

37867

P - 44.480

El (9156 GV)

P 19 22 421.6

SECCION DE INVENTOS
CLASIFICACION
C. 23
B



Memoria descriptiva

378675

16

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de

DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT  
VORMALS ROESSLER

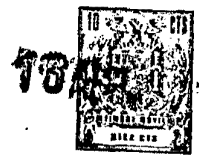
entidad / ~~de nacionalidad~~

alemana

con domicilio en

Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main),  
República Federal Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA DEPOSICION DE REVESTIMIENTOS  
DE RODIO" (Clase Internacional C23b)



El invento concierne a un baño galvánico para la deposición de capas de rodio exentas de grietas y gruesas, a partir de un electrolito de ácido sulfúrico, que contiene otros grupos sulfurados, susceptibles de ser reducidos bajo las condiciones de deposición del rodio, especialmente un complejo de sulfato-sulfito de rodio.

Desde hace largo tiempo, es sabido producir baños para la deposición galvánica de rodio por disolución en ácido sulfúrico de sulfato de rodio o de hidróxido de rodio (Reid: Metallurgical Reviews 8 (1963) número 30, página 167 y siguientes). Estos baños contienen en general 2 a 10 g de Rh/l y 20 a 100 g/l de ácido sulfúrico. A partir de estos baños, se pueden depositar sobre un substrato pulido capas de rodio brillantes. Sin embargo, estas capas poseen la desventaja de que son quebradizas o fisurables ya con pequeños gruesos de capa, y de que con un grueso por encima de 2  $\mu$ m se exfolian a causa de las tensiones internas del substrato. Si de tal capa de rodio se separa por disolución el metal de base, quedan como residuo sólo lentejuelas de rodio. Sin embargo, para diferentes fines se desea poder depositar capas de rodio exentas de grietas e incluso gruesas.

Por lo tanto, se ha intentado disminuir las tensiones internas en las capas de rodio mediante adiciones apropiadas a los baños de rodio. Por adiciones de sulfato de magnesio y de sulfato de magnesio (patentes USA 2.895.894 y 2.895.890) o de sulfato de magnesio y sulfato de cobre (patente alemana democrática 50.182) o por adición de ácido selénico (patente alemana federal 1.085.003) debe ser posible depositar capas de Rh hasta de 25  $\mu$ m. No obstante, estas capas muestran todavía un retículo de finas grietas.

378675



tas microscópicas. Una desventaja de estos baños es, además, el hecho de que el resultado de revestimiento con rodio (o rodiación) depende de la observación exacta de la concentración de los aditivos.

5 Por lo tanto, era misión del presente invento desarrollar un baño de rodio que permitiese la deposición galvánica de capas de rodio gruesas y exentas de grietas.

Se ha encontrado ahora, de modo sorprendente, que se pueden depositar galvánicamente revestimientos de rodio gruesos y exentos de grietas si el baño de rodio en ácido sulfúrico contiene otros grupos sulfurados, especialmente en combinación compleja con el rodio, que sean al menos parcialmente reducibles bajo las condiciones de deposición del rodio. Es especialmente ventajoso utilizar un electrolito que contenga un complejo de sulfato-sulfito de rodio.

Desde una solución en ácido sulfúrico de este compuesto complejo se pueden depositar capas de rodio de hasta como mínimo 25  $\mu\text{m}$ , brillantes y enteramente exentas de grietas, de modo que después de la eliminación por disolución del metal de substrato quede una lámina de rodio coherente. Además, se logra una sobresaliente homogeneidad en la distribución de gruesos de capa por toda la superficie.

Preferiblemente, el baño de acuerdo con el invento contiene 2 a 10 g/l de Rh y 20 a 100 g/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Se trabaja a temperaturas de 20 a 60°C y con densidades de corriente de 9,5-5  $\text{A}/\text{dm}^2$  con rendimientos de corriente de 20 a 70%. Para impedir la formación de poros de hidrógeno sobre los precipitados de Rh, el baño es agitado convenientemente de modo intenso. Sin embargo, se pueden añadir al baño también 3 a 5 ml/litro de una solución al 3% de peróxido

378675



de hidrógeno o la solución de un agente humectante no ionógeno.

En la preparación de la forma de realización del baño según el invento especialmente ventajosa, se parte de hidróxido de rodio trivalente recientemente precipitado con amoníaco. Si en una suspensión acuosa del hidróxido se introduce dióxido de azufre, el hidróxido se disuelve con formación de sulfito de rodio. Por concentración por evaporación de la solución acuosa de color rojo naranja o por precipitación de acetona se puede preparar la sal sólida, correspondiente a la fórmula  $Rh_2(SO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Gmelin volumen 64, página 66 (1938)).

Si se hace reaccionar esta sal, o la solución acuosa concentrada del sulfito, con ácido sulfúrico al 30 hasta 80%, y se calienta la solución a temperaturas de 80 hasta 200°C, se libera  $SO_2$  y queda como residuo un compuesto complejo de rodio que, además de grupos sulfato, contiene también grupos sulfito. Si se diluye esta solución a una concentración por ejemplo de 5 g de rodio/litro y 80 g/l de  $H_2SO_4$ , se pueden depositar a partir de ella, por ejemplo sobre substratos de latón niquelados, capas de Rh enteramente exentas de grietas. Después de eliminar por disolución los substratos de latón en ácido nítrico, quedan láminas de Rh.

Ejemplo 1. 5 g de rodio, en forma de solución de sulfato de rodio, son mezclados con amoníaco en caliente. El hidróxido de rodio amarillo precipitado es filtrado con succión y es lavado con agua caliente. Después, es suspendido en agua. En esta suspensión se introduce dióxido de azufre gaseoso, disolviéndose gradualmente el hidróxido. Re

378675

16A



sulta una solución de color rojo naranja. La solución es concentrada por evaporación. El sulfito de rodio remanente es calentado durante 5 horas a 100°C con ácido sulfúrico al 60% que contiene 40 g de ácido. Con desprendimiento de SO<sub>2</sub>, se forma una solución de color rojo oscuro. A continuación, esta solución es completada hasta 1 litro con adición de otros 40 g más de ácido sulfúrico. Con este baño, se depositan a 60°C y una densidad de corriente de 1 A/dm<sup>2</sup>, en el espacio de 90 minutos, aproximadamente 10 µm de rodio. A continuación, una parte de la muestra es introducida en ácido nítrico 1:3. El substrato de latón es eliminado por disolución, y queda una lámina de rodio coherente.

Ejemplo 2. La solución de color rojo naranja del sulfito de rodio con 5 g de Rh es preparada de acuerdo con el Ejemplo 1. La solución es concentrada por evaporación hasta cristalización incipiente del sulfito de rodio. Después, el sulfito de rodio es precipitado con un volumen aproximadamente tres veces mayor de acetona, y es secado en vacío a 60°C. La sal es calentada entonces a 180°C, durante 1 hora, con ácido sulfúrico al 70% que contiene 40 g de ácido. Con desprendimiento de SO<sub>2</sub>, se forma un complejo de sulfito-sulfato de rodio. Después del calentamiento, la solución es completada de nuevo hasta 1 litro con adición de 40 g de ácido sulfúrico. Al baño, para disminuir los poros de hidrógeno, se añaden 3 ml de peróxido de hidrógeno al 3%. A 40°C y 1 A/dm<sup>2</sup> se depositan, a partir de este baño, en el espacio de 45 minutos, 4,8 µm de rodio. Después de eliminar el metal del substrato por disolución en ácido nítrico 1:1 queda una lámina de rodio coherente y dúctil.

Esta solicitud que corresponde a la presentada



en la República Federal Alemana, el 2 de mayo de 1.969, bajo el nº P 19 22 421.6, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

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

15 1.- Procedimiento para la deposición de revestimientos de rodio exentos de grietas, gruesos y brillantes, a partir de un baño galvánico de ácido sulfúrico, caracterizado porque el electrolito de ácido sulfúrico contiene otros grupos sulfurados, especialmente en combinación compleja con el rodio los cuales son al menos parcialmente reducibles bajo las condiciones de deposición del rodio.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el electrolito contiene un complejo de sulfato-sulfito de rodio.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el baño contiene 2 a 100 g/litro de rodio y 20 a 100 g/litro de ácido sulfúrico.

25 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la deposición se lleva a cabo con una temperatura del baño entre 20 y 60°C y una densidad de corriente catódica entre 0,5 y 5 A/dm<sup>2</sup>.

30 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque al baño se añaden 3 hasta 5

378675

16 ABR 1970



ml/litro de una solución al 3% de peróxido de hidrógeno.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque contiene un agente humectante no ionógeno.

5

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque el complejo de sulfato-sulfito de rodio es preparado por reacción de sulfito de rodio  $[Rh_2(SO_3)_3 \cdot 6H_2O]$  con ácido sulfúrico al 50 hasta 80%, a temperaturas de 80 hasta 200°C.

10

8.- Procedimiento para la deposición de revestimientos de rodio.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

15

Madrid, 16 ABR. 1970

P.A.

Alberto de Eizaburu  
Por Poder

378675

- 7 -

11.4.70

AMC/