; 2pp. CA 62 114  
31e.
- 29.- Harry Kroll (to Sarki Research and Development Corp). "Bright nickel --  
plating baths" U.S. 3, 170 855 (Cl. 204-49) Feb. 23, 1965, Appl. March  
18, 1963, 3pp. CA 62 11431c.
- 30.- John Preston and Co. (Chemicals) Ltd. "Bright Nickel plating bath" Neth  
Appl. 6, 500, 351 (Cl. C23b), July 15, 1965, Brit. Appl. Jan 14, 1964,  
8pp. CA 64 P 10770d.
- 31.- M & T Chemicals Inc. (by Frank Passal). "Brighteners used in electroly-  
tic deposition of nickel" Fr. 1, 399, 909 (Cl. C23b), May. 21, 1965; -  
U.S. Appl. July 17, 1963, 8 pp. CA 64 3061 h.
- 32.- M & T Chemicals Inc. (by Franck Passal). "Pherylpropiolamide and saccha-  
rin used as nickel brighteners in electrolytic plating" Fr. 1, 399, 854  
(Cl. C. 23b), May 21, 1965, U. S. Appl. June 7, 1963, 8pp. CA 64 3062c.
- 33.- Hans G. Todt (to Schering A.- G.) "Nickel plating brightener" U. S. 3,  
190, 821 (Cl. 204-49), June 22, 1965, Ger. Appl. Feb. 10, 1961, 3pp. CA  
64 3062 f.

- 34.- DEHIDAG Deutsche Hydrierwerke G m.b.h. (by Wennemar Strauss, Wolf D. - Willmund, and Alfred Kirstahler) "Plating bath" Ger. 1, 201, 152 (Cl. C 23b) Sept. 16, 1965, Appl. April 24, 1963; 4 pp. Addn. to Ger. 1, 196, 464.
- 35.- M & T Chemicals Inc. "Lustering agents for electroplating" Neth. Appl. 6, 505, 514 (Cl. C 07d), Nov. 2, 1965; U. S. Appl. May 1, 1964, 18 pp. CA 64 p 9742g.
- 36.- Barnet D. Ostrow and Fred I. Nobel. "Additive for level nickel plating" U. S. 3, 219 559 (Cl. 204-49), Nov. 23, 1965, Appl. April 23, 1958, 2pp CA 643062g.
- 37.- Institute of Chemistry and Chemical Technology, Academy of Sciences, -- Lithuanian S.S.R. (by J. Matulio A. Bodneros, L. Valentelis, J. Vegys, O. Galdikiene, and D. Mockute). "Electrolyte for bright nickel plating" U.S.S.R. 183, 563 (Cl. C 23b) June 17, 1966, Appl. March 6, 1965.
- 38.- M & T Chemicals Inc. "Primary brighteners for nickel plating" Neth. --- Appl. 6, 516, 627 (Cl C 23b) June 22, 1966; U. S. Appl. Dec. 21, 1964; 19 pp; CA 65, 11773c.
- 39.- Jack L. Towle, Dale G. Block and Raymond E. Bailey (to Harshaw Chemical Co.). U.S. 3, 255, 096. (Cl. 204-49) June 7, 1966, Appl. Nov. 1, 1963; 5 pp.
- 40.- Howard Wall Ltd. and Frank Taylor "Electroplating bright nickel" Brit. 1,037, 617 (Cl. C 23b), July 27, 1966, Appl. April 30, 1964, 4pp.
- 41.- Riedel & Co. (by Mario Karppe). "Nickel electroplating solution" Ger. 1, 225, 015 (Cl. c 23b). Sept. 15; 1966, Appl Oct. 10, 1960; 2 pp.

- 42.- Towle, Jack C., Du Rose, Artur H.; Meek William H., Jr.; Block, Dale - G "Bright nickel electroplating" U. S. 3, 428, 536 (Cl. 204- 249, C 23 b) 18 Feb. 1969. Appl. 09 May 1966, 5 pp.
- 43.- Raymond Louis N., Reath, Roger E. "Electroplating method and system" U. S. 3, 470, 082 (Cl. 204-228; C23b 8 01K) 30 Sept. 1969, Appl. 22 --- Sept. 1965, 4pp.
- 44.- Herz, Jack L. and Chaberek, Stanley "Ethylenediaminetetra acetic acid - Derivatives. S. African.7005, 293 22 mar 1971 Appl. 31 Jul. 1970 54pp.
- 45.- Schenk. Walter, Howermann. Friedrich "Polymerization inhibition for --- ethenesulfonate" Ger. Offen. 2, 054, 221 (Cl. C. 07a), 10 May 1972, Appl P. 2054221. 6, 04 Nov. 1970, 8 pp. CA 77 P33933z.
- 46.- Greco, Carl C., Mirviss, Stanley B.; Martell, Artur E. (Stanffer Chemi cal Co.) "Complex mixtures of N-benzyl dihydronicotinic acid dimers and metal salts and derivatives" U. S. 3, 781, 296 (Cl. 260-295. S.R. C 07d 25 Dic. 1973, Appl. 193 - 201, 27 Oct. 1971, 5 pp. CA 80 P120791g.
- 47.- Schneider, Kurt (BASF A. - G.) "Acetylenic ethers" Ger. Offen. 2, 241, 155 (Cl. C 07c, C23b), 07 Mar. 1974, Appl. P 2241155.8, 22 Aug. 1972; - 6pp. CA 80 P 145406 y.
- 48.- Schneider, Kurt (BASF A. - G.) "Acetylenic ethers" Ger. Offen. 2, 241, 156 (Cl. C 07c, C230), 14 Mar. 1974, Appl. P2241156.9, 22 Aug. 1972, - 7pp. CA 80 P 145399 y.
- 49.- Scheneider, Kurt (BASF A.-G.) "Acetylenic ethers" Ger. Offen. 2, 241, 157 (Cl. C 07c, C 23b), 14 Mar. 1974, Appl. P 2241157.0, 22 Aug. 1972, 7 pp. CA 80 P 145400 s.

- 1.- A.I. Levin "The development of electrochemical science and the Technology of electrodeposition of metals" Tsvetn. Metal. 36 (12), 19-24 (1963).
- 2.- Ernst Meckelburg "New decorative and protective coatings for sheet -- metal" Blech 12 (1), 6 -11 (1965).
- 3.- S.K. Ray "Present position of electroplating in India and suggested ways and means to improve it" Chem. Age India 16 (9), 729-32 (1965).
- 4.- Gaitano Busana "Production and electrolytic deposition of metals in the metal-mechanics industry" Galvanotecnica 20(7), 129-32 (1969).
- 5.- Arthur H. Du Rose "Contribution from U.S. supply houses to plating -- science and Technology" Plating 57, 793-802 (1970).
- 6.- Rene Winana "Electrolytic coating processes: cathodic deposits and -- anodization" Metallurgie (Mons, Belg.) 10 (2), 53-61 (1970).
- 7.- Hanns Benninghoff "Advances in electroplating Technology during 1970" Galvanotechnick 62 (1), 5-35 (1971).
- 8.- Nathaniel Hall "Technical Developments in 1970. I. Inorganic (metallic) finishes, processes and equipment" Metal Finish 69 (1), 46-60 (1971).
- 9.- Robert Brugger y Walter Thomas Jelinek "Electroplating industry. --- Critical review. Technical status and problems for tomorrow". Galvano- techick 63 (8), 705-15 (1972).
- 10.- G. Lehnert A. Meinhardt "Present state and trend of development of sur- face coating methods against oxidation and corrosion at high temperatures Electrodeposition Surface treat 1 (1), 71-6 (1972).

- 11.- J. B. Mohler "Primer on electrodeposited coatings" Mater. Eng. 75 (1) 38-43 (1972).
- 12.- James W. Oswald "Electrodeposited metals for engineering purposes" -- Metal Finish. Rev. Course, 45-51 (1972).
- 13.- Guenter K. Schwarz "Modern Processes in electroplating" Metalloberfla- eche- Angew. Electrochem. 26 (10), 395-402 (1972).
- 14.- Lester F. Spencer "Evaluation of electrodeposited coatings" Metal --- Finish. 70 (3), 38-41, 43; (4), 41-4, 56 (1972).
- 15.- Nathaniel Hall "Technical developments in 1972. Inorganic (metallic) finishes, processes and equipment" Metal Finish., 71 (2), 32-47, 59 - (1973).
- 16.- Akira Ishiwata "Electroplating arts as a combination of Traditional - Japanese arts and modern Techniques" Jitsumu Hyomen Gijutsu (235), 417 20 (1973).
- 17.- K. Wackernagel "New processes and developments in electrodeposition" - Galvanotechnick 64 (9), 764-75 (1973).
- 18.- Nathaniel Hall "Technical developments in 1974. Inorganic (metallic) -- finishes, processes and equipment" Met. Finish 73 (2) 33-44, 73 (1975).
- 19.- Tirumall L. RamaChar, "Recent developments electroplating Techniques" Galvanotechnick 6 (10) 797-806 (1976).
- 20.- Jshibashi Kiyoshi "Progress of plating and anodizing Technique in USSR. patents" Kinzoku Kyomen Gijutsu 28 (12), 648-50 (1977).
- 21.- Yoshio Gamamoto "Current status of bright plating Technology in ---- electroplating" Kenzoku Zairyo 17 (3), 54-60 (1977).

## L I B R O S

- 1.- Bockris, Hohn O'M. and Despic, Aleksander R.  
Phys. Chem. Mechanism of electro deposition and dissolution of metals.  
Sec 98 p 611-730  
Eyring, Henry editor  
Academic Press. New York (1970)
- 2.- Bigge, Donald M, and Graham, A. Kenneth  
Electroplat. Eng. Handb. Design for Plating.  
3rd. Ed. p 56-65  
Graham. Artur Kenneth editor.  
Van Nostrand. New York. (1971).
- 3.- Du Rose, A. H.  
Electroplat. Eng. Handb. Typical Processing and operation sequences. A.  
Metals.  
3nd. Ed. p 190-211.  
Graham, Arthur Kenneth, editor.  
Van Nostrand. New York (1971).
- 4.- Pinkerton, H.L.  
Handb. Mater. Processes Electron. Metallic and Chemical finishes on metals  
and mon-conductors.  
Cap 10, 1-62.  
Harper, Chartes A. editor.  
Mc Graw New York (1970).
- 5.- Frederick A. Lowenheim editor  
Modern Electroplating  
Third edition  
John Wiley and Sons Inc.

## A V A N C E S

- 1.- Benninghoff, Hans "Advances in electroplating Technology" Galvanotechnik 60 (1) 2-19 (1969).
- 2.- Benninghoff, Hanns "Advances in electrodeposition II" Galvanotechnik 60 (3) 166-79 (1969).
- 3.- Benninghoff, Hanns "Advances in deposition" Galvanothechnik 60 (4) 293 - 302 (1969).
- 4.- Benninghoff, Hanns "Progress in electroplating Technology" Galvanotechnik 63 (4), 347-61; (5), 466-71; (7) 649-56; (9), 866-73 (1972).
- 5.- Benninghoff, Hanns "Advances in electroplating in the Soviet Union, 1969 1970" Fachber. Oberflaechentech. 10 (3), 90-6 (1972).
- 6.- V.F. Bobart and V.P. Krasnonosov "Possibility of production of cathodic nickel containing 0.0003-0.0005% lead" Tsvetnye Metally 34, No. 5, 70-2- (1961).
- 7.- R. Brown "The application of ultrasonics to electroplating processes" - Machinery 99 (2545), 415-16- (1961).
- 8.- J. Budilovskis and A.O. Varonko. "Electrochemical methods of regeneration of nickel plating baths" Vopr. Usoverch. Gal'vanopokrytii., Inst. khim. i khim Technol., Akad. Nauk Lit. SSR 66-71 (1961).
- 9.- Budilovskii, Yu. Ya., Zatulin, J. Ya., Makrotskii, Ya. L. "Experiment of progresive introduction of Technologycal processes of electroplating and coating" Proekt., Ekon. Organ. Proizvod . Tsekhakh. Metallopokrytii, 23-32 (1973).
- 10.- Celis, J.P.; and Roos, J. "Electroplating; principles, application --- possibilities, and recent developments" Metal Bewerking 42 (21), 461-8 (1976).

- 11.- Innis, B. Coulson "New developments in nickel anodeforms". Plating 50, 404-8 (1963).
- 12.- Detterer, Heinz W. "Bright nickel tablet" Electroplat. Metal Finish. 24 (9), 13-14 (1971).
- 13.- Dezider'ev, G.P., S.J. Berezina and G.A. Gorbachuk "Effect. of cathodic hydrogen on the structure of nickel deposits" Teoriya i Prakt. Bles---tyashchikh Gal'vanopokrytii, Akad. Mank Let SSR, Inst. Khim. i Khim. - Tekhnol., Osnovnye Materialy Vses. Soveshch. Velnyes 123-8 (1962) (Pub. 1963).
- 14.- J. Dubsy and R. Duda "Determination of sulfur containing brightening - additives in nickel baths" Metalloberflaeche 17 (8), 237-8 (1963).
- 15.- Farr, J.P.G., Rowe, G.W. "Solid-solid interfaces Electrodeposited and - dynamic coatings" Faraday Spec. Discuss. Chem. Soc. (2), 177-84 (1972)
- 16.- G. Fetz; Gerald Lee "Some properties and characteristic of nickel --- plating" Electroplating metal Finishing 5, 90-2, 94(1962).
- 17.- Galdikiene, O. "The decrease in the activity of some brighteners in -- the process of electrodeposition of nickel and zinc" Teoriya i Prakt. Blostyoshchkh Gal'vanopokrytii, akad NAUK Lit SSR, Inst Khim. i Khim. Technol., Osnovnye Materialy Vses. Soveshch. Vilnyus 65-73 (1962) (Pub. 1963).
- 18.- Georgorelis, and R. Wiart "Organic Intribitors in bright nickel ---- Electroplating" Bull. Soc. Franc. Electriciens. 8 4 (48), 713-24 (1963)
- 19.- Georgorelis, Constantin, Michel Froment, and Israel Epetboin "The role of sonce organic compounds in the electrolytic deposition of nickel" - Compt. Rend. 356 26, 5555-7 (1963).
- 20.- Hookstra, Hohn J. "Role of brighteners in the electrodeposition of -- metals" Univ. Microfilms (Ann. Arbor, Mish.), Order No. 62-902, 85 pp. Dissertation Abstr 22, 2603 (1962).

- 21.- Jeney, Ivan "Actual stands and future tasks of electroplating techniques" *Gepyyartastechnologia*, 14 (9), 396-402 (1974).
- 22.- Kawasaki, Motoo "Present situation of american electroplating industry" *Jitsumu Hyomen Gijutsu*, 246, 318-23 (1974).
- 23.- Kadyrov, R.L. and F. Kurbarov. "the influence of the addition of potassium thiocyanate on electrode polarization for the electrodeposition of nickel" *Nekotorye Vopr. Khim. Tekhnol. i Fiz. Khim. Analiza Neorgan. Sistem. Akad. Nauk. Vz. SSR, Oid. Khim. Nauk.* 204-13 (1963).
- 24.- Lainer, V.I., M.A. Belen'kii and Bobrova "Two-layered bright nickel plating" *Teoriya i Prakt. Bestyashchikh. Gal'vanopokrytii, Akad. Nauk. Lit. SSR, Inst. Khim. i Khim. Tekhnol., Osnovnye Materialy Vses. Soveshch, Vilnyus 89-99* (1962) (Pub. 1963).
- 25.- A.I. Lisogor and N.N. Gratsianskii. "Cathodic polarization on simultaneous deposition of nickel and molybdenum" *Ukr. Khim. Zh.* 32 1,16-19 (1966).
- 26.- W. Machu and M.R.M. El-Ghandour "effect of urea on the electrolytic deposition of nickel" *Werkstoffe M. Korrosion* 11 283-6 (1960).
- 27.- Matulis, J. "Current status and developmental prospects of electroplating technologies" *Tekhnol. Organ. Proizvod.* 14 1, 61-8 (1973).
- 28.- Morgart, R.M. and P.M. Nel'nik. "Lustrous nickel plating - without organic additives" *Nauk. Zap. Chornivits'k Univ.* - 53, 50-8 (1963).
- 29.- Ovchinnikova, T.M., A.R. Balashevskaya and A.L. Rotinyen "Changes in the depth in the near-cathode layer in the electrodeposition of bright nickel" *Teoriya i Prakt. Bestyashchikh Gal'vanopokrytii, Akad. Nauk. Lit. SSR, Inst. Khim i Khim. Tekhnol. Osnovnye Materialy Vses. Soueshch. Vilnyus - 59-69, (1962) (pub. 1963).*
- 30.- Peraldo Biccelli and G. Serravalle "Nickel plating. Sulfonate-Chloride baths". *Metallurgia Ital.* 52, 703-6 (1960).
- 31.- Rama Char. T.L., Saroja, M. "recent advances in metal finishing. I. Coatings". *J. Electrochem. Soc. India.* 23, 2, 91-6 (1974).
- 32.- Rama Char, T.L.; Saroja, M. "Recent advances in metal finishing. II. Industrial finishing." *J. Electrochem. Soc. India.* 23 2 , 97-101 (1974).
- 33.- Bellabono, Ignazio Renato, Aldo Scarati and Carlo Bernasconi. *Galvanotecnica* 11, No. 2, 25-30 (1960).

- 34.- Schwartz, Guenter K. "Electroplating today" Metall Berlin) 28 12, 1176-9 (1974).
- 35.- Fred L. Siegrist. "Faster nickel plating with sulfamate solutions" Metal. Progr. 85 3, 101-4 (1964).
- 36.- R.J. Simpson "Electroplating and ultrasonics . Improved deposits and atriped plating made possible by the application of ultrasonic vibration" Electrplating Metal Finishing - 18 9, 305-6 (1965).
- 37.- D.V. Subrahmanyam, M. Sarojamma and T.L. Rama Char "Recent developments in electroplating, 1960-1964. I. Metals " J. Electrochem. Soc. India. 14 3, 63-70 (1965).
- 38.- Tani, Bunya "Coating I. Current state and problems of coating by electrodeposition". Kinzoku 39 (Suppl 18), 34-8 -- (1964).
- 39.- Tostmann, K.N. "Advances in electrodeposition literature analysis" Galvanotechnik 65 1, 2-10 (1974).
- 40.- Tostmann, K.N. "Advances in electroplating" Galvanotechnik 65 5, 363-74 (1974).
- 41.- Vazolvizhenskii, G.S. and R?S? Saifullin. "Nickel plating baths containing soluble sulfates of nickel and ammonium" Tr. Kazansk. khim. Teknol. Inst. Special Issue No. 22, 3 - 16 (1958).
- 42.- Vesely, K. amd Prazak " Inspection and addition of brightening agents in nickel plating baths". Korose Ochrrana Mater 5, 100-2 (1963).
43. Von Uslar, Horst "Trends in the electroplating industry" Galvanotechnik 63 8, 716-21 (1972).
44. Vrobel, L. "NL 3 bright nickel plating bath" Korose Ochr. Mater. 15 8, 88-91 (1971).
45. Walker, R.; Walker, R.T. "New explanation for the brightness of electrodeposits produced by ultrasound" Ultrasonics 13 2, 79-82 (1975).
46. K. Wesely and V. Doksansky "Effect of thiophene-2-sulfonate on the content of Ni in Ni coatings" Korose Ochrrana Mater. 9 2, 28-30 (1965).
- 47.- Willebald Machu and Soliman El Gendi "Effect of mixteres of brightenin agents in electrolysis nickel plating baths" Werestoffe u. Korrosion 12, 364-8 (1961).

## T E O R I A

- 1.- Zeilmaker, H. "theory of electrochemical reactions and electrocrystallization" Tijdschr. Opperw. lakte. Tech. Metal. 14 1-2-5 (1970).
- 2.- Smith, George; May Clayton A. "Electrodeposition of surface coatings. I. Electrochemical reactions." Advan. Chem. Ser. 92, 140-9 (1970).
- 3.- White, Noam; Lawson, Frank. "Potential- up voltametry of metal deposition and dissolution. Theoretical analysis" J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem. 25, 409-19 -- (1970).
- 4.- Lamb, Vernong A. "Plating and Coating methods: electroplating, electroforming and electroless deposition" Tech. Metals Res. 1 Pt. 3, 1311-75 (1968).
- 5.- N.T. Kudryavtsev; S.S. Kruglialov, and G.F. Vorob.eva. "Electrolytic coating by metals with leveling of the surface of the articles." Zh. Vses. Khim. Obshchestva. im. D.I. Mandel eeva 8 ( p 5), 493-501 (1963).
- 6.- James, J. Chistie and James D. Thomas "prediction of Ni plate distribution by plating simulation" Plating 52 9, 855-9 discussion 859 (1965).
- 7.- N.P. Gnusin and V. Ya. Kovarskii "Distribution of the electrodeposited metal in the depth of a coarse layer" Zh. Fis. Khim. 39 10, 2561-3 (1965).
- 8.- J. Matulis, K. Radziuniere, and J. Bubelis "Effect of some brightening agents on the cathode potential during nickel ion discharge in nonstationary conditions" Lietuvos TSR Mokslo Akad, Darbai, Sr. B. 3, 9-24 (1965).
- 9.- Machu, W. "Reaction mechanism of accelerators, grain refiners, and activators in phosphating and oxalating procedures" Proc. Congr. Int. Union Electrodeposition Surface Finish; - 8 th 313-19(1972) (publ. 1973).
10. Kruglikov, S.S., Smirnova, I.A. "Leveling power. Definition and methods of evaluation" Proc. Congr. Int. Union Electrodeposition Surface Finish 8 th 105-9(1972).
11. Durney, Lawrence J. "Picking and acid dipping" Plat Surf. - Finish. 65 2; 20, 22(1978).
12. Vass, Cecelia "Mechanism of metal electrodeposition" Rev. Laroz. 1 2, 84-92 (1971).
13. Read, Harold J. "Physical metallurgy and electroplating" Earth Miner. Sci. 40 5, 33-7 (1971).

14. G. Ozols-Kalnins and B. Purins "Effect of alternating current on electrodeposition of nickel. IV. Internal stresses in the Ni deposit." *Latvijas PSR. Zinatnu Akad Vestis, Kim.* -- Ser. 4, 487-94 (1962).
15. A.M. Gingberg "Effect of ultrasonic vibrations on electrodeposition of metals." *Zh. Vses. Khim. Obshchestva im. D.I. Mendeleeva* 8 5, 502-15 (1963).
16. J. Mindowics "Polarization curves and kinetics of the electrodeposition of metals of the iron group (Fe, Co, Ni) of very low current densities" *Electrochim. Acta* 8 12, 961-71 (1963)
17. Danica Dreskovic "Mass plating of pieces of small dimensions" *Zastita Mater.* 13 1, 15-17 (1965).
18. M.A. Warne y D.C. Moore "Anode baskets for nickel plating" *Electroplating Metal Finishing* 18 7, 224-30 (1965).
19. M.J. Reidt "Effect of working conditions on the yield, the bright range, and the throwing power of a cyanide zinc bright plating bath" *Galvanotech.* 3 4, 60-6 (1959).
20. U.H. Narayanan, K. Sundararajan, and S.B. Shenoy "Electronic thickness meter for electrodeposits. I. Anodic behavior of deposited metals in specific stripping solutions". *Electroplating metal Finishing* 16 8, 156-9 (1963) II The Instrument. *ibid.* 259-61.
21. A.N. Trofimov. "Distribution of current on the cathode in the electrodeposition of metals in an ultrasonic field" *Electrokimiya* 1 9, 1150-2 (1965).
22. S.M. Kochergin and G.R. Podedimskii "Dependence of the composition of electrolytic alloy on electrodeposition conditions." *Tr. Kazansk. khim. Teknol. Inst. No. 33*, 124-30 (1964)
23. J. Matulis and R.M. Vesornirskis "Theory and practice of bright electroplating" *Teoriya i prakt. Blestyashchikh Gal'vanopokrytii, Akad. Nauk. Lit. SSR, Inst. Khim. i Khim. Teknol Osnovnye Materialy Vses. Soveshch. Vilnyus* 13-38 (1962).
24. J. Matulis and L. Valentelis, "Mechanism of bright nickel plating" *Teoriya i Prak. Blestyashchikh Gal'vanopokrytii, Akad. Nauk. Lit. SSR, Inst. Khim. i Khim Teknol., Osnovnye Materialy Vses. Soveshch. Vilnyus.* 51-7 (1962).
25. Schloetterer, H. "Production and surface properties of oriented electrolytic deposits" *Metalloberflaesche* 18 2 33-7 (1964).
26. A.T. Vagramyan y L.A. Uvarov "the mechanism of electrodeposition of nickel from sulfate solutions." *Dokl. Akad. Nauk. USSR* 146, 635-7 (1962).

27. J. Edwards "Aspects of the addition agent behavior" Trans. - Inst. Metal Finishing. 41 5, 169-81 (1964).
28. A.R. Despic, D.M. Drazic y D. Sepa "Kinetics of cementation of noble metals on nickel" Electrochim. Acta. 11 5, 507-15 (1966).
29. E. Raub y A. Disam "Electrochemical behavior of electrodeposited nickel" Metalloberflaeschte 15, 229-33 (1961).
30. A.I. Krasovskii, G.I. Kobosnidze y A.T. Vagremyan "The role of passivation in the electrodeposition of nickel" Zh. Fiz. Khim. 36, 714-19 (1962).
31. A.T. Vas'ko "Polarization on electrodeposition of tungsten with other metals" Ukr. Khim. Zh. 29 8, 878-80 (1963).
32. Wu, Yung-Sung; Chem Li-Ho "Effects of bath composition and operating conditions on electroplating process and plated layers" Chin Shu Piao Mien Chi Shu Tsa Chih (19), 29-49 -- (1973).
33. Kaikaris, V. "Two-factor theory of the formation of bright electroplates" Liet. TSR Aukst. Mokyklu Mokslo Darb. Chem. Chem. Technol. 14, 163-6 (1972).
34. Walker, R. "Structure and properties of electrodeposited metals" Int. Met. Rev. 19, March, 1-20 (1974).
35. Haase, H. "Formation of bright deposits during electrocrystallization" Metall. 26 6, 582-9 (1972).
36. Vass, Cecilia "Mechanism of bright metal deposition in the presence of organic compounds" Stud. Cercet. Chim. 22 5, 551-572 (1974).
37. Nagayama, Seiichi. "Electrochemistry of metal surface treatments" Nippon Kinzoku Gakkai Kaiko 12 10, 679-88 (1973).
38. G. Ozol-Kalnins y B. Purins "Electrodeposition of bright nickel coatings of low internal stresses with an asymmetric alternating current" Teoriya i Prakt. Blestyashchikh Gal'vanopokrytii, Akad. Nauk Lit. SSR, Inst. Khim. i Khim. Tekhnol., Osnovye Materialy Vses. Soveshch., Vilnyus, 101-9 (1962).