

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

TESIS
QUE PARA SU EXAMEN PROFESIONAL
DE QUIMICO PRESENTA
AMALIA MIRANDA BEAUJEAN

ESTUDIO DEL DEPOSITO
DE NIQUEL EN BAÑOS
DE TIPO WATTS.



MEXICO, D. F.
1949.

QUIMICA

2313



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

A LA MEMORIA DE MI PADRE, A MI MADRE Y HERMANOS

con cariño

AL INGENIERO T. ANTONIO CHEMOR

con gratitud

*Hago presente mi agradecimiento al
Ing. PABLO HOPE H.
A MIS MAESTROS
y a quienes amablemente prestaron su
ayuda para el desarrollo de este trabajo.*

INDICE

I.—INTRODUCCION.

- A) Primeros baños propuestos
- B) Baños de niquelado que se emplean actualmente
- C) Baños de niquelado tipo Watts.
 - a) Generalidades
 - b) Función de las sustancias que lo componen
 - c) Ventajas sobre otros baños

II.—APLICACION DE ESTE TIPO DE BAÑOS EN LA FABRICACION DE DISCOS.

III.—METODOS DE CONTROL

IV.—PARTE EXPERIMENTAL

- A) Aparato
- B) Niquelado

V.—RESULTADOS

VI.—DISCUSION

- A)Efectos del sulfato de níquel
- B) Efectos del cloruro de níquel
- C) Efectos del ácido bórico
- D) Efectos del pH
- E) Efectos de la temperatura
- F) Efectos de sustancias oxidantes.

VII.—CONCLUSIONES

VIII.—BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION

CAPITULO I

INTRODUCCION.

Durante muchos años, ha sido objeto de interés científico y comercial el recubrimiento de ciertos metales de bajo costo, especialmente hierro con capas de otros metales tales como plata, oro, níquel, etc.; el fin que se ha perseguido en la mayoría de los casos, ha sido el proteger al metal recubierto contra la oxidación y a la vez darle mejor presentación y elevar así el valor comercial del objeto hecho de ese metal.

El plateado y el dorado por procedimientos electrolíticos, ha sido empleado desde hace mucho tiempo; el estañado, niquelado, platinado, cromado, etc., hasta estos últimos años ha sido utilizado en gran escala.

En los tiempos actuales el auge industrial, exige cada día más piezas de metal hechas con materiales de bajo costo, que a la vez reúnan condiciones de duración y presentación. Por ésto es que el niquelado se ha utilizado en grandes proporciones, ya que el níquel es resistente a la oxidación, da buena presentación y es fácil de obtener. La aplicación del niquelado en galvanoplastia ha tropezado con serias dificultades de las cuales sobresalen tres:

a) Lentitud del proceso. b) Dificultad en el control del baño para obtener resultados uniformes. c) Falta de brillantez en el objeto niquelado, requiriendo un pulimento mecánico posterior, el cual si no es hecho con esmero, se daña el depósito metálico. Estas dificultades se fueron obviando poco a poco y con la aplicación del baño tipo Watts prácticamente se han eliminado por completo.

Por medio de este baño, se niquela rápidamente, su control es fácil y se presta a que el depósito de níquel pueda ser brillante sin necesidad de pulimento.

Para la aplicación de este tipo de baño con éxito, es conveniente precisar las condiciones óptimas de trabajo y determinar para ciertas condiciones los efectos que se producen

cuando la concentración de las sustancias del baño se modifican o cuando se les añaden diferentes cantidades de sustancias adicionales, tales como oxidantes, que son necesarias para evitar porosidad en el depósito.

En esta tesis se estudia el procedimiento de control en el baño estándar de tipo Watts y se inician investigaciones para precisar las relaciones que existen entre las varias sustancias que forman la composición del baño tipo Watts, y determinar las condiciones óptimas del trabajo.

A) PRIMEROS BAÑOS PROPUESTOS

A mediados del siglo pasado se utilizó y perfeccionó la técnica para el revestimiento electrolítico con metales como la Ag, el Cu y otros; en cambio el níquelado tan usado en nuestros días, y que, como sabemos proporciona tan bellos y sólidos recubrimientos, no fué utilizado industrialmente hasta años después.

Es sabido que el níquel puede ser preparado de sus sales simples tales como el cloruro y el sulfato en forma de metal denso y consistente, pero por mucho tiempo no se encontraban en el mercado sus sales puras ya que el níquel en sí, carecía de aplicaciones.

Roultz (8) en 1843 trató el recubrimiento con níquel, pero como las sales de que disponía eran impuras debido a que contenían hierro, obtuvo depósitos poco adherentes y muy duros.

Botcher (2) describió el primer baño de níquel con el cual se obtenían depósitos aparentemente satisfactorios, utilizó un baño que contenía sulfato de níquel y amonio. Este método todavía tiene un empleo general.

Uno de los progresos más importantes en depósitos de níquel se debe a Weston (17) el cual en 1879 descubrió que añadiendo ácido bórico libre al baño de sales de níquel, se obtiene un depósito de color blanco y al mismo tiempo este ácido funciona como regulador del pH de la solución.

Posteriormente a los ensayos de Bottcher, se publicaron

varias patentes para el níquelado industrial; entre ellas se puede citar la de Adams (1) que se refiere al empleo de un electrolito formado por: sulfato de níquel y cloruro doble de amonio y níquel. Además introdujo los primeros ánodos solubles que contienen hierro y carbón.

Más tarde Watts (14) en 1915 presentó su estudio sobre depósitos de níquel que formó las bases para el establecimiento del baño tipo Watts que a través del tiempo y gracias a la colaboración de laboratorios de investigación de institutos científicos llegó a ser el tipo de baño de níquel más usado en la actualidad.

Todd y King (12) en 1920 encontraron que añadiendo goma tragacanto a una solución níqueladora y que contuviera sulfato de níquel y amonio mejoraba el depósito.

Después Phillips (6) estudió la influencia del pH y observó que a un pH bajo, el depósito adquiría mayor protección que a un pH alto y que la dureza del depósito no está directamente influenciado por el pH.

En 1939 Dupont (4) estudió los factores que influyen en la calidad del depósito tales como: temperatura, pH, densidad de corriente, etc., y sugirió una reducción a la densidad de corriente cuando se tratara de superficies ásperas de hierro fundido. En el mismo año Weisberg (15) dió a conocer un baño rápido tipo Watts en el cual se obtenían depósitos duros siendo este depósito más duro con adiciones de formiato de níquel o sales de amonio. En los baños que contenían formiato el picado era menos frecuente y para evitar lo quebradiza debía agregarse el baño ácido naftalensulfónico.

Examinaron cerca de cien compuestos orgánicos Wittum y Raub (18) para obtener depósitos de níquel brillante en un baño de sulfato de níquel cloruro x de níquel y ácido bórico. Para ayudar a la brillantez y ductibilidad del depósito Hoffman, (5) en estos últimos años, ha estudiado el efecto de los ácidos sulfónicos alifáticos que contienen un substituyente cíclico.

Estos han sido unos de los últimos trabajos sobre níquelado y por lo reciente de ellos, se concluye que se siguen haciendo estudios para obtenerlo en forma más segura, económica y práctica.

BAÑOS DE NIQUELADO QUE SE EMPLEAN ACTUALMENTE

Son muchas las soluciones empleadas en general hasta la fecha, sin embargo se pueden clasificar en un número limitado de tipos.

a) Baños con sal doble de níquel.

Los baños con sal doble de níquel (10) conteniendo sulfato de níquel y amonio, cloruro de amonio y ácido bórico, tienen un bajo contenido de níquel aproximadamente 25 g/l., pueden ser empleados a la temperatura ambiente y con baja densidad de corriente. Esta solución se emplea cuando se necesitan capas delgadas sobre bronce o para artículos baratos.

Baños de alto contenido de sulfato de níquel.

Otro de los baños es el de alto contenido de sulfato de níquel ideado por Thomson (11) para el recubrimiento del Zn y sus aleaciones. Contiene sulfato de níquel, un cloruro que puede ser sodio, ácido bórico y un alto contenido de sulfato de sodio. Este baño permite el depósito de níquel directamente en el Zn. sin la formación de rayas negras, cuando la densidad de corriente es baja.

El depósito tiende a ser quebradizo y muchas veces se deposita una capa de níquel más dúctil sobre una capa delgada preliminar, que se ha obtenido de un baño con grandes cantidades de sulfato de níquel.

Sin embargo no siempre se obtiene una unión satisfactoria entre dos capas de níquel y como es muy estrecho el límite que hay entre la densidad de corriente necesaria para que el depósito no quede manchado, se ha propuesto depositar una capa de cobre sobre la de níquel, la capa de cobre reemplaza a la capa de níquel de estos baños, particularmente cuando se emplea una segunda capa de níquel brillante.

Los baños de alto contenido de sulfato se emplean por lo general para capas delgadas de níquel.

c) Baños a base de cloruros

Los baños que contienen únicamente cloruros, propuestos por Wesley y Carey (16) tienen una alta conductibilidad y eficiencia catódica y anódica; con la ventaja, de que son apropiados a una producción intensa. Para evitar su corrosión se emplea un equipo especial.

d) Baños de níquel brillante

Entre los numerosos baños de níquel usados en nuestros días, sin lugar a duda los más importantes son los de níquel brillante. En éstos se consumen más ánodos que en todos los demás baños. Los baños modernos de níquel brillante consisten en un baño tipo Watts modificado; por lo general contiene de 75 a 90 g/l., de níquel, al que se le han agregado compuestos orgánicos para poder producir una capa de níquel brillante; por otra parte los mismos metales base pueden ser electrodepositados ya sea en soluciones de níquel brillante o en baños Watts.

La diferencia entre el níquel brillante moderno y el antiguo es que actualmente se puede aplicar en cualquier espesor ya sea que se crome o no, sin que se avejigue, levante o quiebre; el brillo es más intenso y el níquelado aparece más terso que el metal base o el de la capa anterior; por otra parte los baños de níquel brillante moderno son más rápidos.

El mismo tipo usado para el baño Watts modificado, puede emplearse para el níquel brillante, pero con ciertas precauciones.

BAÑOS DE NIQUELADO TIPO WATTS.

Generalidades

Desde 1915 ha alcanzado gran importancia el baño de "tipo Watts"; como fué propuesto originalmente contenía: 240 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20 g/l. de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 20 g/l de H_3BO_3 . En una modificación posterior este baño tenía en su composición el doble de cloruro y de ácido bórico. Esta fórmula es buena para

una densidad de corriente de 4.3 amp/dm² a una temperatura de 43°C. Trabajando en las mismas condiciones a una densidad de corriente de la mitad o del doble, aún da un buen resultado.

Por otra parte si se quiere niquelar con una densidad de corriente más baja, por ejemplo de 2.1 amp/dm², el contenido de SO₄²⁻ y Cl⁻ pueden ser la mitad de lo ya mencionado.

En caso de usar una densidad de corriente más alta, es preferible aumentar la concentración total de iones Ni²⁺ y Cl⁻ (300 g/l de NiSO₄·6H₂O y 60 g/l de NiCl₂·6H₂O).

El límite superior práctico para operar con la fórmula del Baño Watts, se considera que sea de una densidad de corriente promedia de 6.2 amp/dm². Este valor resultaría en densidades de corrientes localizadas de 10.8 amp/dm² o más. Tales densidades se usan en baños más concentrados y generalmente a temperaturas más altas.

Una fórmula englobando todas las variantes bajo las cuales se opera en Baños Watts comercial es:

NiSO₄·6H₂O de 110 a 375 g/l; NiCl₂·6H₂O de 15 a 75 g/l y H₃BO₃ de 15 a 45 g/l.

Con las cantidades anteriores varía el contenido de Ni entre 28 y 100 g/l de 4.5 a 22.5 de Cl; para baños aún más diluidos se usan densidades de corriente más bajas.

Los tanques o cubas electrolíticas pueden ser de: Bakelita, madera forrada con plomo, de hierro cubierto con hule o de vidrio. La forma y tamaño de estos recipientes varía de acuerdo con el trabajo a que estén destinados.

Los ánodos son de níquel electrolítico de 99% de pureza, en su mayoría con una sección transversal elíptica de ejes de 8 y 4 cm. y una longitud de 25 a 50 cm., según el uso que se se les vaya a dar..

En este caso particular los cátodos son matrices para la fabricación de discos que están hechas de Cu electrolítico, teniendo una forma circular, con 13 cm. de radio y un grueso aproximado de 0.635 mm. Estos se niquelan para obtener un original; el cual se vuelve a niquelar y cobrizar. Para que la

segunda capa de níquel y cobre se pueda separar de la primera, es necesario un baño de $K_2Cr_2O_7$, con objeto de pasivar la primera capa de níquel y despegar para obtener así el molde.

Estos electrodos por lo general van colocados sobre barras de cobre de tamaño variable.

b) Función de las sustancias que lo componen.

1.—Sulfato de Níquel

La función primaria del sulfato de níquel es la de proporcionar iones metálicos y ayudar a la mejor distribución del níquelado.

2.—Cloruro de Níquel.

La función principal del cloruro de níquel presente, es la de producir iones cloruro, aunque contribuyen los iones níquelosos a aumentar la concentración del baño.

Dorrance y Gardiner (3) han demostrado que estando presente una cantidad suficiente de ión cloruro se reduce la polarización del ánodo evitando su corrosión y haciéndolo más eficiente. Se ha encontrado que un ligero aumento en la concentración de iones cloruro, aumenta la calidad de la corrosión del ánodo, la tersura del depósito y por el cátodo pasa una mayor densidad de corriente; pero si por el contrario hay una disminución de iones cloruro, la película del cátodo es más delgada que la que se obtiene normalmente.

3.—Acido Bórico.

El ácido bórico funciona como una solución reguladora, ayuda a producir depósitos más delgados y dá tersura al níquelado la ausencia de éste ácido trae como resultado un depósito duro, quebradizo, lustroso y generalmente picado.

4.— Agentes adicionales.

En los baños que no contienen ninguna sustancia orgánica se puede emplear peróxido de hidrógeno para evitar el picado. Debido a que el peróxido de hidrógeno es un agente oxidante, no se debe usar en los baños que poseen compuestos orgánicos por que los descompondrían, en éste caso se usa formaldehído, sulfato o cloruro de cobalto en muy pequeñas can-

tidades.

Si se desea que el níquel sea brillante se añade goma tragacanto o arábigo; pero si ésta está en exceso, la capa de níquel se vuelve quebradiza. Si se cromata posteriormente las capas de cromo y níquel se levantan con mucha facilidad.

5.—pH.

Es de gran importancia el control del pH; la variación más pequeña del mismo, aún de décimas, puede aumentar considerablemente el picado.

En los baños de tipo Watts de baja concentración de cloruro, se ha observado que el límite en el pH es de 3.0 a 5.0 para evitar en lo posible el picado del níquel.

Para mantener el pH en su límite adecuado, hay que valerse de agentes estabilizadores tales como el ácido bórico.

En el baño electrolítico, debido a las modificaciones del pH, debe rectificarse diariamente en el uso continuo del baño tipo Watts el pH generalmente aumenta y con el fin de bajarlo se usa ya sea la adición de ácido sulfúrico o clorhídrico dependiendo del anión deseado.

VENTAJAS SOBRE OTROS BAÑOS

Las principales ventajas que ofrece el baño de Watts comparado con los otros tipos de baños antes mencionados son:

1a. Es fácil el depósito del níquel sobre cualquiera forma de cátodo.

2a. La rapidez con que se efectúa el depósito de níquel es mucho mayor.

3a. El control del baño es más sencillo que en otros baños.

**APLICACION DE ESTE TIPO DE BAÑOS EN LA FABRICACION
DE DISCOS.**

CAPITULO II

APLICACION DE ESTE TIPO DE BAÑOS EN LA FABRICACION DE DISCOS.

La fabricación de discos de gramófono ha alcanzado gran importancia en la actualidad. ya que esta industria está extendida en todo el mundo.

El proceso de fabricación de estos discos es el siguiente:

El cantante graba su voz en un disco que reproduce fielmente el sonido, pero que está hecho de un material tan delicado que no puede ser tocado con agujas comunes y corrientes. Este disco que en términos de fabricación se llama "acetato", es enviado al Departamento de Producción de Matrices en donde se sujeta al siguiente procedimiento:

1o.—Se deposita sobre este "acetato" una capa de plata con el fin de hacer conductora su superficie, este recubrimiento es tan pequeño, que no proporciona ninguna distorsión en el sonido que se reproduciría después en el disco ya terminado. Sobre este recubrimiento de Ag se le deposita una capa de Cu de un grueso que varía entre 0.635 y 1.00 mm. Terminado esto se separa el "Acetato" del duplicado Ag y Cu quedando por lo tanto una reproducción negativa del acetato o disco original hecho de Cu con una cara plateada. A esta matriz se le denomina "Matriz Original".

Por la misma delicadeza de la Ag se requiere un depósito que permita que esta matriz original pueda conservarse en perfectas condiciones. Este depósito debe de ser de níquel.

La "Matriz Original negativa" se introduce en una solución de $K_2Cr_2O_7$, que permite hacer pasivo el Ni y que al ser introducida en un baño de sales de Ni pueda hacerse una copia positiva de su superficie, la cual es recubierta a su vez por una capa gruesa de Cu 0.635 a 1.00 mm. La matriz original se separa mecánicamente de su reproducción que viene formando la "matriz molde positiva" que contiene las mismas características que el acetato original. Esta matriz molde positiva, se su-

jeta al mismo proceso que la matriz original negativa antes mencionada y bajo este mismo procedimiento se obtiene la "matriz duplicado negativa".

De la matriz molde positiva pueden obtenerse un sinnúmero de matrices duplicados negativas. Estas matrices duplicados negativas son las que instaladas en prensas hidráulicas dentro de las cuales se introduce un material plástico caliente, forman el disco que se conoce en el mercado.

Estas matrices duplicados pueden producir sin deterioro alguno, de 500 a 5000 discos.

Como se ve por lo anterior, en la fabricación de discos se requiere un sinnúmero de matrices metálicas que reúnan los requisitos de dureza, facilidad de producción, ductilidad, precisión en su manufactura y que permitan darle al material plástico que forma el disco agradable presentación.

Los metales que mejor resultados han dado para producir matrices con estos requisitos son el cobre recubierto con la capa de níquel.

El recubrimiento de níquel es esencial en la manufactura de una matriz.

Durante mucho tiempo, antes de que se desarrollara el baño de níquel tipo Watts, la producción de matrices y por lo tanto la producción de discos se vió obstruída, por no ser posible recubrir matrices de cobre con níquel en corto tiempo.

El baño de cobre al desarrollarse permitía producir matrices de cobre en poco tiempo y exigía que el recubrimiento de níquel fuera también rápido para poder así fabricar discos en cantidad y en el menor tiempo posible después de haber sido grabado el disco original.

Con la aplicación del baño tipo Watts para la producción de discos, ya es posible que en un plazo no mayor de cuatro horas, después de haber grabado un disco, puedan hacerse las matrices necesarias para tener una producción continua en el Departamento de Prensas de 60 a 70 discos por hora.

MÉTODOS DE CONTROL

CAPITULO III

METODOS DE CONTROL

En los baños de níquelado, es necesario tener controladas las concentraciones de sus componentes, por lo tanto las determinaciones cuantitativas que se efectúan son importantes. Para este caso son las siguientes:

Sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico.

Determinación de Ni Total (7)

Para la determinación del níquel total, se necesitan soluciones de pirofosfato de sodio y cianuro de sodio.

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.— 50 g de NH_4Cl , 2 g de KI y 50 g de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ disueltos en un litro de H_2O destilada.

NaCN .

Se disuelven 2.5 g de NaCN y 1.7 g de AgNO_3 en un poco H_2O destilada y se añora a un litro. Para titular esta solución se procede como sigue: pénsese exactamente 4.0 g de Ni metálico puro, agréguese 140 ml. de HNO_3 y 60 ml. de H_2O destilada., hiérvase hasta la aparición de vapores nitrosos, una vez fría afórese a un litro.

Tómense 20 ml. de esta solución y diluyase en 50 ml. de H_2O destilada, añádase 7.5 ml. de la solución de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Añádase NH_4OH concentrado, gota a gota hasta que la solución muestre un color azulado y el olor del NH_4OH sea débil, son necesarias cerca de 3 gotas para una solución de pH alto.

Titúlese con la solución de NaCN hasta que el precipitado formado se disuelva.

Los ml. de NaCN empleados, corresponden a los mgs. de Ni en la muestra.

Níquel Total.

Pipetéese 5 ml. de la muestra en un matraz erlenmeyer de 250 ml. dilúyase con 50 ml. de H_2O destilada, añádase 75 ml. de la solución de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Añádase NH_4OH concentrado, gota a gota, hasta que la solución muestre un color azulado y el olor del NH_4OH sea débil.

Titúlese con una solución de NaCN, hasta que el precipitado que primero aparece, se disuelva. (

Determinación de Cloruro. (13)

Para esta determinación se emplea AgNO_3 O.IN que se prepara en la forma siguiente: se pesan aproximadamente 18 g de AgNO_3 , se disuelven en un poco de H_2O destilada, una vez disuelto se lleva el volumen a 1000 ml.

Para titular esta solución se procede como sigue: se pesa con toda exactitud 1.4613 g de NaCl y se disuelven en un matraz aforado de 250 ml. La solución resultante es exactamente decimormal.

Tómese 5 ml. de la solución de NaCl en un matraz y dilúyase con H_2O destilada, añádase 5 gotas de K_2CrO_4 al 5%.

Titúlese con la solución de AgNO_3 hasta que al agregar una gota la solución cambia de amarillo a rojizo.

Conociendo los ml. de AgNO_3 gastados, se obtiene la normalidad de esta solución empleando la fórmula $N \times V = N' \times V'$.

Cloruro.—Pipetéese 5 ml. de la muestra a un matraz erlenmeyer de 250 ml. agréguese 50 ml. de H_2O destilada y 5 gotas de K_2CrO_4 al 5%.

Titúlese con la solución de AgNO_3 hasta que el precipitado formado tome un color rojizo; Siempre y cuando el pH de la solución no sea muy ácido, pues de otro modo se disolvería el cromato de plata precipitado en el punto de equivalencia.

Determinación de H_3BO_3 . (9)

Para ésta determinación se emplea NaOH O.IN que se prepara en la forma siguiente: se disuelven 4 g de NaOH en H_2O destilada recientemente hervida; se afora a un litro.

Se pesan 0.2 g de ácido axálico Q.P. y se disuelven en 100 ml. de H_2O destilada, agréguese unas gotas de bromocresol violeta.

Titúlese con la solución O.IN de NaOH hasta que el color de la solución pase a morado.

H_3BO_3 .—Pipetéese 2 ml. de la muestra a un matraz erlenmeyer de 250 ml. agréguese suficiente manitol hasta formar una

pasta, después agréguese 1 ml. de indicador bromocresol violeta.

Titúlese con NaOH 0.1N hasta que el color cambia a verde obscuro y luego a morado (el punto final es morado).

Determinación de pH.

Se emplean dos métodos: El colorimétrico y el potenciométrico.

El colorimétrico está basado en el empleo de indicadores. Para la determinación se puede usar el colorímetro W.A. Taylor Co. que consiste en una gradilla con 17 tubos de ensaye estando colocados uno con solución tipo y otro con H₂O destilada. ésta gradilla se desliza sobre una ranura que le sirve de guía, en la parte posterior hay 3 cavidades en las que se colocan 3 tubos de ensaye con la solución problema.

Al tubo del centro se le agrega de 0.1 a 0.2 ml. del indicador adecuado, según sea el pH de la solución problema con indicador en la mismo dirección del tubo que tiene H₂O destilada.

Los indicadores empleados son: azul de bromo fenol para un pH de 3.0 a 4.6 verde de bromo cresol de 3.8 a 5.4; rojo de bromo fenol de 5.2 a 6.8.

Esta determinación no es muy exacta, pues la solución tipo varía en 0.2 unidades de pH y se necesita tener cierta práctica para distinguir las diferentes tonalidades de verde que toman los indicadores en presencia de iones níquelosos.

El método potenciométrico es mucho más rápido y exacto que el colorimétrico, puesto que aprecia hasta las centésimas de pH.

Las determinaciones se hicieron en un potenciómetro marca Cambridge Indicator, que tiene electrodos de vidrio y es de manipulación sencilla.

Impurezas.

La impureza que hay que evitar con mayor frecuencia es la presencia del ión hierro, el cual pasa a hidróxido ferroso por medio de un tratamiento con carbonato de níquel a un pH

de 5.5 Como los componentes de este baño permiten la adición de agentes oxidantes, el ión ferroso pasa a férrico por esta adición, cuya precipitación será completa a un pH de 5.5 o mayor. Las sales de aluminio pueden eliminarse por un tratamiento parecido, siempre y cuando el pH de la solución sea mayor.

A pH de 5.5 o más alto el zinc precipita como hidrato de zinc que puede ser eliminado por filtración. Debe tenerse cuidado que el pH no exceda de 6.5, ya que el hidróxido de níquel también precipita en estas condiciones.

La grasa que constituye otra de las impurezas en el baño, se elimina fácilmente al purificarse con carbón activado, pero para una limpieza continua del baño, se puede eliminar de la superficie junto con el polvo que flota, por medio de papel absorbente, el cual se deja unos instantes sobre la misma y se recoge con cuidado.

La solución debe filtrarse por lo menos dos veces a la semana, pues si la solución está sucia, el depósito resulta "granoso" y la cantidad de perhidrol que debe añadirse para que el níquelado no se pique, varía en parte con la pureza del baño. La filtración puede hacerse por medio de un filtro mecánico pasando la solución a otro tanque y así lavar perfectamente el serpentín, los ánodos, barras y el tanque; después volver a pasar la solución cambiándole los discos filtrantes al aparato citado. Si no se dispone de este filtro se puede pasar la solución a través de un fieltro grueso que da resultados satisfactorios.

Es conveniente purificar la solución cada 30 días aproximadamente. Esta purificación debe hacerse en la forma siguiente:

Se calienta la solución a 60°C y se le agrega el carbonato de níquel (1 g/l) disuelto en agua destilada, agitando continuamente, después se le añade carbón activado (4 g/l) y se continúa la agitación.

Por último se le adiciona perhidrol (0.004 g/l). Se deja reposar durante cuatro horas; se filtra con precaución, se lava

el tanque perfectamente y se vuelve a pasar la solución con el filtro limpio.

PARTE EXPERIMENTAL

CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

A) Aparato.

Para determinar las mejores condiciones de concentración de iones, pH, substancias reguladoras, reactivos protectores etc., para electrólisis de tipo Watts, fué necesario diseñar un tanque electrolítico el cual después de varios intentos y modificaciones se construyó en la siguiente forma:

Un tanque rectangular para la solución fabricando de un material aislante, que en este caso fué de bakelita con una capacidad de 100 litros, y de las siguientes dimensiones:

40 cms. de ancho, 50 cms. de largo, 50 cms. de alto y la pared de 1 cm. de espesor

Para la variación de la temperatura de la solución fué necesario usar un serpentín de plomo (el cual es muy poco atacado por la solución empleada), por el que se hizo pasar vapor o agua fría. La temperatura se controló dejando todo el tiempo un termómetro sumergido en el baño.

Los electrodos van colocados sobre dos barras de cobre de 1.5 cm. de diámetro por 60 cms. de largo, siendo una fija y otra móvil. En la barra fija que es la positiva van colocados los ánodos que en este caso son de níquel electrolítico de 99% de pureza; con sección transversal elíptica de ejes 8 y 4 cms. y una longitud de 40 cms.

La barra negativa se construyó móvil, por que así el depósito obtenido es más uniforme y se evita en parte el picado y sobre ella va colocado el cátodo o prueba (matriz) por medio de un gancho de cobre el que se sostiene a la barra con una abrazadera de presión y en el otro extremo a la matriz por medio de un tornillo de bronce con tuerca de pasta. El gancho se aísla con tubo de goma en la parte que está en contacto con la solución para evitar los depósitos de níquel durante la prueba.

El movimiento de vaivén de la barra que está montada sobre rodillos paralela a la barra positiva y a una distancia de 18 cms. se obtiene de un motor General Electric y un reductor

de velocidad marca Bona, Co., el movimiento se transmite por un sistema de biela cuya carrera es de 10 cms. y hace 31 movimientos completos por minuto.

La corriente eléctrica necesaria para las pruebas se obtuvo de un convertidor de corriente del tipo motor-generator " Motor Generator Corporation" Para controlar la corriente se usó un amperímetro "General Electric Co. Type D-8" con escala de 0 a 30 amperes, un voltmetro Triplet modelo 524 con escala de 0 a 15 volts y un reóstato "Hanson Munning Tank Rheostat" del tipo de resistencias en paralelo para 60 amperes como máximo.

B) Niquelado.

Con el fin de que el depósito de níquel sea uniforme es necesario preparar la matriz que es de cobre, con la primera capa de níquel, de modo que no tenga grasa, polvo y otras impurezas que impedirían se depositara el metal de un modo correcto. La preparación consiste en: a) Lavado y b) Niquelado propiamente dicho.

a) La matriz se lava perfectamente con gasolina y un cepillo de cerda frotándole con cuidado y después se seca con un pedazo de manta; en seguida se le pone la solución diluida de cianuro de sodio con un cepillo y después bien lavada con agua, se sumerge en ácido sulfúrico al 15% para neutralizar la reacción alcalina que puede haber quedado, se vuelve a lavar con agua y se sumerge en una solución de dicromato de potasio, éste tiene como objeto que el níquel no se adhiera a la primera capa de níquel y así poder despegar la segunda capa para obtener el molde.

b) Para niquelar correctamente hay que cerciorarse que el pH, temperatura, concentración de las substancias que componen el baño y los agentes oxidantes estén en las condiciones óptimas de trabajo. Hecho esto, se procede a dar corriente de 2 amperios por decímetro cuadrado y 3 voltios, después se coloca la matriz en el gancho y éste a su vez se sujeta a la barra móvil.

El tiempo requerido que se tomó para estas pruebas fué de 15 minutos principiándose a contar desde el momento en que se sujetó el gancho a la barra; transcurrido este tiempo se saca de la solución y se lava la matriz con agua fría.

RESULTADOS.

CAPITULO V

RESULTADOS.

ANTECEDENTES:

Para determinar las mejores condiciones de operación en un depósito de sales de níquel se estudiaron una serie de variables de las cuales depende el éxito de la electrólisis. Con el fin de precisar estas condiciones se tomó como referencia el aspecto, tenacidad, ternura, opacidad y resistencia del depósito.

Entre los defectos encontrados en un mal niquelado se pueden citar: picado, "granoso", roto, fuertemente adherido, quebradizo, depósito en forma de escamas, lustroso, duro, manchado y con aspecto de quemado.

Con estos defectos se hizo una escala convencional en la cual se clasificó el depósito como:

MALO, REGULAR, BUENO, Y MUY BUENO.

MALO.—Cuando son varios los defectos o uno predominante muy marcado.

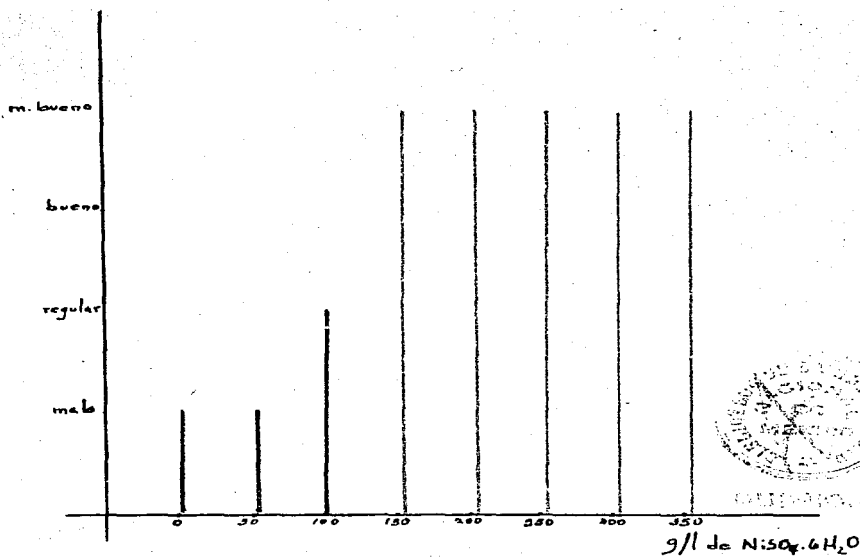
REGULAR.—Cuando el número de defectos es menor o el predominante ha disminuído.

BUENO.—Si uno o dos de los defectos son leves.

MUY BUENO.—Cuando carecen de defectos.

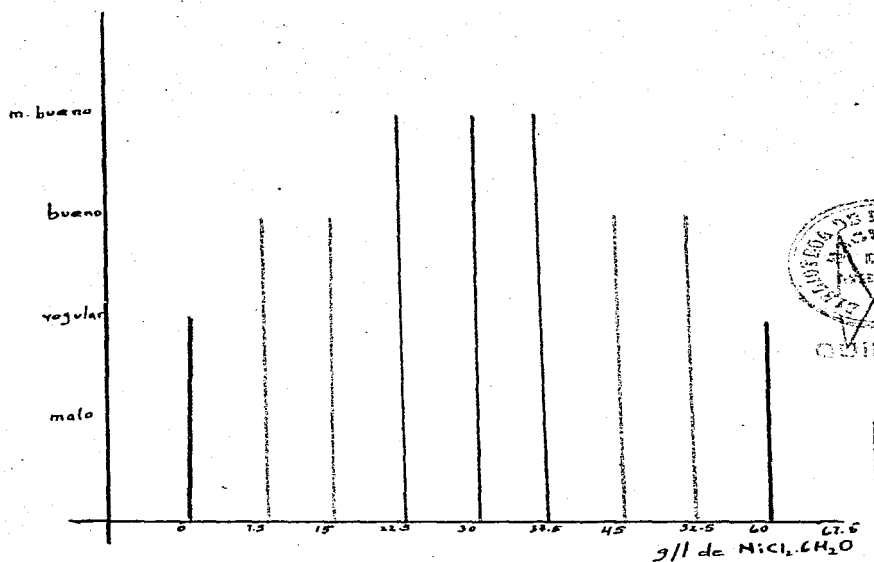
Con objeto de determinar las condiciones óptimas del baño se efectuaron experiencias variando uno sólo de los factores y manteniendo constantes a los demás determinando así las condiciones óptimas de cada variable y por consiguiente la composición y condiciones de trabajo del baño más eficiente.

Variando la concentración del $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y permaneciendo los demás factores constantes, la gráfica siguiente explica los resultados obtenidos en la práctica.



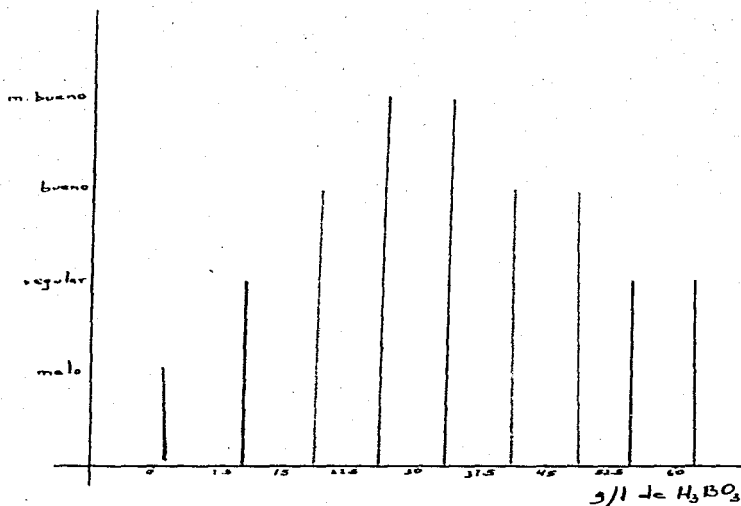
Gráfica I

Variando la concentración del $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y permaneciendo los demás factores constantes, la gráfica siguiente explica los resultados obtenidos en las diferentes pruebas.



Gráfica II

Variando la concentración del H_3BO_3 y permaneciendo constantes los demás factores (excepto el pH), la gráfica siguiente explica los resultados obtenidos en las diferentes pruebas.



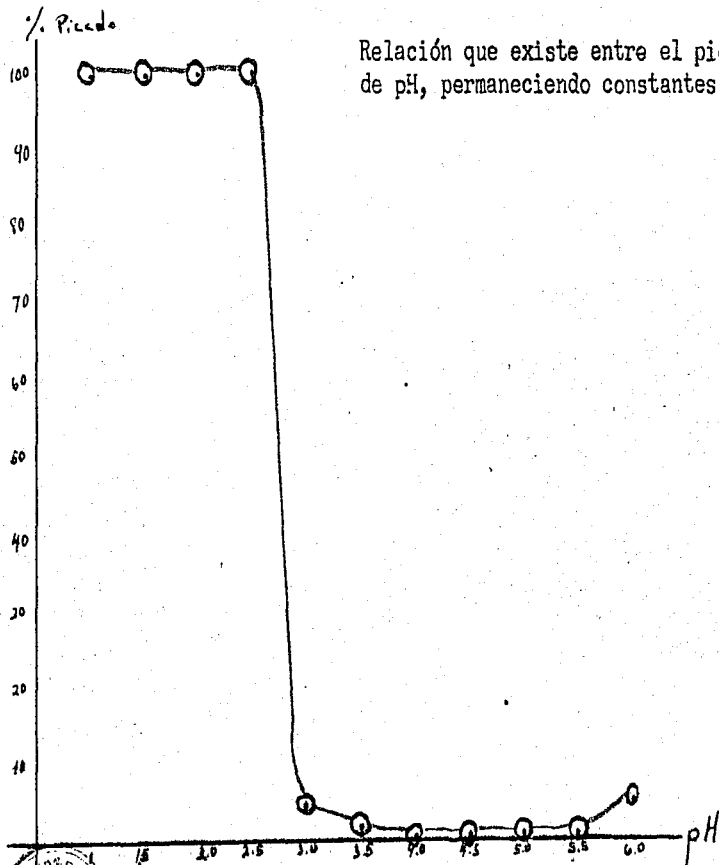
g/l de H_3BO_3

Gráfica III



QUIMICA

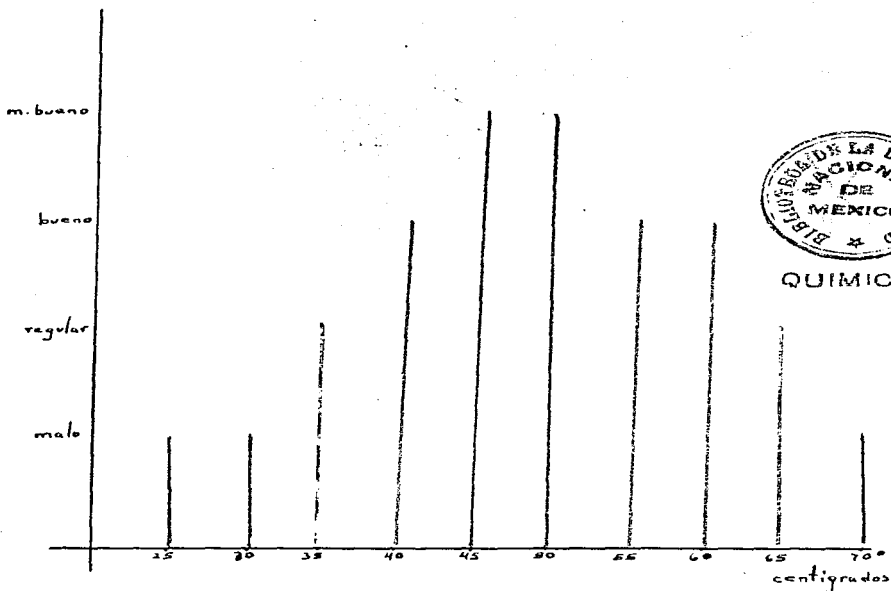
Relación que existe entre el picado y los cambios de pH, permaneciendo constantes los demás factores.



Gráfica IV



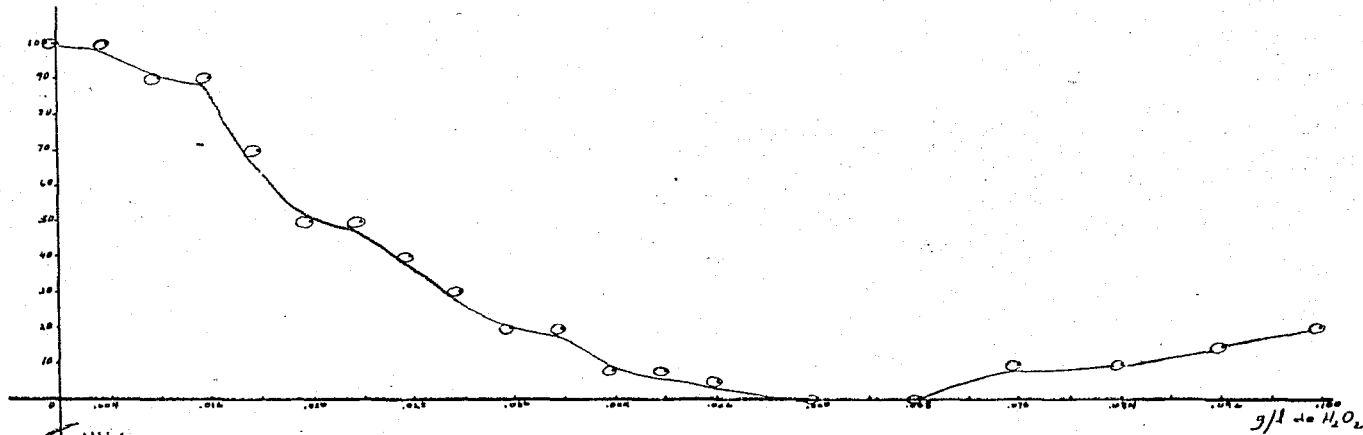
Variando la temperatura y permaneciendo los demás factores constantes, la gráfica siguiente explica los resultados obtenidos en las diferentes pruebas.



QUIMICA

Gráfica. V

Gráfica relacionando el picado con la cantidad de H_2O_2 añadida, y permaneciendo constantes los demás factores.



QUIMICA



Gráfica II

DISCUSSION

CAPITULO VI

DISCUSION

A).—Efectos del sulfato de Níquel.

Para estudiar el efecto del sulfato de níquel se hicieron varias pruebas variando la concentración de 0 a 350 g/l. encontrándose lo siguiente:

Con 0 a 50 g/l el depósito se obtenía con aspecto de "quemado" en puntos que dañan el original (Matriz) y un escaso depósito en forma de hilos negros.

Con 100 g/l el depósito se obtenía manchado y la capa de 0.037 mm. de espesor debido a que teniendo el mismo voltaje la densidad de corriente disminuyó de 2 amp/dm², que era lo normal, a 1.5 amp/dm².

De 150 a 350 g/l el depósito se obtenía uniforme, terso, con la opacidad característica y el grueso de la capa de 0.0635 mm.; acentuándose estas propiedades cuando la solución era de 250 g/l. en adelante.

B).—Efectos del Cloruro de Níquel.

En las pruebas que se efectuaron con solución niqueladora sin cloruro de níquel, la capa que se obtuvo fué sumamente delgada (0.025 mm. de grueso), debido a que teniendo el mismo voltaje la densidad de corriente disminuyó de amp/dm² a 0.6 amperes por decímetro cuadrado (amp/dm²) que era lo normal.

Con una concentración de 7.5 a 15 g/l., la capa obtenida fué de 0.038 mm. siendo la corriente en este caso de 1.5 amp/dm².

Aumentando la concentración del cloruro de níquel hasta valores que varían de 22.5 a 37.5 la capa obtenida por el depósito de níquel fué de un grueso de 0.0635 mm. y una densidad de corriente de 2 amp/dm². Siendo estos valores los óptimos.

Al seguir aumentando la concentración, la densidad de corriente permanece constante pero el depósito es defectuoso, manchado y un poc picado. Siendo este defecto mayor a medida que aumenta el cloruro de Níquel.

A una concentración de 67.5 g/l la capa se obtuvo con aspecto de "quemado".

C).—Efecto del Acido Bórico.

El ácido bórico tiene un papel muy importante en el baño de niquelado de tipo Watts. Se hicieron varias pruebas para demostrar su efecto variando la concentración de esta sustancia y permaneciendo constantes los demás factores excepto el pH, que varía muy poco al aumentar o disminuir la concentración.

Cuando la solución niqueladora está exenta de ácido bórico, la capa de níquel obtenido da un aspecto de "quemado", en lugar de ser un depósito de color blanco argentino; además el depósito es poco y en forma de escamas.

Al hacer la 1a. adición de 7.5 g/l. la capa de níquel que se obtuvo fué quebradiza, dura y lustrosa. El pH varió de 5.5 que tenía la solución a 4.9.

A una concentración de 15 g/l el depósito que se obtuvo fué menos picado, lustroso y quebradizo.

Con cantidades que varían de 22.5 a 30 g/l. y ajustado el pH a 5.5 los depósitos resultaron: tersos, opacos, resistentes y del grueso debido (0.0635 mm.).

Para mayores concentraciones tales como 37.5 g/l empieza a observarse el depósito picado y con manchas pequeñas.

Además el pH varió 0.5 en menos.

Al aumentar la concentración a 52.5 y más el pH bajó a 4.7 siendo el depósito picado, las manchas más grandes y éstas de aspecto "quemado".

Acentuándose estos defectos a medida que la concentración es mayor

D).—Efectos del pH.

Otro de los factores importantes en el niquelado es el pH, el cual requiere un control diario.

El pH de cada una de las sustancias en solución que componen el baño de niquelado tipo Watts es el siguiente:

Sulfato de níquel 150 g/l:5.1. cloruro de níquel 30 g/l: 6.0
y ácido bórico 22.5 g/l:4.5.

Mezclando el ácido bórico con el cloruro de níquel el pH que se obtiene es de 4.65 y al adicionar el sulfato de níquel el pH varía a 4.4. Este se ajusta con ácido sulfúrico o hidróxido de amonio al 50%.

Ya que la variación de pH al añadir estos reactivos es paulatina y uniforme por la acción amortiguadora de los otros constituyentes de la solución.

En las pruebas que se efectuaron con un pH de 6.0, el depósito de níquel se obtuvo picado.

Entre los límites de pH siguiente se obtuvo depósitos de níquel generalmente buenos y sólo en algunos casos muy poca picados.

Cuando el pH era de 5.5,5.0,4.5,4.0 y 3.5.

Con un pH de 3.0 se obtuvo picada; de 2.5 picada 100%, rota y un poco adherida a la matriz; de 2.0 picada 100% y adherida; de 1.0 con picaduras grandes y éstas con aspecto de "quemada" y además completamente adherida a la matriz.

Por lo tanto el valor óptimo de pH es de 4.0 a 5.5.

E).—Efec de la Temperatura.

La influencia de la temperatura en el baño de níquelado tipo Watts es muy marcada, del control de ella depende que los resultados sean satisfactorios.

Para estudiar su efecto se hicieron pruebas variando la temperatura de 25 a 70°C encontrándose que:

A 25 y 30°C la capa de níquel se obtenía rota, áspera y delgada .038 mm. de grueso (1.5 amp/dm²) con el voltaje normal.

A 35°C menos picada, rota, áspera y del mismo grueso.

A 40°C muy poco picada y de .0635 mm. de grueso.

De 45 a 50°C la capa se obtenía tersa, sin picar, resistente y entera con el grueso óptimo (.0635 mm.).

De 55 a 60°C comenzaba a aparecer picada.

A 65°C lo picado era más grande y abundante.

A 70°C la capa era gruesa y se necesitaba menor voltaje para obtener 2 amp/dm². El picado llegaba a ser tan grande que únicamente se níquelaba el surco de la matriz.

F).—Efecto de las Substancias Oxidantes.

Para observar el efecto de las substancias oxidantes, se hicieron pruebas con H_2O_2 (que fué el oxidante estudiado en este caso) y sin él.

Cuando la solución no contenía H_2O_2 , se puso el objeto por niquelar sin movimiento y se observó que la capa de níquel se obtenía picada siendo este defecto menudo y abundante, y si el cátodo estaba en movimiento la película de níquel se obtenía con el "piquete" más grande, pero en menor número. Después de haber encontrado ésto se agregaron periódicamente cantidades iguales de H_2O_2 al 36.8% dando como resultado que cuando el baño contenía de 0.060 a 0.068 g/l de H_2O_2 el depósito se obtenía sin picar.

Esta adición varía de acuerdo con la pureza del baño, pero si la solución se filtra y purifica con regularidad como ya se ha indicado, los valores obtenidos en este estudio pueden utilizarse para obtener una capa de níquel satisfactoria.

CONCLUSIONES.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la práctica y anotados en las gráficas números I, II, III, IV, V, y VI las concentraciones y condiciones óptimas de trabajo, para un baño de niquelado tipo Watts, son las siguientes:

Sulfato de níquel	de 150 a 350 g/l.
Cloruro de níquel	de 22.5 a 37.5 g/l.
Acido Bórico	de 22.5 a 30 g/l.
pH	de 3.5 a 5.5
Temperatura	de 45 a 50°C
Peróxido de Hidrógeno	de 0.06 a 0.068 g/l.

Basada en lo anterior propongo la siguiente fórmula para un baño de niquelado tipo Watts:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	250 g/l.
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30 g/l.
H_3BO_3	26.25 g/l.
pH	4 a 5.5
Temperatura	47.5° C
H_2O_2	0.064 g/l.

Este baño que ya ha sido experimentado en la práctica reúne los valores óptimos en cuanto a concentraciones de reactivos y a condiciones de trabajo.

BIBLIOGRAFIA

CAPITULO VIII

BIBLIOGRAFIA

- (1) Adams I.
Trans. Electrochem. Soc **9**, 211 (1906)
- (2) Botcher J.—W. Pfanhauser
Tratado de Galvanotecnia
Gustavo Gili
Pág. 327, (1926)
- (3) Dorrance R.L. y Gardiner W.C.—Polarization and resistivity
in nickel plating solutions.
Trans. Electrochem. Soc. **59** (preprint) 4 pp. (1931)
- (4) Dupont J. y Lemins J.—Nickel plating on cast iron.
Ing. Chem. **123** 73-104, 120-41 (1939)
- (5) Hoffman R.A.—U.S. 2, 427,280
9 de septiembre (1947)
- (6) Phillips W.M.—Further developments in low pH nickel deposition. *T. Electrochem Soc 57 4pp (1921)*
- (7) Plating and Finishing.
Guidebook Metal Industry:
- (8) Roulitz J.—W. Pfanhauser
Tratado de Galvanotecnia
Gustavo Gili
Pág. 327 (1926)
- (9) Standard Radio Corporation of America
(1948)
- (10) The Electrochemical Society.—Special volume Modern Electroplating
The Electrochemical Society Inc.
Pág. 236 (1942)
- (11) Thompson.—M.R. The nickel plating of zinc-base die cast
Trans. Am. Electrochem. Soc. **47** preprint (1925)
- (12) Todd E.N. y King W.R.—Electroplating with nickel U.S.
1352328
7 de septiembre (1920)

- (13) Tredwel F.P.—Hall W.T. Analytical Chemistry
II, 652 (1945)
- (14) Watts O.P.—Electrodeposition of Cobalt and Nickel,
Trans. Electrochem Soc. **23**, (1913)
- (15) Weisberg L.—Rapid methods for heavy nickel plating.
Monthly Rev. Am. Electroplaters'
Soc. **26**, 929-36 (1939)
- (16) Wesley W.A. y Carey J.W.—Electrodeposition of nickel
chloride solutions.
from nickel
Products Finishing **4** No. 6,18-34 (1940)
- (17) Weston E.—U.S. Pat 211, 071
17 de diciembre (1879)
- (18) Wittum M. y Raub E.—The influence of organic compounds
on electrodeposits of nickel
Z. Elektrochem **46** 71-82 (1940)

BIBLIOTECA CENTRAL
U. N. A. M.