

416493

18 OCT 1973



P.- 54.934

Case Nº B-1017

Div.

MEMORIA DESCRIPTIVA

C25D

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en 430 Mountain Avenue, Murray Hill, Nueva
Jersey, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN BAÑO ACUOSO DE
DEPOSICION ELECTROLITICA"
(Clase Internacional C23b)

11.10.73
C.M.H.

416493

16.10.73



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.

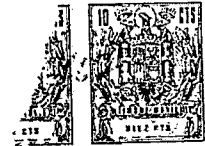
Hasta ahora se ha acostumbrado a utilizar los baños de dorado empleando sales complejas de oro y o bien potasio o sodio como fuente de oro, y se ha preferido el cianuro de potasio y oro por su solubilidad en agua comparativamente alta. Aunque se ha indicado que puede usarse el cianuro de amonio y oro, 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 opera-

11.10.73
C.M.H.

416493



ción de los procedimientos convencionales, a medida que el oro se deposita a partir del baño de chapado, se re-
pone añadiendo la sal compleja de metal alcalino y oro para restablecer la concentración de oro en disolución. A
5 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 pH se ajusta usualmente por adición de un ácido, tal como el fosfórico, tar-
10 tárico, cítrico, sulfúrico, sulfámico y similar. 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 ej. chapados que tienen un espe-
15 sor de 0'13 a 1'3 mm., ya que los baños se hacen funcionar continuamente durante períodos 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
20 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
25 técnica anterior, hasta ahora no se ha reconocido que se-



ría ventajoso emplear un baño sustancialmente exento de iones de metales alcalinos.

5 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 chapar 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° 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 sustancialmente constante durante la operación de chapado, y los 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.

10

15

20

Invención

Según la presente invención, se deposita oro electrolíticamente a partir de un baño que comprende una disolución acuosa que contiene, como fuente de oro, cian-

25

416493

10 JUN 1973



nuro 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.

5 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, 10 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 15 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 20 proporcionar un pH en el intervalo de aproximadamente 5'5 a 6'5.

25 Los baños convencionales de dorado contienen también con frecuencia abrillantadores y/o compuestos de metales pesados distintos del oro, por ej. Ag, Zn, Cd, Sn, Pb, As, Sb, Hg, Co, Ni y otros metales preciosos, que



5 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 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.

15 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 es de 5 a 8. Pueden añadirse otras sales de amonio, sales ácidas de amonio, u otros ácidos

20

25

416493



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

10 Como se ha indicado anteriormente, la adición de abrillantadores y otros compuestos para mejorar el recubrimiento o aleación con el oro es opcional, y está incluida en el 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
15 como impurezas, especialmente cuando estos compuestos se producen a escala comercial, y los baños de la presente invención pueden contener estas cantidades muy pequeñas de impurezas.

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

25 Una de las ventajas de esta invención es que los



5 baños pueden hacerse trabajar en un amplio intervalo de densidades de corriente, con alta eficiencia del cátodo, y la eficiencia es sustancialmente constante. El intervalo de densidades de corriente para una eficiencia catódica constante depende de la concentración de la disolución usada. Preferiblemente, un baño que contiene 12 gramos/litro de oro se haría trabajar a una densidad de corriente de 0'108 a 1'08 amperios por decímetro cuadrado (ADC). Un baño que tiene una concentración de oro de 10 aproximadamente 24 g/l. trabaja a una eficiencia de cátodo sustancialmente constante en un intervalo de aproximadamente 0'32 ADC a 5'4 ADC.

15 Los baños se hacen trabajar adecuadamente en un intervalo de temperaturas de aproximadamente 20°-90°C. El intervalo preferido es de aproximadamente 30°-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 20 tienen un espesor de, por ejemplo, 0'13 a 1'3 mm.

BAÑOS DE CHAPADO PREFERIDOS

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

416493

18 OCT.



BAÑO DE AMONIO TIPO A

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

BAÑO DE AMONIO TIPO B

	<u>Ingrediente</u>	<u>Gramos/litro</u>
10	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	

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

PREPARACION DE CIANURO DE AMONIO Y ORO

I-Empleando cianuro de oro

20 A una suspensión acuosa de cianuro de oro (que
contiene 88% de Au) se añade un ligero exceso, con respec
to a la cantidad estequiométrica, de NH⁴ OH, para formar
el compuesto complejo de cianuro de oro y amonio. En la
suspensión se hace burbujear una mezcla de aproximada-
mente 50:50 de aire y CNH, y el cianuro de oro se disuel-
25 ve. Esta disolución se calienta con cuidado (suavemente)

416493

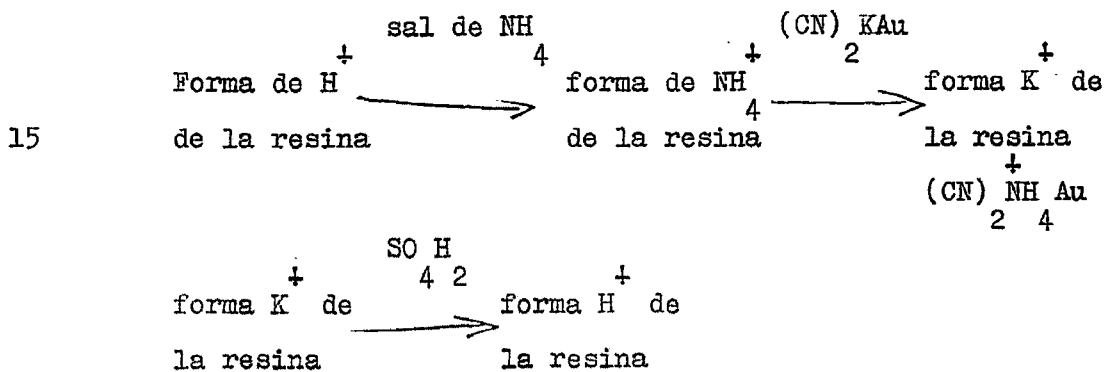
18 OCT. 1973



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 iones amoniacada. En este método, una resina de
10 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:



20 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
25 (vendida por la Rohm y Haas Company) para convertir la

11.10.73
C.M.H.

416493



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.

5 El cianuro de amonio y oro preparado de esta manera 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 eluído puede regenerarse a la sal de amonio, y volver a utilizarse.

10

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

EJEMPLO 1

15 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 y una densidad Baumé de 9'5°. Los baños

20 tenían la composición siguiente:

Baño 1	Cianuro de amonio y oro	16'3 g.
	Sulfamato de amonio	37'5 g.
	Fosfato ácido diamónico	43'5 g.
25	Agua, hasta 1 litro de disolución.	

416493



pH ajustado con ácido fosfórico a 6'1

Baño 2	Cianuro de potasio y oro	17'6 g.
	Sulfamato de amonio	37'5 g.
	Fosfato ácido diamónico	43'5 g.
5	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.
10	Agua, hasta 1 litro de disolución	
	pH ajustado con ácido fosfórico a 6'1	
Baño 4	Cianuro de potasio y oro	17'5 g.
	Citrato de amonio	26'5 g.
	Acido tetraamonio etilendiamin-	
15	tetracético	23 g.
	Agua, hasta 1 litro de disolución.	
	pH ajustado con ácido fosfórico a 6'1	

EJEMPLO 2

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 cunas que trabajaban 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 cátodo de los cuatro baños a cada una de las densidades de corriente. La eficacia del cáto-

416493

18 OCT. 1973



do se refiere a la cantidad real de dorado sobre el cátodo, determinada gravimétricamente, comparada con la cantidad teórica que debería haber sido depositada según la ley de Faraday. Los resultados se 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%
10	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 variación 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 Baño 4. La ventaja de trabajar a una eficacia de cátodo sustancialmente 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 sobre sustratos de ciertas formas complejas.

Se observará que la eficacia uniforme en el in-

416493



los baños tenía una densidad inicial de 9'5º Bé. La densidad de cada uno de los baños se determinó a varios intervalos durante el ensayo.

5 Se comprobó que la densidad del Baño 1, un baño según esta invención, permanecía constante en 9'5º 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 disolución, la densidad había aumentado
10 a 12º Bé.

EJEMPLO 4

Los Baños 1, 2, 3 y 4 del Ejemplo 1 se emplearon para depositar 120 gramos de oro por litro. Cada uno de los baños se hizo trabajar a 60ºC, y se repuso con oro
15 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.

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
20 tabulan en la Tabla II y en la Figura 2.



1970

TABLA II

Densidad de corrienteEficacia de cátodo de los baños después de depositados 120 g. de Au/litro

		<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%

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 corriente usadas. Los Baños 2, 3 y 4 mostraban un marcado descenso de la eficacia de cátodo, particularmente a las más altas densidades de corriente.

15

EJEMPLO 5

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.

20

El latón recubierto de oro se calentó a 450°C durante 1 hora, sin decoloración del 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 mues-

25

416493



tras se mantuvieron en una atmósfera de sulfuro de hidrógeno durante 1 semana. No se observaron decoloraciones, picaduras ni grietas.

5 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.

10

REIVINDICACIONES

15


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:

20

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

25

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación

 11.10.73
C.M.H.

416493



1ª, en el que el baño acuoso final consta esencialmente de cianuro de amonio y oro, sulfamato de amonio, fosfatos ácidos de amonio, y un ácido pH de 5 a 8.

5 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el baño acuoso final consta esencialmente de cianuro de amonio y oro, citrato de amonio, y un ácido hasta pH de 5 a 8.

4ª.- Un procedimiento para preparar un baño acuoso de deposición electrolítica.

10 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.

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

15

Madrid, 10 OCT. 1973

P.A.

11.10.73
C.M.H.



416493

18 OCT. 1973

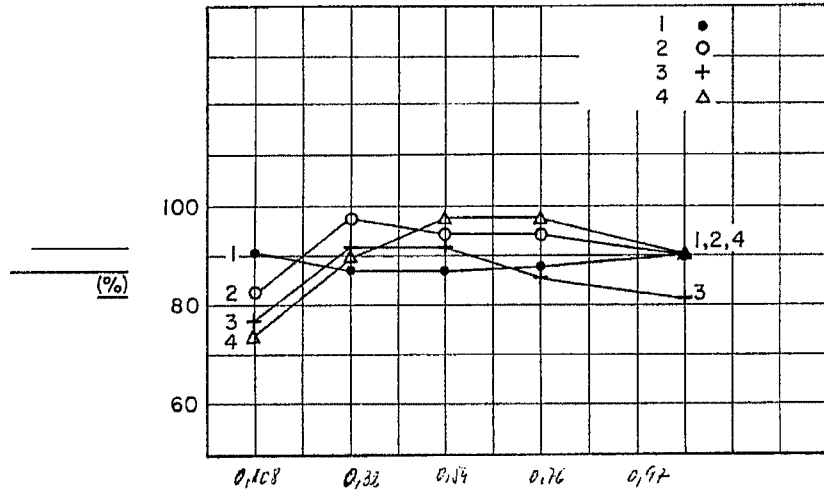


FIG. 1

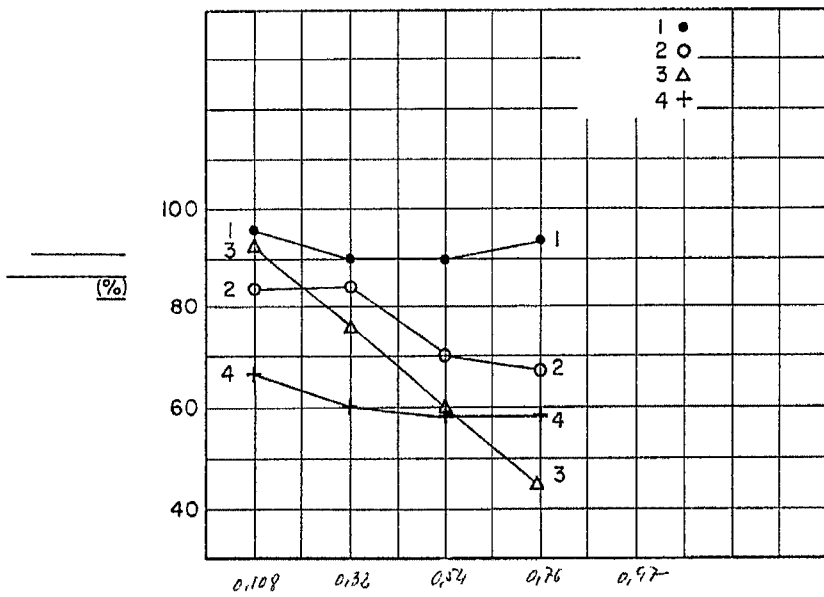


FIG. 2

Oscar de Eizaburu
Per P. Ador