

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96197333.1

[45] 授权公告日 2002 年 10 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1092600C

[22] 申请日 1996.8.2 [21] 申请号 96197333.1

[30] 优先权

[32] 1995.9.29 [33] FR [31] 95/11445

[86] 国际申请 PCT/FR96/01233 1996.8.2

[87] 国际公布 WO97/12836 法 1997.4.10

[85] 进入国家阶段日期 1998.3.30

[73] 专利权人 策卡有限公司

地址 法国上塞纳省

[72] 发明人 G·让纳雷 P·布鲁纳 D·朱西特

[56] 参考文献

US3888971 1975.6.10 _

US4532737 1985.11.1 _

审查员 周 荃

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵 红 钟守期

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 0 页

[54] 发明名称 次磷酸镍的制备方法

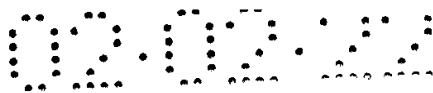
[57] 摘要

次磷酸镍是用羧酸型树脂通过硫酸镍和次磷酸之间的离子交换制备的。这样得到呈水溶液或结晶盐的产品盐是特别适用于制备化学镀镍溶液的。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

- 1.次磷酸镍的制备方法，其特征在于用离子交换柱，通过可溶于水的镍盐和次磷酸之间的离子交换进行制备。
- 5 2.根据权利要求1所述的方法，其特征在于离子交换树脂是钠型羧酸型树脂。
- 3.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于镍盐是硫酸镍。



说明书

次磷酸镍的制备方法

发明的技术领域

本发明是次磷酸镍制备方法的发明。

5 现有技术

次磷酸镍是至少自1828年(Rose, Ann. Physik, [12-87-1828]以来已被证实的一种无机盐。它从其含水溶液中以六水合物形式 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 结晶出来。它在化学文摘的Registry文件中已登录, 登录号为RN 13477-97-9。它的组成基本成分, 一方面次磷酸阴离子, 另一方面镍阳离子, 是人们熟知的化学镀镍方法的活性物种, 该方法利用下述的自催化氧化/还原反应:



而其溶液是由次磷酸钠和可溶性镍盐, 通常是硫酸盐制备的。可能会想到为这一目的使用次磷酸镍是有利的, 明显的优点是不用无用地加入有钠离子和硫酸根的溶液, 即这些离子因硫酸钠结晶而成为事故之源。

15 由Paul Pascal所著的 *Nouveau Traité de Chimie Minérale*[*New Treatise On Inorganic Chemistry*]引用了两种制备次磷酸镍的方法, 一种方法是硫酸镍与次磷酸钡的复分解, 另一种方法是将氢氧化镍溶解在次磷酸中。为了将这种复分解方法转化为工业规模, 提出使用次磷酸钙作为次磷酸盐的实际来源; 由此得到了不适用于化学镀镍的次磷酸镍, 因为它含有非常大量的由次磷酸钙本身带来的主要杂质——镁, 和由于生成的硫酸钙具有不可忽略不计的溶解度而不能从反应介质中除去的钙。另一方面, 正是这种原料提供了溶解方法中的镍, 冶金氢氧化镍或碱式碳酸镍由于提供重金属或镁而成为污染物的来源。由于缺乏一种经济上可接受的生产方法, 化学镀镍中使用次磷酸镍还受到很大的限制。

发明内容

30 本发明的方法克服了这些缺点。本方法在于将一种可溶性镍盐水溶液中的镍吸留在一种离子交换树脂上, 再用一种次磷酸水溶液将其洗脱。因此可能得到经分析为30-35克/升镍的次磷酸溶液, 这种次磷酸溶液能够直接用于制备或再生化学镀镍溶液, 或由其溶液结晶出六水合次磷酸镍。具体地说, 次磷酸镍的制备方法, 其特征在于用离子交换柱, 通过可溶于水的镍盐和次磷酸之间的离子交换进行制备。

用于本发明的树脂是一种钠型羧酸型树脂(弱酸)。该类树脂是用浓的强酸溶液可再生的。因此可能从中得到浓的含交换离子的再生溶液。再生后,该树脂呈不利于吸附镍离子的酸的形式:由于用一种强碱处理,在这种情况下是氢氧化钠,又使其树脂呈羧酸盐的形式,优选的是羧酸钠的形式。这是一个高度放热的反应(大约80千卡/摩尔)。该树脂的化学性质并不很重要,但它的组成必须是这样的,它令人满意地经受住在操作中由柱内一种接一种各种反应物浓度差而产生的渗透冲击,由于酸性树脂中和放热而产生的热冲击,和在非常浓的溶液中树脂漂浮而造成的物理作用。

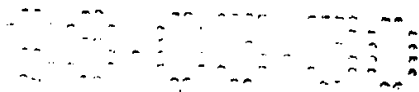
所有的可溶于水的镍盐都适用于本发明。硫酸镍是优选的,因为通过使该阳离子沉淀的盐例如钙盐,很容易从流出液中除去硫酸根。为了不使树脂因为过量的 H^+ 离子而使容量受到损失,镍盐溶液的pH必须尽可能地接近6。因此要避免添加酸,有时为了防止氢氧化镍沉淀和加速该盐的溶解而这样做。

本发明的次磷酸盐离子源是次磷酸。次磷酸钠在萃取固定的镍离子,至少流出液中镍离子达到可接受的浓度水平方面并不有效。

操作温度部分地由溶液浓度(镍盐、次磷酸、氢氧化钠)和它们加入柱的速度决定:有必要防止树脂受到由于过高浓度和流量的作用而使温度升得过高所带来的有害影响。而且,如果流量过高,离子交换会变得不完全。本技术领域的技术人员能够在他能达到的条件下实现正确的平衡。应努力不超过 $80^{\circ}C$ 或降到 $25^{\circ}C$ 以下,并且为了防止次磷酸盐在柱内沉淀,在任何情况下都要在用次磷酸洗脱镍的阶段中避免过低的温度。

本方法在镍方面是定量的。它提供了浓度为1-35克/升镍的次磷酸镍水溶液。这些溶液可以直接被镀镍工人用于制备他们的化学镍溶液。为了防止冷却时高浓度溶液(大于30克/升 $NiSO_4$)结晶,加入配位剂是可能的。还可能为了从这些溶液中除去六水合次磷酸镍而使其结晶,例如为了防止氧化,通过在真空下适当温度($<50^{\circ}C$)时蒸发,然后通过控制冷却而结晶。

由本发明方法得到的次磷酸镍具有镀镍的明显的优点,其优点是非常显著地限制了由次磷酸盐和镍离子的反应物带入溶液中的杂质。这可以通过研究传统反应物(一方面是次磷酸钠和硫酸镍,另一方面本发明的次磷酸镍)的对比含量而得到证实:



杂质	次磷酸钠	硫酸镍	次磷酸镍
Ca	20-40 ppm		11.5 ppm
Fe	<3 ppm	40 ppm	<1 ppm
Pb	<1 ppm	1 ppm	<1 ppm

实施例

反应物

5 0.856摩尔/升硫酸镍溶液: 225克(0.856摩尔)NiSO₄·6H₂O溶解在1升去离子水中。

2.5摩尔/升次磷酸溶液: 用14升去离子水稀释6升50% H₃PO₂[d=1.21], 即9.2摩尔。

30% 氢氧化钠标准溶液。

10 大孔 Amberlite IRC 76 离子交换树脂。

操作方式

15 将1升树脂与770毫升0.856摩尔/升硫酸镍溶液, 即38.7克Ni²⁺一起装入至少1125的柱中。用去离子水(大约1.5升)进行漂洗, 直到漂洗水中不再有硫酸盐。用770毫升2.5摩尔/升次磷酸置换镍(在操作中, 1升树脂缩小到770毫升), 然后用软化水进行漂洗。回收1060毫升含有38.7克Ni²⁺的洗脱液和漂洗水, 呈含有0.622摩尔/升Ni²⁺和1.866摩尔/升H₂PO₂⁻ (次磷酸盐/镍摩尔比过量1.5)的溶液的形式。

通过装入230毫升30% 氢氧化钠然后用去离子水漂洗直至中性pH的方法使树脂再生。

20 这样得到准备用于接收新加入硫酸镍的树脂。