

385346



385346

PATENTE DE INTRODUCCION

Ref: HLF 10917.

SECCION TECNICA

REGISTRACION S. P. C.

CLASE 23

SUBCLASE B

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para la obtencion de soluciones electrolíticas.

=====

*Solicitante:* ENGELHARD MINERALS AND CHEMICALS CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 113 Astor Street, Newark, New Jersey, EE.UU. de A.

=====

La presente invención se relaciona con baños de electrogalvanizado de oro y más particularmente con una solución galvanizadora de oro para el electrodepósito de oro denso, liso, dúctil y puro.

5. Los baños galvanizadores de oro actualmente



- en uso comercial son generalmente de dos tipos: (1) baños alcalinos que contienen oro en forma de cianuro de potasio y oro y concentraciones sustanciales de cianuro de potasio o sodio sin combinar, y (2) los denominados
5. baños de oro ácidos, que operan con un pH comprendido entre 3 y 6,5 y que contienen oro en forma de un cianuro complejo y sales de ácidos orgánicos, tales como citratos, acetatos, lactatos, tartratos y gluconatos. Además, muchos de estos baños contienen agentes queladores
10. orgánicos complejos, tales como ácido etilendiamino-tetraacético u otros ácidos aminopolicarboxílicos. Otros contienen agentes acomplejadores orgánicos, tales como etilendiamina, dietilentriamina y otras aminas orgánicas complejas, o compuestos orgánicos, tales como el ácido triglicolámico. Los baños alcalinos que contienen cianuro libre no son convenientes, en el sentido de que se acumulan carbonatos y se forman productos de descomposición debidos a oxidación e hidrólisis del cianuro libre, que perjudican la calidad del oro electrodepositado, por
15. oclusión de pequeñas cantidades de estas impurezas en la chapa de oro. Por otra parte, los baños que operan en medio ácido, que contienen materiales complejos tales como los anteriormente mencionados, están sujetos a severas condiciones oxidantes en la superficie de los ánodos insolubles que, necesáriamente, se usan en estas so-
20. luciones, con el resultado de que se forman productos de descomposición orgánicos complejos que, al ser ocluidos en pequeñas cantidades en el oro electrodepositado, estropean seriamente la calidad y características físicas del depósito. Los efectos adversos pueden manifestarse
- 25.
- 30.

- 3 -  
**385346**



en forma de fragilización, color sucio, depósitos oscuros y conductividad y soldabilidad deficientes.

La presente invención se dirige a vencer tales dificultades e inconvenientes, figurando entre sus ob-

5. objetos la provisión de una composición de baño que permite obtener depósitos de oro densos y lisos libres de productos de descomposición orgánicos.

10. Por consiguiente, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de una solución electrolítica para uso en el electrodepósito de oro, que comprende mezclar, por litro, de 4 a 50 gramos de un cianuro de oro metálico alcalino, de 10 a 200 gramos de un pirofosfato metálico alcalino o amónico, de 10 a 100 gramos de un ácido ajustador del
- 15: pH, de 0,2 a 10 mg de un compuesto de arsénico trivalente y agua hasta formar un litro, teniendo la solución un pH del orden de 5 a 8.

- 20: En la práctica de la invención, se ha observado que mediante el uso de baños galvanizadores de oro que contienen este metal en forma de cianuro de oro metálico alcalino, tal como cianuro de oro y sodio o potasio, pirofosfatos de los metales alcalinos o de amonio como sales conductoras y un compuesto de arsénico trivalente, ajustándose el pH de la solución entre 5 y 8 mediante la
25. adición de ácido pirofosfórico o de ácido superfosfórico, por ejemplo, se eliminan notablemente los inconvenientes inherentes a los baños que contienen materiales orgánicos complejos y es posible obtener depósitos de oro de excepcional pureza y buena ductilidad.

30. Se ha comprobado la posibilidad de obtener los me-



- jores resultados en cuanto a proporcionar depósitos densos y duraderos, a temperaturas tan bajas como de  $46,1^{\circ}\text{C}$ , mediante la introducción en la solución de proporciones muy reducidas de un compuesto de arsénico trivalente,
5. tal como trióxido de arsénico ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) y ácido arsebioso ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) con o sin sales de ácidos orgánicos, tales como citrato amónico, siempre que se empleen pirofosfatos de los metales alcalinos. Los compuestos de arsénico empleados se hallan críticamente en estado trivalente, puesto
10. que el arsénico elemental y otros compuestos multivalentes de arsénico, tales como compuestos de arsénico pentavalentes, por ejemplo el pentóxido de arsénico ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ), ejercen poco o ningún efecto en la provisión de depósitos de oro de buena calidad y de espesor y tersura notables.
15. Las ventajas son particularmente evidentes a temperaturas relativamente bajas, del orden de  $4,16$  a  $48,9^{\circ}\text{C}$ . Esto constituye un factor muy favorable, particularmente en el galvanizado de tableros de circuitos, cuya porción plástica puede no tolerar temperaturas superiores a  $48,9$
20.  $^{\circ}\text{C}$ . La presencia de arsénico trivalente en diminutas proporciones parece actuar catalíticamente o ejerciendo un efecto despolarizador en cuanto a ampliar la densidad de corriente limitadora y mejorar la tersura y color del oro electrodepositado. Tan solo  $0,2$  mg por litro es eficaz, como lo demuestra el ensayo de galvanización con la
25. pila Hull, produciéndose una mejora adicional hasta los  $2$  mg por litro, sin obtenerse gran cosa al pasar de  $10$  mg por litro. Un cuidadoso análisis de los depósitos no muestra vestigio alguno de arsénico. Se conoce la incorporación de arsénico en soluciones de cianuro de oro de
- 30.

- 5 -  
385346



otros tipos, pero en todos estos casos se usa arsénico en cantidades muy superiores, siendo invariáblemente codepositado con el oro, perjudicándose así las características físicas del depósito, particularmente la ductilidad.

5.

Esta invención consiste en proporcionar una composición de baño usando pirofosfatos como sales conductoras esenciales. Los pirofosfatos, en virtud de su capacidad acomplejadora, han resultado ser consideráblemente

10.

te ventajosos respecto a las sales fosfáticas. Aunque es sabido que los pirofosfatos se convierten lentamente en ortofosfatos, se ha observado que los buenos resultados a obtener en la galvanización no son perjudiciales, probablemente debido a que los productos de degradación

15.

intermedios poseen todavía capacidad acomplejadora y los efectos beneficiosos de los pirofosfatos son evidentes aun cuando se hallen presentes proporciones relativamente pequeñas. Los pirofosfatos parecen ejercer también un efecto estabilizador sobre los baños que contienen sa

20.

les de ácidos orgánicos, tales como citratos y tartratos, evidenciado por el hecho de que las soluciones permanecen claras como el agua, en tanto que, en ausencia de pirofosfatos, estas soluciones se decoloran rápidamente, presentando un tinte amarillo a pardo, indicativo de una

25.

descomposición del ácido orgánico de la sal. Asimismo, en la práctica de esta invención, se añade continuamente pirofosfato fresco al baño junto con la reposición de la sal de cianuro de oro. Se produce otra fuente de reposición de iones pirofosfatos por el hecho de que el pH del

30.

baño asciende con el uso y se realizan adiciones periódicas.



- cas de ácido superfosfórico para mantener el pH del baño entre 5 y 8. La conversión en ortofosfato disminuye al incrementarse el pH desde el nivel ácido al neutro, pasando a ser un factor insignificante desde un punto de vista práctico, a un pH de 7 ó superior. El producto comercial conocido por "ácido superfosfórico" es un producto que contiene el más alto porcentaje de ácido pirofosfórico (aproximadamente el 42 %) de cualquiera de los ácidos fosfóricos comercialmente obtenibles. Así, el
5. ajuste del pH del baño con este ácido produce la reposición del ión pirofosfato en la solución para asegurar su presencia en el baño en una proporción apreciable para contrarrestar la tendencia a la conversión en ortofosfato. Sin embargo, con la presencia del pirofosfato en
10. adecuada proporción, el pH puede ajustarse con otros ácidos adecuados, por ejemplo ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido bórico, ácido fórmico o ácido tartárico, o bien sales ácidas, tales como citrato amónico y fosfato potásico monobásico. La concentración de pirofosfato
15. potásico puede variar entre 10 gramos por litro y el valor de saturación, sin afectar notablemente a la calidad del electrodepósito de oro, aunque el nivel preferido es de 75 a 200 gramos por litro. En la práctica, el punto de saturación raras veces se alcanza porque el arrastre
20. aumenta a mayor concentración de pirofosfato e impide que se alcance un punto de saturación.
- 25.

En general, la solución electrolítica considerada está destinada a emplearse en el electrodepósito de oro, que comprende esencialmente de 4 a 50 gramos de un

30. cianuro de oro metálico alcalino por litro, de 10 a 200 g



- de un pirofosfato metálico alcalino, de 10 a 100 g de un ácido superfosfórico por litro o un ácido o sal anteriormente mencionados y de 0,2 a 10 mg de un compuesto de arsénico trivalente, tal como trióxido de arsénico,
5. ajustándose el pH de la solución a un valor del orden de 5 a 8.

- Además de lo que antecede, la solución puede con tener de 1 a 110 g de una sal conductora de un ácido orgánico, tal como citrato amónico, potásico o sódico. Al
10. pirofosfato potásico ( $K_4P_2O_7$ ) se hace a veces referencia por pirofosfato tetrapotásico.

- El término "ácido superfosfórico" se emplea en esta descripción con el sentido reconocido en el arte, concretamente una mezcla que contiene ácido ortofosfórico y ácido pirofosfórico, con o sin uno o más de los otros
15. ácidos polifosfóricos, conteniendo la mezcla un equivalente del 72 al 85 % en peso de  $P_2O_5$ .

- En los siguientes ejemplos, el ácido superfosfórico al que se hace referencia es un producto comercial que
20. contiene aproximadamente un 42 % en peso de ácido pirofosfórico, un 50 % en peso de ácido ortofosfórico y un 8 % en peso de ácido trifosfórico.

Ejemplo 1

Se preparó un electrolito como sigue:

25. 4 g de cianuro de oro y potasio  
10 g de pirofosfato potásico  
10 g de ácido superfosfórico  
0,2 mg de  $As_2O_3$

Agua hasta formar un litro.

30. Se ajusta el pH a 5,5 - 6,0 usando ácido superfos-



- fórico para disminuir aquél. Para elevarlo, se usan hidróxido potásico, pirofosfato potásico o hidróxido amónico. A una temperatura de 50 a 65°C y densidades de corriente del orden de 3 a 6 amperios por cada 9,29 cm<sup>2</sup>, y con una agitación entre moderada y vigorosa, se obtienen depósitos de oro de 24 K lisos, dúctiles y amarillos.
- 5.

Ejemplo 2

- 50 g de cianuro de oro y potasio  
200 g de pirofosfato potásico  
100 g de ácido superfosfórico  
10 mg de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Agua hasta formar un litro.
- 10.

- Se ajusta el pH de la solución a 6,5 - 7,0, usando ácido superfosfórico para disminuir el pH. Para elevarlo, se emplean pirofosfato potásico, hidróxido potásico o hidróxido amónico. A temperaturas de 45 a 60°C y con unas densidades de corriente del orden de 5 a 10 amperios por cada 9,29 cm<sup>2</sup>, con una agitación entre moderada y vigorosa, pueden obtenerse depósitos de oro de 24 K lisos, dúctiles y amarillos, hasta espesores de 1,27 milímetros.
- 15.
- 20.

Ejemplo 3

- 4 g de cianuro de oro y potasio  
10 g de citrato amónico  
10 g de pirofosfato potásico  
10 g de ácido superfosfórico  
5 mg de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Agua hasta formar un litro.
- 25.

- Se ajusta el pH a 5,5 - 6,5 usando ácido superfosfórico o citrato amónico para disminuir aquél. Para ele-
- 30.

- 9 385346



- varlo, se emplean pirofosfato potásico, hidróxido potásico o hidróxido amónico. A una temperatura de 50 a 65°C y una densidad de corriente del orden de 3 a 6 amperios por pié cuadrado, con una agitación entre moderada y rápida, se obtienen depósitos de oro de 24 K lisos, dúctiles y amarillos.
- 5.

Ejemplo 4

- 20 g de cianuro de oro y potasio  
50 g de pirofosfato potásico  
25 g de citrato amónico  
30 g de ácido superfosfórico  
10 mg de  $As_2O_3$
- 10.

Agua hasta formar un litro.

- Se ajusta el pH a 5,5 - 7,0 usando ácido superfosfórico o citrato amónico para disminuir aquél. Para aumentarlo, se emplean pirofosfato potásico, hidróxido potásico o hidróxido amónico. A temperaturas de 45 - 65°C y con densidades de corriente de 5 a 10 amperios por cada 9,29 dm<sup>2</sup>, así como con una agitación entre moderada y fuerte, se obtienen depósitos de oro de 24 K lisos, dúctiles y amarillos, hasta unos espesores del orden de 0,254 a 1,016 milímetros.
15.  
20.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de introducción por 10 años en España.
25.  
30.



ña, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES ELECTROLITICAS; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la obtención de soluciones electrolíticas, para uso en el electrodepósito de oro, caracterizado porque comprende mezclar, por litro, de 4 a 50 g de un cianuro de oro metálico alcalino, con 10 a 200 g de un pirofosfato amónico o metálico alcalino, con 10 a 100 g de un ácido ajustador del pH, con 0,2 a 10 mg de compuesto de arsénico trivalente y agua hasta formar un litro, teniendo la solución un pH del orden de 5 a 8.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezcla además de 1 a 110 g de una sal conductora de un ácido orgánico.
15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la sal conductora es una sal amónica, sódica o potásica del ácido cítrico.
20. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido ajustador del pH es ácido superfosfórico.
25. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el ácido superfosfórico contiene aproximadamente un 42 % en peso de ácido pirofosfórico, un 50 % en peso de ácido ortofosfórico y un 8 % en peso de ácido trifosfórico.
30. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cianuro de oro metálico alcalino es cianuro de oro y potasio.
- 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el pirofosfa

14.



to metálico alcalino es pirofosfato potásico.

8ª.- Procedimiento para la obtención de soluciones electrolíticas, tal y como queda sustanciálmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

- 9 NOV. 1970

ENGELHARD MINERALS AND CHEMICALS CORPORATION  
L. GOMZ ACEBO Y MODI  
D. P. Firmado: F. Hernández Ruiz

1/14