

438407

COPIA  
438407

4 OCT. 1976

MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención a nombre de:  
SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-  
lidad alemana, domiciliada en l Berlin -  
65, Müllerstrasse 170-172 y 4619 Bergka-  
men, Waldstrasse 14, (ALEMANIA); por: -  
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN  
BAÑO PARA LA DEPOSICION DE ORO POR VIA -  
GALVANICA".

Incl. en C 25-D ---ooo000ooo---

El invento se refiere a un procedimiento para la -  
preparación de un baño exento de cianuro para la deposición  
de oro por vía galvánica.

5 Ya son conocidos baños cianúricos alcalinos para el  
dorado galvánico. Se caracterizan por su sobresaliente esta-  
bilidad y robustez, y son utilizados con frecuencia. No obs-  
tante, su desventaja estriba en la extraordinaria toxicidad -  
de los cianuros contenidos en ellos, por lo cual aparecen co-  
mo peligrosos desde los puntos de vista de higiene del traba-  
10 jo y de la técnica de aguas residuales.

Ya se han conocido también electrolitos neutros de oro, que contienen un aurocianuro, arsénico trivalente y, en calidad de agente donador de azufre, un tiosulfato de metal alcalino (DT-05 20 10 725). No obstante, estos electrolitos contienen también cianuros y poseen la desventaja adicional de no actuar ni formando brillo ni manteniendo el brillo y de no actuar tampoco nivelando.

Finalmente, ya se han propuesto baños de oro alcalinos, exentos de cianuro que contienen oro en forma de sulfito y aditivos reforzadores del brillo (DT-05 16 21 180). Tales complejos de sulfito y de oro tienen sin embargo una insatisfactoria estabilidad y forman oro elemental, incluso con un exceso extraordinariamente elevado de iones sulfito libres, un largo reposo de la solución con lo cual la solución se hace inutilizable.

Por lo tanto, es misión del presente invento desarrollar un procedimiento para la preparación de un baño estable que supere las desventajas de los baños de oro conocidos y que haga posible la deposición de oro por vía galvánica, relativamente atóxica con buenas propiedades tecnológicas y decorativas junto con un grado de pureza simultáneamente elevado.

La misión se resuelve de acuerdo con el invento por medio de un baño que está caracterizado por un contenido de oro en forma de un complejo de tiosulfato.

Como tales complejos de tiosulfato deben entenderse complejos de composición variable con oro como átomo central y, por lo menos, un ligando de tiosulfato. La composición apropiada

ximada de estos complejos puede corresponder a la fórmula

$M_3 - 12 [Au_{1-2} (S_2O_3)_{2-7}]$  en la que M significa un  
equivalente de metal, por ejemplo de sodio. Estos complejos  
de tiosulfato y de oro son en sí conocidos o pueden ser pre-  
parados de acuerdo con procedimientos en sí conocidos.

5

El ditiosulfatoaurato (I) de sodio ( $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$  ·  
2 H<sub>2</sub>O) puede ser preparado, por ejemplo, por reducción de te-  
tracloroaurato (III) de sodio en solución acuosa neutra con -  
tiosulfato y por precipitación con alcohol del complejo forma-  
do.

10

De manera similar, puede ser preparado el compuesto  
heptatiosulfatodisaurato (I) de sodio ( $Na_{12}[Au_2(S_2O_3)_7]$ ) y pue-  
de ser aislado a partir de una solución acuosa.

15

Los complejos de tiosulfato y de oro a utilizar de  
acuerdo con el invento son bien solubles en agua. La concentra-  
ción de oro en el baño de acuerdo con el invento puede ser con-  
venientemente de 0,1 g de oro/litro hasta la saturación, prefe-  
riblemente de 3 g hasta 30 g de oro/litro. Los complejos de -  
tiosulfato y de oro son añadidos al baño en forma previamente  
terminada o son preparados en este baño propiamente dicho. De  
modo ventajoso la solución puede contener además tiosulfato en  
exceso en una proporción en peso de metal: tiosulfato hasta -  
de aproximadamente 1:20. La concentración de tiosulfato en la  
solución es convenientemente de por lo menos 1 g/litro, prefe-  
riblemente de 20 g hasta 500 g/litro.

20

Como tiosulfato deben entenderse en este caso las -  
sales de amonio y/o de metales alcalinos, preferiblemente las

sales de sodio o potasio, el ácido tiosulfúrico o sus aductos con compuestos básicos, tales como por ejemplo con aminas o poliaminas.

5 Dado que el oro se disuelve anódicamente de modo difícil en soluciones de tiosulfato y por lo tanto se trabaja con ánodos insolubles, tal como por ejemplo con titanio platinado, se añaden al baño en caso deseado, además, agentes reductores, tales como por ejemplo nitritos o sulfitos, preferiblemente en forma de sus sales de metales alcalinos, tales como -  
10 por ejemplo las sales de sodio o de potasio. En calidad de otros aditivos, el baño puede contener además componentes en sí usuales. Estos son, por ejemplo, sales conductoras, tales como sales de amonio o de metales alcalinos de ácidos inorgánicos o de ácidos orgánicos débiles, tales como por ejemplo ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido carbónico, ácido bórico, ácido  
15 sulfámico, ácido acético, ácido cítrico y otros.

Además de ello, el baño puede contener sustancias reguladoras del valor de pH, convenientemente las mezclas tampoadoras orgánicas y/o inorgánicas usuales para ello, tales como  
20 por ejemplo fosfato disódico, carbonatos de metal alcalino, boratos de metales alcalinos, acetatos de metales alcalinos, metabisulfitos de metales alcalinos o una mezcla de ácido bórico y etilenglicol.

El valor del pH del baño puede ser de desde aproximadamente 4 a 13, preferiblemente de desde 5 a 11. Se trabaja convenientemente a temperaturas de aproximadamente 10° a 80°C, preferiblemente de 20° a 55°C, pasando a utilizarse densidades  
25

de corriente de aproximadamente 0,1 a 2 amperios/dm<sup>2</sup>.

La utilización del baño de acuerdo con el invento se efectúa de modo en sí conocido.

5 Los revestimientos de oro depositados a partir del baño de acuerdo con el invento son altamente brillantes y se caracterizan sobre todo, incluso en el caso de revestimientos gruesos, por su sobresaliente ductilidad. El baño trabaja además de ello también nivelando ya a partir de 3  $\mu\text{m}$  y es apropiado para la deposición de capas de oro tanto delgadas como también gruesas. En el caso de utilización de bajas densidades de corriente, por ejemplo de 0,1 a 0,5 amperios/dm<sup>2</sup> se obtienen revestimientos de oro de elevada pureza con excelente conductividad eléctrica. Si se somete a electrólisis con 0,4 - 1,2 amperios/dm<sup>2</sup>, resultan revestimientos de oro con elevada dureza (120-160 Vickers) con buena resistencia a la abrasión. Como ventaja especial, el baño de acuerdo con el invento proporciona finalmente un modo de trabajo exento de cianuro y por consiguiente relativamente atóxico, con lo cual se logra una mejora de la higiene en el trabajo y una disminución del gasto en lo que se refiere al tratamiento de las aguas residuales.

10

15

20

Los siguientes ejemplos sirven para explicar el invento.

#### EJEMPLO 1

Composición del baño.

25 Oro en forma de ditiosulfatoaurato (I) de sodio

	$\text{Na}_3\sqrt{\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,04 molar = 7,9 g de oro/litro
	Tiosulfato de sodio	
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,5 molar = 119 g/litro
	Sulfito de sodio	
5	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	0,06 molar = 7,6 g/litro
	Tetraborato de sodio	
	$\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	0,015 molar = 6,4 g/litro

Condiciones de trabajo:

	Valor de pH (ajustado con NaOH):	9,0
10	Temperatura:	25°C
	Recirculación del electrolito y movimiento de los cátodos	
	Densidad de corriente:	0,1 a 1,5 amperios/dm <sup>2</sup>
	Anodo:	titanio platinado

Resultados:

- 15 Si en esta solución se sumerge una luneta de reloj cuidadosamente desengrasada constituida por latón con contenido de plomo y se le somete a electrólisis durante aproximadamente 20 minutos, se obtiene sobre ella una capa de oro brillante de 6 a 7  $\mu\text{m}$  de espesor, que está libre de poros.

20 EJEMPLO 2

Composición del baño:

	Oro en forma de heptatiosulfatoaurato (I) de sodio	
	$\text{Na}_{12}\sqrt{\text{Au}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_7} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	0,04 molar = 15,7 g de oro/litro
	Tiosulfato de sodio	
25	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,8 molar = 240 g/litro

	Sulfito de sodio	
	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	0,1 molar = 12,6 g/litro
	Acido bórico	
	$\text{B}(\text{OH})_3$	0,3 molar = 18,6 g/litro
5	Etilénglicol	
	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	0,6 molar = 37,2 g/litro

Condiciones de trabajo:

	Valor de pH :	6,8
	Temperatura:	23°C
	Anodos:	titanio platinado
10	Densidad de corriente	0,3 a 1,5 amperios/dm <sup>2</sup> .

Resultados:

Una chapa de cobre raspada y arañada con una superficie de aproximadamente 1 dm<sup>2</sup> es dorada durante 15 minutos en este electrolito. Las finas estrías provocadas por el raspado están después de ello claramente niveladas.

EJEMPLO 3

Composición del baño:

	Oro en forma de ditiosulfatoaurato (I) de sodio	
	$\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,05 molar = 10 g de oro/litro
20	Tiosulfato de sodio	
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,5 molar = 119 g/litro
	Sulfito de sodio	
	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	0,05 molar = 6,3 g/litro
	Dihidrógenofosfato de potasio	
25	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0,02 molar = 2,7 g/litro

Metabisulfito de potasio

$K_2S_2O_5$  0,05 molar = 11,1 g/litro

Condiciones de trabajo:

Valor de pH: 6,9  
5 Temperatura: 20°C  
Anodo: Carbón  
Densidad de corriente: 0,1 a 1,2 A/dm<sup>2</sup>

Resultado:

10 Un circuito impreso con una superficie total de aproximadamente 0,7 dm<sup>2</sup> es dorado en esta solución durante 6 minutos. El revestimiento de oro, de aproximadamente 2,5 μm de espesor, está libre de poros y puede ser soldado de modo sobresaliente.

EJEMPLO 4

15 Composición del baño:

Oro en forma de ditiosulfatoaurato (I) de sodio

$Na_3[Au(S_2O_3)_2] \cdot 2 H_2O$  0,05 molar = 9,85 g de oro/litro.

Tiosulfato de sodio

$Na_2S_2O_3$  1,0 molar = 156 g/litro

20 Sulfito de sodio

$Na_2SO_3$  0,1 molar = 12,6 g/litro

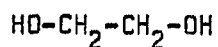
Metabisulfito de potasio

$K_2S_2O_5$  0,01 molar = 2,2 g/litro

Acido bórico

25  $B(OH)_3$  0,15 molar = 18,6 g/litro

Etilénglicol



0,3 molar = 37,2 g/litro

Condiciones de trabajo:

5 Valor de pH: 6,5  
Temperatura: 22°C  
Anodos: titanio platinado.

Resultados:

10 En un tambor se someten a dorado conexiones de entrada de diodos con una superficie total de  $1 \text{ m}^2$  con una densidad media de corriente de  $0,1 \text{ amperios/dm}^2$ . Los revestimientos de  $2 \mu\text{m}$  de espesor están libres de poros y pueden ser soldados - bien incluso después de un largo tiempo de almacenamiento du - rante algunos meses.

N O T A

15 Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para la preparación de un baño para deposición de oro por vía galvánica, caracterizado porque el oro se adiciona en forma de un complejo de tiosulfato, estando prevista una concentración desde 0,1 g de oro/litro, hasta saturación, preferiblemente de 3 g a 30 g de oro/litro.

20 2.- Procedimiento, según reivindicación anterior, caracterizado porque el tiosulfato se encuentra en exceso y en concentraciones de por lo menos 1 g/litro, preferiblemente de 20 g/litro hasta 500 g/litro, y siendo dicho tiosulfato de amonio o de metal alcalino, preferiblemente tiosulfato de sodio o 25 de potasio.

3.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se ajusta el valor de pH del baño entre 4 y 13, preferiblemente de 5 a 11, y las temperaturas de 10 a 80°C preferiblemente de 20°C hasta 55°C.

5

4.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN BAÑO PARA LA DEPOSICION DE ORO POR VIA GALVANICA".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 JUN. 1975.

CARLOS FERNANDEZ GABELAS  
P.P.

