

316567

17



PATENTE DE INVENCION

=====

0240/65 Sp.

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la obtención de revestimientos metálicos de soluciones amoniacaes acuosas."

Solicitante: FIRMA METACHEM AG., entidad suiza, residente en: Chamer Fussweg 27, Zug, SUIZA.

=====

La presente invención se refiere a procedimiento para la obtención de revestimientos metálicos de soluciones amoniacaes acuosas.

5. Ya es generalmente conocido el producir por vía galvánica capas de metal sobre otros metales, tal como por



316567



ejemplo el precipitar galvánicamente cinc sobre hierro.

- También es conocido que, sin el empleo de corriente, los metales de más difícil oxidación según el orden de tensiones electroquímicas, se precipitan de sus soluciones de sal sobre los metales de más fácil oxidación. Asimismo es conocido el fomentar éste proceso con ayuda de medios de reducción, lográndose por ejemplo precipitar capas de níquel de soluciones de sal de níquel sobre superficies de aluminio ó de acero en presencia de hipofosfitos, sin que se disuelvan cantidades apreciables de la superficie del metal a recubrir. Las soluciones de las sales de los metales aquí empleados son ácidas ó alcalinas.
- 5.
- 10.

- También se ha propuesto en éste procedimiento sin corriente, a efectuar con medios de efecto reductor, precipitar contrario a las fuerzas que actúan según el orden de tensiones electroquímicas de los metales, sobre los metales de más difícil oxidación aquellos de oxidación más fácil desde sus soluciones de sal de reacción neutra, por ejemplo, capas de cinc desde soluciones de sales de cinc sobre hierro.
- 15.
- 20.

Es natural que para la realización de ésta clase de procedimiento se ha de trabajar muy cuidadosamente para lograr el efecto deseado.

- Por ejemplo se deben emplear en tales procedimientos sin corriente, cantidades considerables de medios de reducción, especialmente cuando se han de emplear baños de cinc libres de cianuro, de manera que éstos procedimientos sin corriente, aparte de precisar considerablemente más tiempo, resultan muy costosos. Si bien los baños de cinc galvanizados para el galvanizado de superficies de hierro
- 25.
- 30.

316567¹⁷



- sin ninguna clase de aditivos muestran el efecto deseado con mucha más rapidez a como es posible con el procedimiento sin corriente, pero con medios de reducción, el consumo de energía es sin embargo bastante elevado; generalmente se
5. trabaja en baños de cinc galvánicos con una tensión de 10-15 V y se logran en el plazo de 45 minutos revestimientos de cinc de unos 10 μ cuando se trabaja en tambores ó campanas. En baños tranquilos se trabaja con tensiones entre 2 y 10 V y se logran así velocidades de precipitación que se encuentran entre 0,5 y 1 μ /min.
- 10.

- Se han dado a conocer procedimientos galvánicos de los cuales uno se refiere al empleo de un electrolito amoniacal y en el cual se propone un anodo de magnetita para ser empleado en el electrolito amoniacal para evitar la descomposición del amoniaco, ya que los peritos eran de la opinión de que el electrolito amoniacal, por una parte tenía muchas ventajas, pero sin embargo una descomposición del amoniaco conduciría a perturbaciones y pérdidas. Estos baños tienen la desventaja de que el metal que se precipita sobre el anodo se pierde totalmente del líquido ya que éste no se disuelve del anodo. Este modo de trabajo tampoco se ha impuesto en la práctica ya que la vigilancia de los baños es demasiado difícil y costosa para el servicio práctico. Además en los anodos de magnetita se presentan, debido a la reducida conductibilidad, elevadas pérdidas de tensión que repercuten adicionalmente en la economía del procedimiento. por ésta razón quedan más que compensadas las demás ventajas de una solución amoniacal y la economía de uno de éstos procedimientos es considerablemente inferior a la de los baños ácidos ó cianúricos en los cuales el material precipita
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

- 4 -
316567



do siempre se disuelve del anodo y el anodo posee una conductibilidad relativamente elevada.

- También se intentó, según otro procedimiento, el producir precipitaciones galvánicas mediante una tensión muy reducida. Tampoco éstos procedimientos se han podido acreditar hasta la fecha en la práctica ya que a tensiones hasta 1 V la velocidad de precipitación era tan reducida que no se logró hasta ahora un trabajo económico. Esto se desprende especialmente también de la comprobación en éste procedimiento según la cual, al conducirse una corriente eléctrica no superior a 1 V a través de un electrolito, no se logra una intensidad de corriente superior a 1 A/dm^2 . Esto correspondería también con un 100 % de aprovechamiento de la corriente en un baño de cinc, a una precipitación de solo 1,22 g de cinc por hora y dm^2 de superficie, ó bien a una velocidad de precipitación de solo $0,285 \mu/\text{min}$.

- Como según el procedimiento conocido se agregan sin embargo una cantidad considerable de hidratos de carbono, tales como goma arábiga, azúcar ó similares, se ha de contar, en el mejor de los casos, con un aprovechamiento de la corriente del 50 al 60 %, de manera que según ésto no se puede lograr un modo de trabajo económico.

En la práctica se han acreditado como es sabido dos clases de baños galvánicos.

- En primer lugar los baños que trabajan fuertemente ácidos y en la mayoría de los casos contienen sales metálicas en conexión con ácidos como disolventes, así como aditivos que tienen por cometido influenciar la conductibilidad y la fuerza de dispersión de los baños galvánicos. Para éstos baños se conocen también aditivos que actúan sobre la



316567

estructura de la precipitación, tal como gelatina en conexión con otras sales de metal ó aditivos de brillo orgánicos.

5. En segundo lugar se conocen baños fuertemente alcalinos que, por regla general, además de una base inorgánica, tal como por ejemplo NaOH, contienen cantidades considerables de cianuro potásico y/o cianuro sódico y/o otros cianuros de metal.

10. En los baños ácidos se trabaja generalmente con muy buenos rendimientos de corriente, es decir casi un 100 %, pero tienen sin embargo la desventaja de que suministran una fuerza de dispersión muy mala y, debido a la elevada recepción de hidrógeno, también en parte precipitaciones muy fáciles.

15. Los baños cianúricos exigen en la mayoría de los casos tensiones muy elevadas (3 - 12 V) para lograr intensidades de corriente de 2-6 A/dm², reduciéndose el rendimiento de corriente según aumenta la tensión.

20. Además es también conocido que en varias ocasiones se intentó sustituir en los baños alcalinos los cianuros por otros formadores de complejos; se propuso emplear como formador de complejos alcalino por ejemplo una poliamina alquilénica. Mediante grandes cantidades de tales aditivos orgánicos - por ejemplo 180 g de diamina etilénica por litro de electrolito - se empeora la conductibilidad del baño de tal manera, que se precisan tensiones elevadas lográndose con ello solo reducidas intensidades de corriente (1,1 hasta 2,2 A/dm²). Por ésta razón tales baños no se han podido imponer hasta la fecha, ya que tampoco aquí es posible

25. un modo de trabajo económico.

30.

316567



El objeto de la presente invención es un procedimiento en el cual, para la precipitación de metales de más fácil oxidación según el orden de tensiones sobre los de más difícil oxidación, en principio se trabaja casi sin corriente y además se evitan las desventajas de los procedimientos hasta ahora conocidos.

Se ha descubierto que mediante la combinación del proceso electroquímico, especialmente para ésta clase invertida de la precipitación, mediante el empleo de un medio de reducción con ayuda de reducida tensión del baño se pueden lograr considerables ventajas económicas de índole que no eran de esperar. Aquí se ha descubierto sorprendentemente que la conocida descomposición del amoníaco, considerada como indeseable, puede resultar especialmente ventajosa si en el baño los procesos químicos se gobiernan de manera que el medio de reducción se forma en forma secundaria por oxidación como producto de descomposición, que entonces reduce la sal metálica, con lo que se libera una cantidad de energía muy considerable que aquí sirve para la separación del metal, de manera que la tensión exterior de la célula de electrolisis se reduce en aquella energía que por la oxidación química del medio de reducción se aprovecha en el baño.

La invención consiste en un procedimiento para la obtención de revestimientos de metal sobre metales de oxidación más difícil según el orden de tensiones electroquímicas, desde soluciones acuosas, bajo empleo de los objetos de metal a revestir como cátodos, caracterizado, porque las soluciones acuosas contienen una ó varias sales del metal de más fácil oxidación a emplear para el revestimiento, una



base organica y/o inorgánica y un acido, especialmente orgánico para la formación de un tampón y un medio de reducción, manteniéndose un valor pH entre 5 y 8, especialmente 7, y en el cual como ánodo sirve el metal de más fácil oxidación y/o un metal insoluble, y la tensión corresponde por lo menos a la diferencia de potencial de los metales revestido y revestido, pero por debajo de la tensión de descomposición del agua, 1,23 V, convenientemente por debajo de 1V.

5. Otra característica de la invención consiste en que como base se emplee hidrato de diamina etilénica y/o hidróxido amónico y como ácido el ácido acético y/o ácido fórmico.

10. También consiste otra característica de la invención en que como medio de reducción se emplean compuestos orgánicos y/o inorgánicos, tales como hidrato de hidracina, formaldehido, hipofosfito sódico ó sus mezclas.

15. También se considera objeto de la invención el que los medios de reducción se formen en el mismo baño, tal como hidracina por oxidación de hidróxido amónico.

20. Otra característica de la invención consiste en que las bases y ácidos a agregar se emplean en cantidades equivalentes.

25. Una ulterior característica de la invención consiste en que se trabaja a una temperatura del baño de 50 - 90°C, preferentemente 60 - 70°C.

Otra característica más de la invención consiste en que la cantidad de las bases a agregar en relación con la cantidad del ácido se aumenta hasta un valor pH de la solución del baño de más de 8, especialmente de 8 - 12.

30. A la solución de baño según la presente invención

316567



se le pueden agregar compuestos de alta molecularidad de efecto catalítico, tales como gelatina y/o fécula, caseína, osteocola o materiales similares.

5. Para aumentar la velocidad de precipitación de los baños según la presente invención se puede, según una ulterior característica de la invención, sobrepasar también la tensión del baño los 1,23 V y esto en aproximadamente el doble, pero convenientemente será hasta de 2 V.

10. Si el procedimiento de la presente invención se emplea para la precipitación de metales de difícil oxidación según el orden de tensiones electroquímicas, sobre metales de oxidación más fácil, entonces se debe, según otra característica de la invención, trabajar con una tensión del baño que corresponda solo a la formación oxidante del medio de reducción y se encuentre preferentemente entre 0,3 y 0,9 V.

20. Finalmente consiste una característica de la invención en que el procedimiento según la presente invención se puede emplear para la precipitación de metales de oxidación más fácil ó más difícil también sobre materiales no metálicos, pero anteriormente inversamente metalizados, tales como cristal, cerámica, materiales sintéticos ó similares.

25. Ulteriores características, ventajas y posibilidades de aplicación de la invención se desprenden de los ejemplos de ejecución a continuación y de la descripción correspondiente:

Ejemplo 1

30. Según la invención tiene un baño, por ejemplo para la obtención de revestimientos de cinc sobre hierro, la siguiente composición por 1 litro de electrolito:

316567 17 AGO. 1968

- 20 g de óxido de cinc
- 30 cm³ de hidrato de diamina etilénica.
- 100 cm³ de ácido acético
- 20 cm³ de hidrato de hidracina
- 5 g de un humectador orgánico y
- 870 cm³ de agua



- Por lo general el procedimiento según la presente invención se efectúa de la manera siguiente: Los compuestos de cinc, tales como el óxido de cinc y/o las sales de cinc, tales como sulfato de cinc, se suspenden y/o se disuelven en agua. A esta suspensión o solución se agrega una base inorgánica y/o orgánica, por ejemplo, hidróxido amónico y/o hidrato de diamina etilénica $\left[\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \times \text{H}_2\text{O} \right]$ y el valor pH se ajusta mediante un ácido, preferentemente orgánico, tal como ácido acético, entre 5 y 8, especialmente a 7. De estas bases y ácidos agregados al baño se forman las correspondientes sales que actúan de tampón. Como medio de reducción se agrega por ejemplo, el hidrato de hidracina.
16. La composición cuantitativa de estos baños se puede variar sin más según haya de ser mayor o menor la velocidad de precipitación del cinc o la estructura que haya de tener la capa de cinc aplicada. A los baños se les puede agregar también en forma conocida formadores de brillo.
20. Durante la inmersión de los objetos a revestir con una capa de cinc se ajustan los baños a temperaturas constantes entre 50 y 90°C, preferentemente 60 - 70°C.
25. Sumergiendo una chapa de hierro de 108 cm² de superficie en un baño, de cinc de la composición antes des
- 30.



crita, durante 5 minutos a 0,35 V se precipitaron 61,5 mg de cinc, lo que corresponde a un espesor de capa de 0,8 μ . Esto mismo se repitió a 0,5 V durante un periodo de 5 minutos apreciándose un aumento de 90,6 mg correspondiente a un grosor de capa de 1,2 μ . Seguidamente se aumentó la tensión a 1 V y se sumergió 5 minutos a 1,3 A, precipitándose 242,4 mg correspondientes a 3,14 μ de grosor de capa.

10. El ensayo así efectuado ha demostrado que el cinc ya se precipita a una tensión de 0,35 V. Como sin embargo esta tensión se encuentra muy por debajo de la tensión de descomposición del electrolito se deduce que el cinc se precipitó de la solución por la reducción química sobre el hierro.

15. A una tensión de 0,3 V, por el contrario, no se presentó ninguna precipitación, por lo que se deduce que por lo menos se ha de emplear una diferencia de potencial de 0,323 V para lograr una precipitación de cinc sobre la chapa de hierro.

20. El ensayo efectuado en último lugar durante 5 minutos con una precipitación de 242,4 mg de cinc permite apreciar claramente que, en efecto, una cantidad considerable del cinc no fué precipitada por la energía eléctrica sino por los medios de reducción que se encuentran en el baño, pues el equivalente electroquímico del cinc asciende a aproximadamente 1,22 mg/A, de manera que con un aprovechamiento al 100 % de la corriente en 5 minutos con 1,3 A, solo se pueden precipitar 132 mg de cinc.

25. El revestimiento de cinc obtenido era igualado en color y estructura. Era ductil y apto para el estira-

30.



do en frío sin formación de grietas.

En lugar de la precipitación, indicada como ejemplo, de cinc sobre hierro se pueden precipitar según el procedimiento de la presente invención también otros metales sobre metales correspondientes más resistentes a la oxidación, tal como por ejemplo, Zn sobre Pb, Al sobre Pb, Ni sobre Pb, Al sobre Fe, Al sobre Cu, Zn sobre Cu, Cd sobre Cu, Sn sobre Cu, ó Ni sobre Cu.

El procedimiento realizado según la presente invención tiene, con relación a los procedimientos hasta ahora conocidos, la ventaja esencial de que por una parte por ejemplo, la precipitación del cinc se realiza con más rapidez y por otra, trabaja con un consumo considerablemente más reducido en energía eléctrica y en productos químicos. Además se pueden emplear los productos químicos usuales en el mercado (técnicamente puros). Asimismo tienen los baños a emplear según la presente invención la ventaja esencial de ser libres de compuestos cianúricos y también que trabajan en zona neutra, con lo que se pueden reducir considerablemente los gastos para la destoxicación de las aguas residuales.

EJEMPLO 2 -

Si el medio de reducción se ha de formar en el baño, entonces en una composición parecida a la del ejemplo 1, se ha de agregar, en lugar del medio de reducción primario agregado, por ejemplo, hidracina, en mayor cantidad el material de partida formador para que el medio de reducción, bajo mantenimiento del valor pH necesario, por ejemplo, la hidracina, se puede formar por la oxidación de NH_4OH .

El baño tiene por lo tanto por ejemplo, la siguiente

te composición por 1 litro de electrolito:

46 g/l de óxido de cinc

300 ml de hidróxido amónico

150 ml de ácido fórmico

5. 20 g/l de gelatina

300 ml de agua



Para la obtención del baño se suspende por ejemplo ZnO con algo de agua. Agitando se agrega entonces el ácido fórmico. De ésta manera se disuelve el óxido de cinc.

- En caso dado se precisa, bajo aumento de la temperatura, una ulterior agitación hasta que la solución sea clara. Ahora se le agrega directamente a la solución el hidróxido sódico (densidad 0,91). A un valor pH de aproximadamente 7 se completa con el agua restante. En caso de que la solución al agregar el NH_4OH se caliente demasiado, es decir que la temperatura suba a más de $80-90^\circ\text{C}$, se enfría y entonces se agrega la gelatina para alisar.

20. Con la conexión de tensión de por lo menos 0,323 V, es decir la diferencia de potencial entre el cinc y el hierro, se neutralizan mediante la adición de amoníaco primeramente los iones de hidrógeno y al seguir agregando amoníaco se oxida a la hidracina.

25. Esta hidracina reduce el formiato de cinc disuelto y a la precipitación del cinc metálico ya no se opone como resistencia la diferencia de potencial, con el hierro, ya que ésta diferencia de potencial está conectada como tensión externa. La hidracina misma oxida aquí hasta el nitrógeno que se escapa en forma gaseosa por el catodo.

30. Por la reducción del cinc se vuelve a liberar ácido fórmico, que, a su vez, reacciona con cinc a formiato de cinc, con lo que nuevamente se liberan iones de hi-



drógeno. Como la tensión conectada es solo muy reducida
dr mantienen los iones de hidrógeno en el baño adidificán
dole. Los iones de hidrógeno se neutralizan entonces nue
vamente con amoniaco y todo el proceso comienza de nuevo
5. aproximadamente según las ecuaciones a) y b) siguientes:



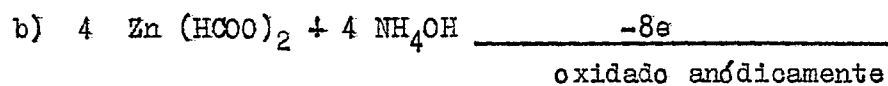
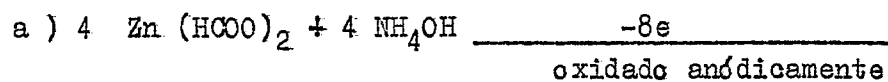
1965

316567

316567



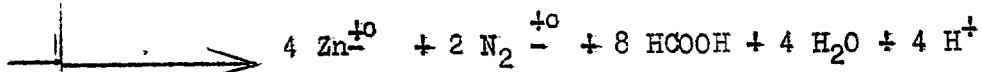
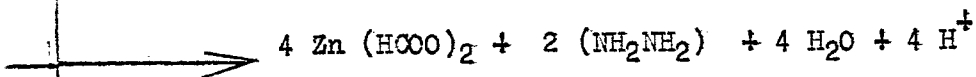
316567





1965

316567



316567

El medio de reducción mismo, es decir la hidracina, se produce por lo tanto en el baño y esto cada vez solo en la cantidad en la que es consumida. Mediante la adición de hidróxido amónico se ha de mantener en valor pH
5. ajustado bajo el cual en este procedimiento de entre 7 y 8,5 resultados óptimos.

Las temperaturas se mantienen como en el ejemplo 1, entre 50 y 90°.

A continuación siguen resultados de una serie de distintos ensayos:



17 100-1900

316567

316567



1968



T A B L A. 1

	Nº 1.	Nº 2.	Nº 3.	Nº 4.
Duración de la precipitación	9	5	5	5
Temperatura del baño	74	68	60	65
Valor pH	7,5	7,5	8,2	8,5
Tensión	0,8	1,0	1,0	1,2
Intensidad de corriente	20	21	22	27
Superficie de la chapa recubierta	219,8	205	208	217
Cantidad de cinc precipitada	3,4616	2,1729	2,5742	2,8081
Grosor del revestimiento de cinc	22,18	14,9	17,35	18,2
Velocidad de sedimentación	2,49	2,98	3,47	3,64

min
°C
-
V
A
cm²
g
μ
μ/min

316567

T A B L A.

Duración de la precipitación	min
Temperatura del baño	°C
Valor pH	-
Tensión	V
Intensidad de corriente	A
Superficie de la chapa recubierta	cm ²
Cantidad de cinc precipitada	g
Grosor del revestimiento de cinc	μ
Velocidad de sedimentación	μ/min

316567



B L A. 1

<u>№ 1.</u>	<u>№ 2.</u>	<u>№ 3.</u>	<u>№ 4.</u>
9	5	5	5
74	68	60	65
7,5	7,5	8,2	8,5
0,8	1,0	1,0	1,2
20	21	22	27
219,8	205	208	217
3,4616	2,1729	2,5742	2,8081
22,18	14,9	17,35	18,2
2,49	2,98	3,47	3,64



En el procedimiento según la presente invención se precipita por lo tanto más cinc absoluto como también en proporción con el tiempo, sin embargo, de acuerdo con la intensidad de la corriente. La velocidad de sedimentación se encuentra aquí en promedio entre 2 y 4 μ /min, en alambres puede ésta subir hasta 10 μ /min.

Por el contrario asciende el valor de promedio en los procedimientos galvánicos efectuados con cianuros a aproximadamente 1 μ /min bajo tensiones entre 6 y 16 V.

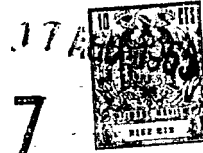
La velocidad de sedimentación según el presente procedimiento depende, además de la tensión y del valor pH, que aquí puede subir hasta a 8,5, también de la temperatura. La temperatura debe ser lo más baja posible, la tensión aquí lo más alta posible, es decir llegar hasta cerca de la tensión de descomposición del agua.

La tensión conectada corresponde por lo tanto a la suma de la diferencia de potencial de la cadena galvánica más la tensión que es necesaria para la oxidación anódica del amoníaco al medio de reducción que se forma en el baño.

Naturalmente es posible agregar, en lugar de un ácido, para la solución del metal empleado en el baño una base en una cantidad tal que esta forme con el metal un compuesto complejo soluble y además produzca el medio de reducción para el metal en el baño. En este caso se encuentra sin embargo la zona pH del baño entre 8 y 12.

En el procedimiento de precipitación efectuado según la presente invención el baño es muy estable; el cinc no se puede precipitar en forma de copos ni en la zona alcalina ni en la ácida. Tan solo con ácido fosfórica se

316567



puede retirar el cinc del líquido del baño. El baño mismo se puede emplear durante un período de tiempo muy largo y, además de la corriente muy reducida, sólo se consume hidróxido amónico que se obtiene como producto residual barato.

5.

Para la composición del baño se pueden emplear naturalmente también otras sales del cinc. El óxido de cinc es sólomente ventajoso debido a su bajo precio.

Contrario al procedimiento galvánico con las tensiones de servicio reducidas según la presente invención en el cátodo no se forma ningún hidrógeno ni en el ánodo oxígeno.

10.

Los revestimientos metálicos obtenidos son por lo tanto extraordinariamente densos y dúctiles. No muestran ningún quebramiento por hidrógeno como se ha podido comprobar en ensayos correspondientes en chapas estiradas de distintas calidades de acero. Como se ha demostrado por las pruebas, la falta de recepción de hidrógeno significa una considerable ventaja práctica, pero no solo para las chapas para embutir, sino también para muelles de hojas, resortes anulares y otros objetos templeados de acero.

15.

20.

EJEMPLO 3 -

En el procedimiento según la presente invención, se ha demostrado que los compuestos de alta molecularidad, tales como gelatina y/o fécula, caseína, osteocola o similares, no solo producen un refinado del grano de la capas obtenidas sino que la formación del medio de reducción en el mismo baño, por ejemplo, en la oxidación anódica del amoniaco a hidracina, actúan también como catalizadores y de esta manera aceleran y aumentan el rendimiento en hidra

25.

30.



316567

cina. En ensayos correspondientes se comprobaron baños sin la adición de gelatina o catalizadores similares, comprobándose que la precipitación y la dispersión en el baño eran considerablemente inferiores a como en los baños con aditivo de gelatina. En los procedimientos galvánicos por el contrario disminuye una adición de gelatina la conducti-

5.

Para la obtención de precipitaciones de cadmio sobre hierro se empleó por ejemplo, la siguiente composición de baño por 1 litro de electrolito:

10.

- 40 g de cadmio
- 150 ml de ácido fórmico (98 - 100 %)
- 360 ml de agua amoniacal (densidad 0,91)
- 8 g de gelatina

15.

- 6 g de heptahidrato del tetraborato de sodio
- 470 ml de agua

Los resultados de ensayos a continuación confirman el efecto catalítico de los compuestos de alta molecularidad, tal como en este caso la gelatina.

20.

T A B L A 2

		Ensayo a)	Ensayo b)
Duración de la precipitación	min	5	5
Temperatura del baño	°C	60	63
Valor pH	-	8,0	8,0
Tensión	V	0,7	0,8
25. Intensidad de corriente	A	14	17
Densidad de corriente	A/dm ²	6,42	7,94
Superficie de la chapa recubta	cm ²	218	214
Cantidad de Cadmio precipitada	g	2,1986	2,2424
Grosor del cadmio	μ	11,7	12,2
30. Velocidad de sedimentación	μ/min	2,34	2,42

316567



EJEMPLO 4 -

Bajo condiciones por lo demás idénticas, se comprobó el efecto catalítico de los compuestos de alta molecularidad según el procedimiento de la presente invención también en las precipitaciones de estaño sobre hierro.

5. La composición del baño por litro de electrolito era la siguiente:

- 50 g de cloruro estánnico
- 170 ml de ácido fórmico
- 10. 70 g de ácido tartárico
- 340 ml de amoniaco
- 5 g de gelatina
- 440 ml de agua.

Se obtuvieron los resultados indicados a continuación:

15.

T A B L A 3

		<u>Ensayo a)</u>	<u>Ensayo b)</u>
	Duración de la precipitación	min 5	5
	Temperatura del baño	°C 58	75
20.	Valor pH	- 6,5	6,5
	Tensión	V 0,9	0,9
	Intensidad de corriente	A 4,5	7,5
	Densidad de corriente	A/dm ² 2,06	3,47
	Superficie de la chapa recubierta	cm ² 218	216
25.	Cantidad de estaño precipitado	g 0,7120	1,3303
	Grosor del estaño	μ 4,5	8,5
	Velocidad de sedimentación	μ/mn 0,9	1,7

También aquí se hicieron las mismas verificaciones como en el ejemplo 3, es decir, que el editivo de gelatina trae

30.

consigo una considerable aceleración y aumento del rendi-

316567



miento.

Por lo tanto con respecto al rendimiento no es necesario agregar la gelatina en las cantidades que se indican en el ejemplo 2.

5. EJEMPLO 5 -

Los ensayos reflejados a continuación se refieren al aumento de la velocidad de sedimentación al aumentar la tensión más allá de la tensión de descomposición del agua. Se recubrió chapa de hierro con cinc que se precipitó del electrolito siguiente:

10.

Composición del baño por un litro de electrolito:

45 g de óxido de cinc

180 ml de ácido fórmico (85%)

300 ml de amoniaco (densidad 0,91)

15.

50 g de cloruro potásico

10 g de tetraborato sódico

5 g de gelatina

Resto agua

20.

La distancia entre electrodos desde el ánodo hasta el cátodo era de 70 mm y la proporción entre la superficie del ánodo y el cátodo era de 1:1. Como material de ánodo sirvieron placas de cinc coladas. El ensayo se efectuó bajo agitación del baño.

A continuación se indica en la tabla 4 los resultados de los ensayos:

25.

T A B L A 4

Duración de la precipitación	min	2
Temperatura del baño	°C	60
Valor pH	-	7,8
30. Tensión	V	1,8

316567



	Intensidad de corriente	A	40
	Densidad de corriente	A/dm ²	15
	Superficie de la chapa recubierta	cm ²	270
	Cantidad de cinc precipitado	g	1,53
5.	Grosor del cinc	μ	8
	Velocidad de sedimentación	μ /min	4

Se demuestra en este ensayo que se puede lograr una velocidad de sedimentación de 4 - 6 μ /min.

10. Esto es especialmente importante, ya que en los procedimientos galvánicos con baños de cianuro sólo se logran 1 - 1,2 μ /min y en el baño ácido 4 - 5 μ /min, máximo 10 μ /min de grosor de capa. En este último caso se ha de trabajar sin embargo con 10 V presentándose aquí un desarrollo de gas considerablemente más fuerte y una dispersión considerable en tales baños de ácidos.

15. La tensión del baño sobrepasa por lo tanto esta forma de ejecución modificada del procedimiento según la presente invención la tensión de descomposición del agua de 1,23, fundamentalmente no de superar, y alcanza hasta 2 V. Todos los demás factores y condiciones del ensayo se mantienen sin embargo igual como en las demás formas de ejecución de procedimiento de la presente invención antes mencionadas.

20. Naturalmente se presentará con una tensión de hasta 2 V también un cierto desarrollo de hidrógeno que, como se ha podido comprobar, sin embargo no repercute desfavorablemente sobre la ductilidad de los revestimientos.



- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a Solicitudes de Patentes presentadas en Alemania, con los números y fechas siguientes: Sch 35639 VIb/48b de 18 de agosto 1964,
10. M 63931 VIb/48b de 26 enero 1965 y M 64300 VIb/48b de 24 febrero 1965, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años
15. en España, sobre: "Procedimiento para la obtención de revestimientos metálicos de soluciones amoniacaes acuosas"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la obtención de revestimientos metálicos de soluciones amoniacaes acuosas, sobre
20. metales de oxidación más difícil según el orden de tensiones electroquímicas desde soluciones acuosas, bajo empleo de los objetos de metal a revestir como cátodos, caracterizado, porque las soluciones acuosas contienen una o varias sales del metal, de más fácil oxidación, a emplear para el revestimiento, una base orgánica y/o inorgánica y un
25. ácido, especialmente orgánico para la formación de un tampón y un medio de reducción, manteniéndose un valor pH entre 5, y 8, especialmente 7, y en el cual como ánodo sirve el metal de más fácil oxidación y/o un metal insoluble, y
30. la tensión corresponde por lo menos a la diferencia de po-

316567



tencial de los metales revestidor y revestido, pero por debajo de la tensión de descomposición del agua, 1,23 V, convenientemente por debajo de 1 V.

5. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque como base se emplea hidrato de diamina etilénica y/o hidróxido amónico.
10. 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como ácido se emplea ácido acético y/o ácido fórmico.
10. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1 - 3, caracterizado porque como medio de reducción se emplean compuestos orgánicos y/o inorgánicos, tales como hidrato de hidracina, formaldehído, hipofosfito sódico o sus mezclas.
15. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 1-4, caracterizado porque el medio de reducción se forma en el mismo baño, tal como la hidracina por oxidación de hidróxido amónico.
20. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 1 - 5, caracterizado porque las bases y ácidos a agregar al baño se emplean en cantidades equivalentes.
25. 7.- Procedimiento, según la reivindicación 1 - 6, caracterizado porque se trabaja a una temperatura del baño de 50 - 90°C, preferentemente 60 - 70°C.
25. 8.- Procedimiento, según la reivindicación 1 - 7, caracterizado porque la cantidad de las bases a agregar en relación con la cantidad de los ácidos se aumenta hasta un valor pH de la solución del baño de más de 8, preferentemente de 8 - 12.
30. 9.- Procedimiento, según la reivindicación 1 - 8, caracterizado porque a la solución del baño se le agregan

316567



compuestos de alta molecularidad, de efecto catalítico, tales como gelatina y/o fécula, caseína, osteocola o materiales similares.

5. 10.- Procedimiento, según la reivindicación 1 - 9, caracterizado porque para aumentar la velocidad de sedimentación, la tensión del baño puede sobrepasar también los 1,23 V en aproximadamente el doble, pero convenientemente llegar hasta los 2 V.

10. 11.- Procedimiento, según la reivindicación 1-9, caracterizado porque para la precipitación de metales, de oxidación más difícil según el orden de tensiones electrolíticas, sobre metales de oxidación más fácil se emplea una tensión del baño que corresponde sólo a la formación oxidante del medio de reducción y se encuentra preferentemente entre 0,3 y 0,9 V.

15. 20. 12.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 - 11, caracterizado porque se precipitan metales de oxidación más fácil o más difícil sobre materiales no metálicos, pero sin embargo previamente inversamente metalizados, tales como cristal, cerámica, materiales sintéticos o similares.

25. 13.- "Procedimiento para la obtención de revestimientos metálicos de soluciones amoniacales acuosas"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

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

Madrid,

17 AGO. 1965

FIRMA MEDACHEM AG.

A. GOMEZ ACEBO Y MODER
S. P.