

388292¹

P. - 46.829

Case NO B-1017



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C. 23</u>
SUBCLASE <u>B</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION

entidad ~~de responsabilidad~~ norteamericana

con domicilio en 113 Astor Street, Newark, Nueva Jersey, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA DEPOSICION ELECTROLITICA DE ORO"

388292

25



Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a la deposición electrolítica de oro a partir de un nuevo baño que tiene larga duración, es de funcionamiento relativamente económico, y produce depósitos de oro brillantes y lisos. Es muy conocido depositar electrolíticamente oro a partir de baños en que se usan sales complejas de cianuro de oro como fuente de oro. Los baños de cianuro de oro se han hecho funcionar bajo condiciones alcalinas, neutras y ácidas, pero la tendencia actual es trabajar en el intervalo neutro o ácido, como se ilustra en las patentes de los EE.UU. nº 2.812.299 y Nº 3.423.295. Es práctica convencional en la técnica controlar el PH, mejorar la conductividad del baño, y mejorar el depósito, empleando aditivos en el baño. Son ejemplos de aditivos compuestos orgánicos e inorgánicos solubles en agua, fosfatos, sulfamatos, tartratos, citratos, formiatos, sulfatos, y similares.

Hasta ahora se ha acostumbrado a utilizar los baños de dorado empleando sales complejas de oro y o bien potasio o sodio como fuente de oro, y se ha preferido el cianuro de potasio y oro por su solubilidad en agua comparativamente alta. Aunque se ha indicado que puede usarse el cianuro de amonio y oro, en la práctica se ha utilizado sólo bien la sal de potasio o la de sodio, por su fácil preparación y su disponibilidad. Durante la operación de los procedimientos convencionales, a medida que el oro se deposita a partir del baño de chapado se repone añadiendo la sal compleja de metal alcalino y oro para restablecer la concentración de oro en disolución. A medida que transcurre el chapado se forman sales de metales alcalinos, por ej. cianuro de potasio, y hay tendencia a que el pH aumente, por lo cual el

388292



1971

pH se ajusta usualmente por adición de un ácido, tal como el fosfórico, tartárico, cítrico, sulfúrico, sulfámico y si milar. Una vez que un baño ha sido repuesto varias veces, tiene escasa eficacia de corriente y produce un dorado de calidad deficiente, y es necesario desechar la disolución. Desde luego éste es un problema fundamental al depositar revestimientos gruesos, por eje. chapados que tienen un es pesor de 0.13 a 1.3 mm., ya que los baños se hacen funcionar continuamente durante periodos de tiempo relativamente largos, y se hacen trabajar preferiblemente a altas densidades de corriente. Una de las causas principales de las deficiencias en los baños es la acumulación de ciertos cationes, es decir iones de metales alcalinos, y aniones, añadidos ordinariamente durante el funcionamiento del baño de chapado. Esta acumulación se pone de manifiesto por un cambio en el peso específico de la disolución. A pesar de las deficiencias en los baños de la técnica anterior, hasta ahora no se ha reconocido que sería ventajoso emplear un baño sustancial mente exento de iones de metales alcalinos.

Se ha comprobado ahora que los baños de chapado de cianuro de amonio y oro sustancialmente exentos de iones de metales alcalinos son particularmente eficaces para chapas oro a partir de baños que trabajan a un pH en el intervalo de aproximadamente 5 a 8, y en el intervalo de temperatura de aproximadamente 20°C a 90°C. Estos baños trabajan con una eficacia de cátodo alta y sustancialmente constante en una amplia gama de densidades de corriente, facilitando así la formación de chapados uniformes relativamente homogéneos sobre ciertas estructuras complejas. Se ha comprobado también que el peso específico de estos baños permanece sustan cialmente constante durante la operación de chapado y los

388292

25 FEB 1951



baños tienen larga duración. Los presentes baños son efectivos para producir tanto depósitos finos como muy gruesos, por ej. desde un espesor de algunas cienmilésimas de mm. a 0'5 mm, y más gruesos. Los depósitos de oro obtenidos con estos baños son favorables comparados con los obtenidos con baños convencionales de chapado.

Invención

Según la presente invención, se deposita oro electro-
líticamente a partir de un baño que comprende una disolución
acuosa que contiene, como fuente de oro, cianuro de amonio
y oro, y dicha disolución está sustancialmente exenta de
iones de metales alcalinos. El cianuro de amonio y oro se
usa en el baño de relleno, y como agente de reposición.

Además del cianuro de amonio y oro, el baño de chapado
contiene al menos otro aditivo para aumentar la conductividad
del baño y mantener el pH en el intervalo de aproximadamente
5 a 8 durante la operación de chapado. Entre los compuestos
que pueden usarse están los fosfatos, sulfamatos, citratos,
tartratos, sulfatos solubles, etc, y sus mezclas. Estos
aditivos son muy conocidos en la técnica. La condición en
el baño de la presente invención es que estos compuestos
se usen en una forma que no produzca en el baño una cantidad
importante de iones de metal alcalino. Pueden usarse, por
ejemplo, en forma de sales de amonio, o sales ácidas de
amonio, o de ácidos. Se ha comprobado que es particularmente
satisfactorio un baño que contiene sulfamato de amonio y
fosfato diácido de amonio y ácido fosfórico para aumentar
la conductividad y proporcionar un pH en el intervalo de
aproximadamente 5'5 a 6'5.

Los baños convencionales de dorado contienen también
con frecuencia abrillantadores y/o compuestos de metales

388292

257



5 pesados distintos del oro, por ej. Ag, Zn, Cd, Sn, Pb, As, Sb, Hg, Co, Ni y otros metales preciosos, que pueden o no alearse con el dorado. Estos aditivos pueden estar presentes también en los baños de chapado, de la presente invención, en tanto en cuanto no produzcan una cantidad importante de iones libres de metales alcalinos en disolución.

10 La concentración del cianuro de amonio y oro en el baño no es una característica crítica de los baños de chapado de esta invención. Puede variar, por ejemplo, entre aproximadamente 1 gramo por litro y casi la saturación, estando determinada la elección por factores tales como el espesor deseado del depósito de oro, la densidad de corriente usada, y las consideraciones económicas. Se obtienen recubrimientos muy satisfactorios con baños que contienen de 15 5 a 25 g. de Au por litro. La selección de un baño de adecuado contenido de oro cae dentro de los conocimientos de la técnica.

20 De modo similar, se considera incluido en el conocimiento de la técnica del chapado el escoger una concentración adecuada de aditivos. Por ejemplo, las sales tamponadoras y/o de conductividad se usan en una concentración de aproximadamente 20 a 100 g/l. Generalmente, las sales tamponadoras se usan en una concentración tal que se trabaja en el pH deseado, que en el procedimiento de esta invención 25 es de 5 a 8. Pueden añadirse otras sales de amonio, sales ácidas de amonio, u otros ácidos, para aumentar la conductividad del baño. La conductividad de los baños puede ser tan baja como aproximadamente 0.025 mho/cm., medida a temperatura ambiente. No obstante, los baños particularmente adecuados, que tienen una concentración de 8 a 12 gramos de oro por litro, tiene una conductividad en el intervalo

388292

25



de aproximadamente 0'040 a 0'055 mho/cm.

Como se ha indicado anteriormente, la adición de abri-
llantadores y otros compuestos para mejorar el recubrimien-
to o aleación con el oro es opcional, y está incluida en el
5 conocimiento de la técnica. Ha de entenderse que las sales
de amonio y otros aditivos exentos de metales alcalinos
usados en los baños de chapado de esta invención, pueden
contener pequeñas cantidades de metales alcalinos como im-
purezas, especialmente cuando estos compuestos se producen
10 a escala comercial, y los baños de la presente invención
pueden contener estas cantidades muy pequeñas de impurezas.

En la realización del procedimiento de esta invención
puede usarse cualquiera de los procedimientos actualmente
empleados en la técnica de la electrodeposición, tales como
15 chapado en tambor, chapado en enrejado, chapado en bandas,
y chapado sobre matriz ó electroconfiguración.

Una de las ventajas de esta invención es que los baños
pueden hacerse trabajar en un amplio intervalo de densida-
des de corriente, con alta eficiencia del cátodo, y la efi-
20 ciencia es sustancialmente constante. El intervalo de den-
sidades de corriente para una eficiencia catódica constante
depende de la concentración de la disolución usada. Prefe-
riblemente, un baño que contiene 12 gramos/litro de oro se
haría trabajar a una densidad de corriente de 0'108 a 1'08
25 amperios por decímetro cuadrado (ADC). Un baño que tiene
una concentración de oro de aproximadamente 24 g/l. trabaja
a una eficiencia de cátodo sustancialmente constante en un
intervalo de aproximadamente 0'32 ADC a 5'4 ADC.

Los baños se hacen trabajar adecuadamente en un in-
tervalo de temperaturas de aproximadamente 20°C-90°C. El inter-
valo preferido es de aproximadamente 30°C-75°C. Los baños



de la presente invención son eficaces para producir dorados gruesos, y también finos, y pueden usarse en procedimientos de electroconfiguración, en los que el baño se hace funcionar continuamente para producir dorados que tienen un espesor de, por ejemplo, 0'13 a 1'3 mm.

BAÑOS DE CHAPADO PREFERIDOS

Son baños particularmente satisfactorios las disoluciones acuosas que tienen las composiciones siguientes:

BAÑO DE AMONIO TIPO A

10	<u>Ingrediente</u>	<u>Gramos/litro</u>
	Oro en forma de cianuro de amonio y oro	1 a 50
	Sulfamato de amonio	10 a 80
	Fosfato diácido de amonio	10 a 80
	ácido hasta un pH de 5 a 8	

15

BAÑO DE AMONIO TIPO B

20	<u>Ingrediente</u>	<u>Gramos/litro</u>
	Oro en forma de cianuro de amonio y oro	1 a 50
	Citrato de amonio	20 a 100
	ácido hasta pH de 5 a 8	

20

Como se ha indicado previamente, pueden añadirse al baño abrillantadores, agentes aleantes, agentes de microdeposición, y similares.

PREPARACION DE CIANURO DE AMONIO Y ORO

25

I-Empleando cianuro de oro

A una suspensión acuosa de cianuro de oro (que contiene 88% de Au) se añade un ligero exceso, con respecto a la cantidad estequiométrica, de NH_4OH , para formar el compuesto complejo de cianuro de oro y amonio. En la suspensión se hace burbujear una mezcla de aproximadamente 50:50 de aire y CNH , y el cianuro de oro se disuelve. Esta

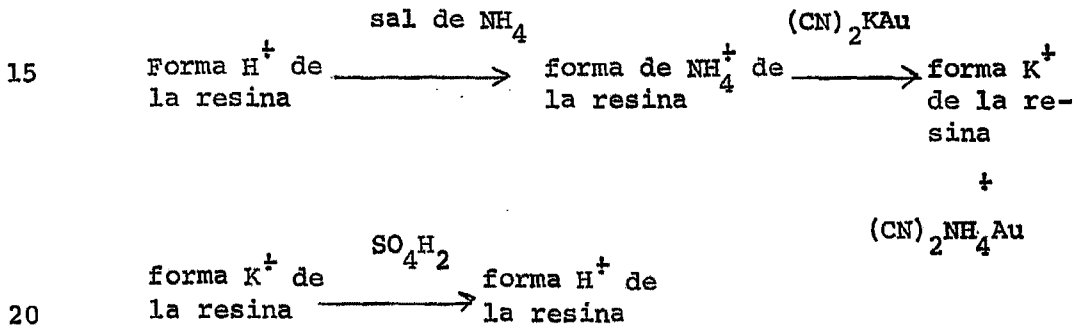


388292

disolución se calienta con cuidado (suavemente) para expulsar el CNH en exceso, y se obtiene una disolución acuosa de cianuro de amonio y oro.

II- Empleando un complejo metálico doble de oro y una resina cambiadora de cationes.

5 Como se describe en la solicitud de Patente española de Nº 388.293 presentada el 15 de Febrero 1969, puede formarse cianuro de amonio y oro poniendo en contacto un cianuro de metal alcalino con una resina cambiadora de 10 iones amoniacada. En este método, una resina de cambio de cationes en la forma de hidrógeno se convierte primero en la forma de amonio. El ciclo usado en una realización de la preparación expuesta es como sigue:



25 En un método preferido de preparación, una disolución de una sal de amonio, sulfamato de amonio de aproximadamente 10% en peso, se hace pasar a través de una columna de cambio de iones que contiene una resina altamente sulfonada en forma de hidrógeno, Amberlite IR-120 (vendida por la Rohm y Haas Company) para convertir la resina en la forma de amonio. Después, se hace pasar por la columna una disolución acuosa de cianuro de potasio y oro al 15%, produciendo un efluente que contiene cianuro de amonio y oro, que se retira de la columna.

El cianuro de amonio y oro preparado de esta manera

388292



25 FEB 1971

está virtualmente exento de iones de metales alcalinos. La resina puede ser regenerada a la forma de hidrógeno, y repetirse el ciclo. El sulfamato acidulado eluido puede regenerarse a la sal de amonio, y volver a utilizarse.

5 Los ejemplos siguientes muestran baños típicos de chapado e ilustran las ventajas de la presente invención.

EJEMPLO 1

10 Se preparó una serie de baños disolviendo una cantidad suficiente de un compuesto complejo de oro hasta dar una concentración de oro de 12 gramos en un litro de disolución acuosa. Se añadieron sales tamponadoras y conductoras para dar un pH en el intervalo de aproximadamente 5.5-6.5
15 y una densidad Baumé de 9.50. Los baños tenían la composición siguiente:

Baño 1	Cianuro de amonio y oro	16.3 g.
	Sulfamato de amonio	37.5 g.
20	Fosfato ácido diamónico	43.5 g.
	Agua, hasta 1 litro de disolución.	
	pH ajustado con ácido fosfórico a 6.1	
Baño 2	Cianuro de potasio y oro	17.6 g.
	Sulfamato de amonio	37.5 g.
25	Fosfato ácido diamónico	43.5 g.
	Agua, hasta 1 litro de disolución.	
	pH ajustado con ácido fosfórico a 6.1	
Baño 3	Cianuro de potasio y oro	17.6 g.
	Citrato de amonio	37.5 g.
	Dihidrogenofosfato de potasio	43.5 g.
	Agua, hasta 1 litro de disolución	

388292



pH ajustado con ácido fosfórico a 6'1

Baño 4 Cianuro de potasio y oro 17'5 g.
Ciatro de amonio 26'5 g.

5 Acido tetraamonio etilendiamin-
tetracético 23 g.

Agua, hasta 1 litro de disolución.
pH ajustado con ácido fosfórico a 6'1

EJEMPLO 2

10 Cada uno de los cuatro baños del Ejemplo se empleó
en una cuba de ensayo para la electrodeposición de oro de
la manera usual, en cubas que trabajan a una temperatura en
el intervalo de 60-65°C a densidades de corriente de 0'108,
0'32, 0'54, 0'76 y 1'08 ADC. Se determinó la eficiencia de
15 cátodo de los cuatro baños a cada una de las densidades de
corriente. La eficacia del cátodo se refiere a la cantidad
real de dorado sobre el cátodo, determinada gravimétrica-
mente, comparada con la cantidad teórica que debería haber
sido depositada según la ley de Faraday. Los resultados se
20 tabulan en la Tabla I y se representan gráficamente en la
Figura I.

TABLA I

<u>Densidad de corriente</u>	<u>Eficacia de cátodo de los baños</u>			
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
0'108 ADC	91%	82%	77%	74%
0'32 ADC	88%	96%	91%	90%
0'54 ADC	88%	95%	91%	99%
0'76 ADC	88%	95%	85%	99%
1'1 ADC	88%	89%	81%	90%



Se observará en la Tabla I y la Figura 1 que la varia
ción de la eficacia del cátodo a diferentes densidades de
 corriente entre 0'108 y 1'08 ADC es la mínima en el Baño 1;
 siendo la máxima variación en cada baño de 3% para el Baño
 1, 14% para el Baño 2, 14% para el Baño 3 y 25% para el
 5 Baño 4. La ventaja de trabajar a una eficacia de cátodo sus
tancialmente uniforme en el amplio intervalo de densidades
 de corriente es evidente para un experto en la técnica. Por
 ejemplo, es más fácil depositar recubrimientos uniformes
 10 sobre sustratos de ciertas formas complejas.

Se observará que la eficacia uniforme en el intervalo
 de 0'108 a 1'08 ADC se ha indicado para el Baño 1, que tiene
 un contenido de oro de 12 g/l. El Baño 5, que tiene un con-
 tenido de oro de 30 g/l. y la composición siguiente:

15

Cianuro de amonio y oro..... 40'8 g.
 Sulfamato de amonio 75 g.
 Hidrogenofosfato diamónico 87 g.
 Agua hasta 1 litro de disolución.

20

pH = 7'25 a 7'3

y que se hizo trabajar a 65-75°C, tenía una eficiencia de
 cátodo de 90% a 88'5%, trabajando a densidades de corriente
 de 2'2 a 4'4 ADC, y dicha alta eficiencia constante del cá-
 todo puede mantenerse en un intervalo de aproximadamente
 25 0'54 a 5'4 ADC.

EJEMPLO 3

El Baño 1 y el Baño 3 del Ejemplo 1 se emplearon para
 depositar por chapado 120 gramos de oro en cubas que tra-
 bajaban a 60°C, y una densidad de corriente de 0'54 ADC.

388292



Cada uno de los baños fué repuesto con oro a medida que se depositaba Au, para mantener el baño a 12 gramos de Au por litro. El Baño 1 se repuso con cianuro de amonio y oro y el Baño 3 se repuso con cianuro de potasio y oro. En el Baño 5 3, además de reponerse con oro, el pH tuvo que ser ajustado por adición de ácido fosfórico, para mantenerle en el intervalo de 5.2 a 6.5. Cada uno de los baños tenía una densidad inicial de 9.50 Bé. La densidad de cada uno de los baños se determinó a varios intervalos durante el ensayo.

10 Se comprobó que la densidad del Baño 1, un baño según esta invención, permanecía constante en 9.50 Bé durante la duración del ensayo. En el Baño 3, un baño convencional de chapado la densidad aumentó continuamente, y una vez que se hubieron depositado por chapado 60 gramos de oro de la 15 disolución, la densidad había aumentado a 120 Bé.

EJEMPLO 4

Los Baños 1, 2, 3 y 4 del Ejemplo 1 se emplearon 20 para depositar 120 gramos de oro por litro. Cada uno de los baños se hizo trabajar a 60°C, y se repuso con oro una vez que se hubieron depositado 3 a 4 gramos de oro. El Baño 1 se repuso con cianuro de amonio y oro, y los Baños 2, 3 y 4 se repusieron con cianuro de potasio y oro.

25 Una vez que se depositaron 120 gramos de oro de cada baño se determinaron las eficacias del cátodo de cada baño a 0.108, 0.32, 0.54 y 0.76 ADC. Los resultados se tabulan en la Tabla II y en la Figura 2.

388292



25 FEB. 1971

TABLA II

	<u>Densidad de corriente</u>	<u>Eficacia de cátodo de los baños después de depositados 120 q. de Au/litro</u>			
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
5	0°108 ADC	94%	83%	92%	67%
	0°32 ADC	90%	84%	77%	60%
	0°54 ADC	90%	70%	60%	59%
	0°76 ADC	94%	67%	46%	59%

10 La Tabla II y La Figura 2 muestra que la eficacia del cátodo del Baño 1, el baño de esta invención, permaneció alta y sustancialmente uniforme en el intervalo de densidades de corrientes usadas. Los Baños 2, 3 y 4 mostraban un marcado descenso de la eficacia de cátodo, particularmente a las
15 más altas densidades de corriente.

EJEMPLO 5

20 Se empleó el Baño 1 para depositar 0°06 mm. de oro sobre latón. El depósito era de color amarillo pálido, liso y tenía una dureza de 85 Knoop, determinada empleando un micromedidor de dureza. Se determinó que la rugosidad superficial era de menos de 0°001 mm.

25 El latón recubierto de oro se calentó a 450°C durante 1 hora, sin decoloración de depósito.

EJEMPLO 6

El Baño 1 se usó para formar sobre latón, depósitos de 0°0006, 0°0013, 0°0019 y 0°0026 mm. Las muestras se mantuvieron en una atmósfera de sulfuro de hidrógeno durante 1 semana. No se observaron decoloraciones, picaduras ni

388292



grietas.

Se observará que aunque la presente invención ha sido descrita con referencia a realizaciones específicas, pueden hacerse modificaciones y sustituciones sin apartarse del espíritu de esta Memoria.

REIVINDICACIONES

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para la deposición electrolítica de oro, que comprende depositar catódicamente oro a partir de un baño acuoso que tiene un pH en el intervalo de 5 a 8, estando dicho baño sustancialmente exento de iones de metales alcalinos, y conteniendo cianuro de amonio y oro como fuente de oro.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª en el que el baño sustancialmente exento de iones de metales alcalinos contiene al menos un compuesto que

28-6-73



proporciona al baño una conductividad de al menos 0'025 mho/cm y mantiene el baño en un pH de 5 a 8 durante la operación de chapado.

5 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el baño se hace trabajar en el intervalo de 20 a 90°C.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el baño se hace trabajar continuamente para producir un chapado de un espesor de 0'127 a 1'27 mm.

10 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho baño acuoso consiste esencialmente en cianuro y oro, sulfamato de amonio, fosfatos ácidos de amonio y ácido suficiente para ajustar el baño a un pH de 5 a 8.

15 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho baño acuoso consiste esencialmente en cianuro de amonio y oro, citrato de amonio y ácido suficiente para ajustar el pH de 5 a 8.

20 7ª.- Un procedimiento para la deposición electrolítica de oro.

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

Ry

388292

30 JUN



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

30 JUN. 1973

Madrid,

P.A.

PE

Alfonso de Lizaso
Per/Ecct

388292

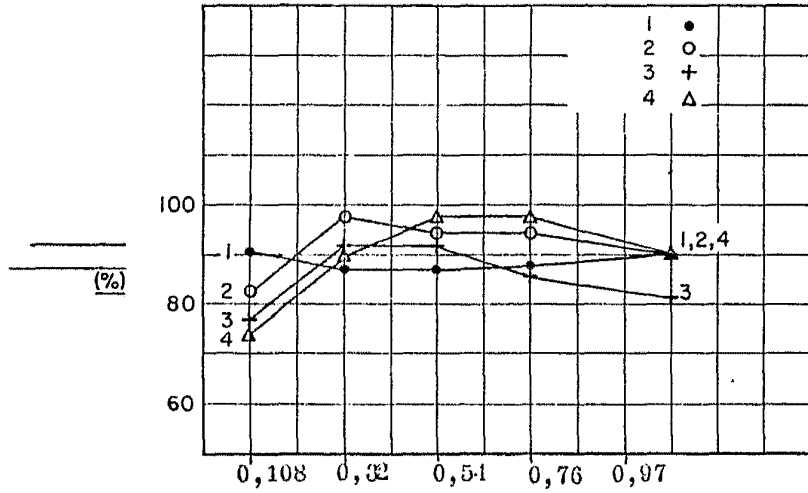


FIG. 1

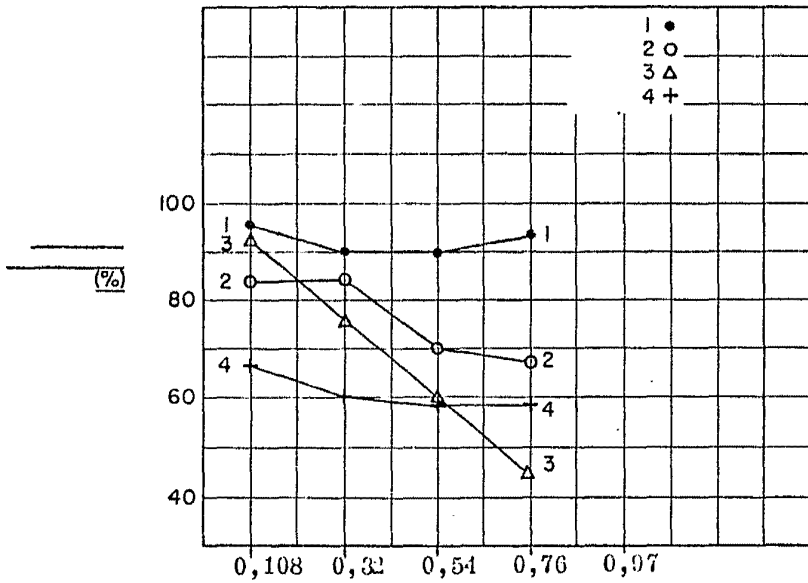


FIG. 2

Handwritten signature or name