

-4 OCT. 1976

COPIA

32402

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 Bergke-
men, Walstrasse 14, (ALEMANIA); por: "PRO-
CEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN BA-
ÑO PARA LA DEPOSICION DE ALEACIONES DE -
METALES NOBLES POR VIA GALVANICA".

Iná. C. 250

-----ooo000ooo-----

El invento concierne a un procedimiento para la pre-
paración de un baño de cianuro para la deposición de aleacio -
nes de metales nobles por vía galvánica.

5 Ya son conocidos baños cianuricos para la deposición
por vía galvánica de metales nobles, tales como oro, plata o
paladio así como aleaciones de los mismos entre sí y también
con otros metales tales como cobre, níquel, cobalto, cadmio,
estaño, zinc o arsénico.

10 No obstante, su desventaja estriba en la extraordina-
ria toxicidad de los cianuros contenidos en ellos, por lo cual
aparecen como peligrosos desde los puntos de vista de higiene

del trabajo y de la técnica de las aguas residuales. Además es sabido que dichos baños contienen, como aditivos que proporcionan brillo, compuestos de azufre, tales como tiourea, tiocianatos de metales alcalinos o tiosulfatos de metales alcalinos -
5 (DT-OS 22 33 783, DT-OS 19 23 786, DT-OS 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.

10 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-OS 16 21 180). Tales complejos de sulfito y de oro tienen sin embargo la desventaja de una pequeña estabilidad y forman oro elemental incluso con
15 un elevado exceso de iones sulfito libres después de largo reposo de la solución, con lo cual la solución se hace inutilizable.

Es misión del presente invento, por lo tanto, desarrollar un procedimiento para la preparación de un baño estable que al mismo tiempo que evite las desventajas de los baños conocidos, haga posible la deposición por vía galvánica exenta
20 de cianuro, de aleaciones de los metales nobles oro, plata y paladio tanto entre ellos como también con los metales cobre, cadmio, arsénico, antimonio, níquel, cobalto, plomo, zinc y estaño, con buenas propiedades tecnológicas.
25

Esta misión es resuelta de acuerdo con el invento por medio de un baño que está caracterizado porque contiene un

metal noble en forma de un complejo de tiosulfato.

Como metales complejos de tiosulfato se deben entender complejos de composición variable con oro, plata o paladio como átomo central y al menos un ligando de tiosulfato.

5 Estos complejos de tiosulfato son en sí conocidos o pueden ser preparados de acuerdo con métodos en sí conocidos.

Así, por ejemplo, puede prepararse $\text{Na}_3 \overline{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2}$. $2 \text{H}_2\text{O}$, mezclando una solución amoniacal de nitrato de plata con tiosulfato de sodio y precipitando el complejo formado por medio de nitrato de potasio y alcohol-

10

El ditiosulfatoaurato (I) de sodio ($\text{Na}_3 \overline{\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2}$. $2 \text{H}_2\text{O}$) puede ser preparado, por ejemplo, por reducción de tetracloroaurato (III) de sodio ($\text{Na} \overline{\text{AuCl}_4}$) con tiosulfato y por precipitación con alcohol del complejo formado.

15 Un complejo de tiosulfato y de paladio $\text{K}_2 \overline{\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2}$ precipita si se mezcla una solución acuosa de tetracloropaladato (II) de potasio ($\text{K}_2 \overline{\text{PdCl}_4}$) con una cantidad estequiométrica de tiosulfato y se le disuelve en exceso del mismo con color rojo cereza.

20 Los complejos de tiosulfato $\text{Na}_3 \overline{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2}$, $\text{Na}_4 \overline{\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3}$, $\text{Na}_4 \overline{\text{Au}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3}$ y $\text{Na}_4 \overline{\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_3)_3}$ pueden ser preparados de manera análoga. Además de ello, el baño puede contener ventajosamente por lo menos uno de los metales de aleación cobre, cadmio, cobalto, níquel, arsénico, antimonio, manganeso, indio, zinc, plomo o estaño, a saber convenientemente en forma de un compuesto soluble en agua, por ejemplo en forma de sulfato, cloruro, nitrato, acetato o citrato o en for

25

ma de complejo, tal como por ejemplo su complejo con amina, complejo de quelato o también complejo de tiosulfato.

5 Los metales nobles oro, plata y paladio pueden estar contenidos, referido al contenido de metal, en concentraciones de 0,01/litro hasta de 70 g/litro, y los metales de aleación cobre, níquel, cobalto, manganeso, zinc, cadmio, indio, estaño, plomo, antimonio y arsénico pueden estar contenidos en dicho baño en concentraciones en cada caso de 0,001 g hasta 100 g/litro.

10 Los compuestos de tiosulfato de los metales mencionados son bien solubles en el baño en el caso de un exceso de tiosulfato (proporción molar de metal/tiosulfato de 1:2 o mayor).

15 Como tiosulfato deben entenderse sales de amonio y/o de metales alcalinos, preferiblemente las sales de sodio o de potasio del ácido tiosulfúrico o sus aductos con compuestos básicos, tal como por ejemplo con aminas o poliaminas. La concentración de tiosulfato es en una solución convenientemente por lo menos de 1 g/litro, preferiblemente de 20 g a 500 g/litro.

20 Cuando se trabaja, por ejemplo, con ánodos de plata o cobre es ventajoso trabajar con elevadas concentraciones de tiosulfato, para garantizar su óptima solubilidad anódica. Cuando se trabaja con ánodos insolubles se agregan al baño en caso deseado, además, agentes reductores, tales como, por ejemplo, 25 nitritos, oxalatos o sulfitos, preferiblemente en forma de sus sales de metales alcalinos, tales como sales de sodio o de potasio.

Como otros aditivos, el baño puede contener además -
componentes en sí usuales. Estos son, por ejemplo, sales conduc-
toras, tales como sales de amonio o de metales alcalinos de -
ácidos inorgánicos o de ácidos orgánicos débiles, por ejemplo
5 ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido carbónico, ácido bóri-
co, ácido sulfámico, ácido acético, ácido cítrico y otros.

Además de ello el baño puede contener sustancias regu-
ladoras del valor del pH, convenientemente las mezclas tampona-
doras orgánicas y/o inorgánicas usuales para ello, tales como
10 por ejemplo fosfato disódico, carbonatos de metales alcalinos,
boratos de metales alcalinos, acetatos de metales alcalinos, ci-
tratos de metales alcalinos, metabisulfitos de metales alcali-
nos, o una mezcla de ácido bórico y etilén-glicol.

El valor del pH de los baños puede ser de desde apro-
ximadamente 4 a 13, preferiblemente de desde 5 a 11. Los baños
15 son hechos trabajar convenientemente a temperaturas de aproxi-
madamente 10° a 80°C, preferiblemente desde 20° a 55°C, utili-
zándose densidades de corriente de aproximadamente 0,1 a 5 am-
perios/dm².

A partir del baño de acuerdo con el invento pueden
20 depositarse por vía galvánica aleaciones de metales nobles tan-
to binarias o ternarias como también cuaternarias, que se ca-
racterizan por una calidad especial y que son superiores en -
cuanto a sus propiedades a los revestimientos depositados a -
25 partir de baños conocidos.

De acuerdo con el invento pueden prepararse, por -
ejemplo, aleaciones binarias de metales nobles especialmente

interesantes desde el punto de vista técnico, por ejemplo una aleación de oro y plata de 12 a 14 quilates, que tiene un aspecto similar al de la plata y que es estable frente al deslustro. Esta aleación puede ser utilizada ventajosamente tanto en la industria electrotécnica como también para finalidades decorativas. Una aleación binaria de plata-níquel preparada de acuerdo con el invento con contenidos de níquel hasta de 1% en peso es extraordinariamente dura (microdureza Vickers $HV_{010} = 310 \text{ kp/mm}^2$) y es máximamente apropiada para la fabricación de contactos eléctricos.

En cuanto a aleaciones ternarias preparadas de acuerdo con el invento pueden mencionarse especialmente aleaciones de oro-cobre-cadmio con contenidos de oro de aproximadamente 8 a 23 quilates. Dependiendo de la proporción de oro pueden lograrse de este modo colores que van desde el amarillo, pasando por el rosado, hasta el rojo, siendo las aleaciones sorprendentemente estables frente al deslustrado con contenidos superiores de alrededor de 15 quilates. Son de calidad sobresaliente también aleaciones de 16 a 20 quilates, que tienen durezas de 320 a 450 Kp/mm^2 . Desempeñan un papel importante cuando se emplean, por ejemplo, oro fino en la industria electrónica, así como en el dorado decorativo de gafas, relojes, pulseras y otras piezas.

De acuerdo con el invento pueden obtenerse, además, aleaciones ternarias de plata-cobre-zinc con contenidos de plata superiores a 80% en peso, que son extraordinariamente estables frente al deslustrado. En lo que se refiere al color pro-

pio y a la ductilidad se destacan entre ellas las aleaciones -
que contienen hasta 10% en peso de zinc y alrededor de 1 a 3%
en peso de cobre.

5 A partir del electrolito de acuerdo con el invento pug
den depositarse también aleaciones cuaternarias, por ejemplo -
aleaciones de oro-plata-cobre-paladio, que además de poseer una
sobresaliente conductividad eléctrica son pobres en microten -
siones hasta llegar a un espesor de capa de 8 μ m y tienen una
resistencia al desgaste 50 veces mejor que la del oro fino.

10 El baño de acuerdo con el invento se caracteriza ade-
más porque puede ser hecho trabajar tanto con ánodos solubles,
tales como por ejemplo ánodos de plata o ánodos de cobre o bien
ánodos de plata y cobre, como también con ánodos insolubles, ta-
les como por ejemplo titanio platinado o carbón.

15 Además de ello se ha logrado también la ventaja espe-
cial de un modo de trabajo exento de cianuro, es decir relati-
vamente atóxico, con lo cual se logra una mejora en la higiene
del trabajo y una disminución del gasto en lo que se refiera al
tratamiento de las aguas residuales.

20 A causa de su composición especial, éste permite in-
cluso sin ninguna desventaja una adición original de sales que
contienen cianuro, ya que éstas a causa del contenido de tio-
sulfato son transformadas inmediatamente en tiocianatos, menos
tóxicos.

25 EJEMPLO 1

Composición del baño

- Plata en forma de ditiosulfatoargentato (I) de sodio
 $\text{Na}_3 \left[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \right] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 0,04 molar = 4,3 g de plata/
litro
- Oro en forma de disulfitoaurato (I) de sodio
 $\text{Na}_3 \left[\text{Au}(\text{SO}_3)_2 \right]$ 0,04 molar = 7,9 g de oro/li-
tro
- 5 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 Na_2SO_3 0,05 molar = 6,3 g/litro
Tetraborato de sodio
 $\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 0,01 molar = 4,28 g/litro
- 10 Condiciones de trabajo
Valor de pH: 9,3
Temperatura: 23°C
Densidad de corriente utilizable 0,1 a 2 amperios/dm²
Movimiento del electrolito o de los cátodos,
- 15 Anodos: titanio platinado

Resultados:

- En las condiciones indicadas se obtiene una aleación de oro y plata de aproximadamente 14 quilates con un color blanco similar al de la plata. Dependiendo de las condiciones de concentración de los metales de la aleación, se pueden depositar revestimientos con aproximadamente 0 a 100% de plata o respectivamente de oro.
- 20

EJEMPLO 2

Composición del baño

- 25 Plata en forma de óxido de plata (I)
 Ag_2O 0,03 molar = 6,96 g de plata/litro

Paladio en forma de sulfato de paladio

| | | |
|----|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | PdSO_4 | 0,12 molar = 11,0 g de paladio/litro. |
| | Glicina | |
| | $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ | 0,25 molar = 18,8 g/litro |
| 5 | Tiosulfato de sodio | |
| | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 1,5 molar = 237 g/litro |
| | Sulfito de potasio | |
| | K_2SO_3 | 0,1 molar = 16 g/litro |
| | Acido bórico | |
| 10 | H_3BO_3 | 0,01 molar = 0,6 g/litro |

Condiciones de trabajo:

| | |
|--------------|-------------------|
| Valor de pH: | 10,2 |
| Temperatura: | 30°C |
| Anodo: | titanio platinado |

15 Resultado:

Se obtiene una aleación de plata-paladio que contiene alrededor de 5% en peso de paladio.

EJEMPLO 3

Composición del baño:

| | | |
|----|--|------------------------------------|
| 20 | Plata en forma de sulfato de plata | |
| | Ag_2SO_4 | 0,08 molar = 17,3 g de plata/litro |
| | Cobre en forma de cuprotiosulfato de sodio | |
| | $\text{Na}_2\text{[Cu}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ | 0,04 molar = 5,1 g de cobre/litro |
| | Tiosulfato de sodio | |
| 25 | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ | 0,4 molar = 95 g/litro |

Sulfito de sodio

Na_2SO_3 0,4 molar = 50 g/litro

Tetraborato de sodio

$\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 0,004 molar = 1,7 g/litro

5 Condiciones de trabajo

Valor de pH: 9,6

Temperatura: 20°C

Densidad de corriente: 0,1 a 2 amperios/dm²

Anodo: aleación de Ag-Cu o titanio platinado.

10 Resultados:

Se obtiene una aleación de plata y cobre con un aspecto algo más oscuro que el de la plata, que posee aproximadamente 24 a 28% en peso de cobre. En el caso de otras proporciones de concentración de Ag-Cu en el líquido del baño pueden depositarse también aleaciones más pobres en plata o más ricas en plata.

15

EJEMPLO 4:

Composición del baño:

Plata en forma de cloruro de plata

20 AgCl 0,3 molar = 32,4 g de plata/litro

Cadmio en forma de sulfato de cadmio

$\text{CdSO}_4 \cdot 3/8 \text{H}_2\text{O}$ 0,008 molar = 0,89 g de cadmio/litro.

Tiosulfato de sodio

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 2,0 molar = 476 g/litro.

25 Sulfito de sodio

Na_2SO_3 0,04 molar = 5,04 g/litro

Hidrogenofosfato disódico

Na_2HPO_4 0,04 molar = 5,6 g/litro

Condiciones de trabajo:

Valor de pH: 10,0

5 Anodo: plata

Resultados:

Se obtiene una aleación de plata y cadmio con aproximadamente 0,1 a 1% en peso de cadmio. Su estabilidad frente al -
deslustrado es claramente mejor que la de la plata pura. Con -
10 concentraciones modificadas del baño de los metales de la alea-
ción se pueden depositar también otras aleaciones de plata,

EJEMPLO 5

Composición del baño:

Plata en forma de ditiosulfatoargentado (I) de sodio

15 $\text{Na}_3 \left[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \right] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 0,25 molar = 26,9 g de plata/li-
tro

Cobre en forma de etilendiaminotetraace-
tato de cobre, sal disódica

$\text{Cu} \left(\begin{array}{c} \text{OOC} \\ \text{OOC} \end{array} \right) \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \left(\begin{array}{c} \text{COONa} \\ \text{COONa} \end{array} \right)_2$ 0,15 molar = 9,50 g de cobre/li-
tro

Tiosulfato de sodio

20 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 0,75 molar = 186 g/litro

Sulfito de potasio

K_2SO_3 0,05 molar = 7,9 g/litro

Arsenito de sodio

Na_3AsO_3 0,001 molar = 0,19 g/litro

25 Dihidrogenofosfato de sodio

NaH_2PO_4 0,05 molar = 6,0 g/litro

Condiciones de trabajo:

| | | |
|---|------------------------|------------------------------------|
| | Valor de pH: | 7,2 |
| | Temperatura: | 25°C |
| | Anodos: | titanio platinado |
| 5 | Densidad de corriente: | 0,1 a 2 amperios/dm ² . |

Resultados:

A partir de este baño se obtiene una aleación de plata, que contiene aproximadamente 10 a 12% en peso de cobre. Es de color plateado y brillante (tal como la plata fina Sterling).
10 Si se escoge otra proporción de las concentraciones de plata o de cobre en el baño, pueden depositarse también aleaciones con otras composiciones diferentes.

EJEMPLO 6

Composición del baño:

| | | |
|----|--|-----------------------------------|
| 15 | Oro en forma de heptatiosulfatodiaurato (I) de sodio | |
| | $\text{Na}_{12} [\text{Au}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_7] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ | 0,03 molar = 11,8 g de oro/litro |
| | Cobre en forma de cuprotiosulfato de sodio | |
| | $\text{Na}_2\text{Cu}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ | 0,3 molar = 38,1 g de cobre/litro |
| | Tiosulfato de sodio | |
| 20 | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ | 1,2 molar = 297,8 g/litro |
| | Sulfito de sodio | |
| | Na_2SO_3 | 0,3 molar = 37,8 g/litro |
| | Acido bórico | |
| | $\text{B}(\text{OH})_3$ | 0,3 molar = 18,6 g/litro |
| 25 | 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: | 28°C |
| | Anodos: | titanio platinado |
| 5 | Densidad de corriente: | 0,3 a 1,5 amperios/dm ² . |

Resultados:

Se obtiene una aleación de oro de aproximadamente 18 quilates con color rosado. La composición de la aleación depende de las concentraciones de los metales en el líquido del baño y de la densidad de corriente que se utilice. El rendimiento catódico de la corriente es de casi 100%.

EJEMPLO 7

Composición del baño:

| | | |
|----|--|---------------------------------------|
| | Oro en forma de disulfitoaurato (I) de sodio | |
| 15 | $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]$ | 0,05 molar = 9,85 g de oro/litro |
| | Paladio en forma de etilendiamino-tetraacetato de paladio, sal disódica | |
| | $\text{Pd} \left(\begin{array}{l} \text{OOC} \backslash \\ \text{OOC} \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} / \text{COONa} \\ \backslash \text{COONa} \end{array} \right)_2$ | 0,05 molar = 5,37 g de paladio/litro. |
| | Tiosulfato de amonio | |
| 20 | $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 1,0 molar = 148 g/litro |
| | Sulfito de amonio | |
| | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ | 0,1 molar = 11,8 g/litro |
| | Acido bórico | |
| | $\text{B}(\text{OH})_3$ | 0,3 molar = 18,6 g/litro |
| 25 | Etilenglicol | |
| | $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ | 0,6 molar = 37,2 g/litro |

Condiciones de trabajo:

Valor de pH: 6,4

Temperatura: 22°C

Anodos: titanio rodiado.

5

Resultados:

A partir de este electrolito de acuerdo con el invento se obtiene una aleación de oro con aproximadamente 5% en peso de paladio. El revestimiento tiene el color de oro chapado y es extraordinariamente dúctil incluso con espesores de capa superiores a 10 μm .

10

EJEMPLO 8

Composición del baño:

Oro en forma de disulfitoaurato (I) de sodio

$\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2 \cdot \bar{7}$ 0,03 molar = 5,9 g de oro/litro

15

Plata en forma de ditiosulfatoargentato (I) de sodio

$\text{Na}_3\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot \bar{7} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 0,05 molar = 5,39 g de plata/litro

Cadmio en forma de tiosulfato de cadmio

CdS_2O_3 0,1 molar = 11,2 g de cadmio/litro

Tiosulfato de sodio

20

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 1,5 molar = 372,3 g/litro

Sulfito de potasio

K_2SO_3 0,15 molar = 23,7 g/litro

Tetraborato de sodio

$\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 0,02 molar = 8,6 g/litro

25

Condiciones de trabajo:

Valor de pH: 10,0

Temperatura: 45°C
Anodos: titanio platinado.

Resultados:

5 Se obtiene a partir de este electrolito una aleación que contiene aproximadamente 48% en peso de cadmio, 30% en peso de plata y 15% en peso de oro. El revestimiento es de color oscuro y brillante. Por disminución del contenido de cadmio en el baño y elevación de la concentración de plata se obtienen deposiciones brillantes y claras.

10 EJEMPLO 9

Composición del baño:

Plata en forma de ditiosulfatoargentato (I) de sodio

$\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 0,05 molar = 5,4 g de plata/litro

Oro en forma de ditiosulfatoaurato (I) de sodio

15 $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 0,06 molar = 11,8 g de oro/litro

Cobre en forma de cuprotiosulfato de sodio

$\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ 0,3 molar = 19,0 g de cobre/litro

Tiosulfato de sodio

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,5 molar = 79,1 g/litro

20 Sulfito de sodio

Na_2SO_3 0,25 molar = 31,5 g/litro

Tetraborato de sodio

$\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 0,03 molar = 12,8 g/litro

Condiciones de trabajo:

25 Valor de pH: 9,2
Temperatura: 19°C
Anodos: titanio platinado.

Resultados:

Se obtiene una aleación de aproximadamente 14 quilates, que contiene alrededor de 5% en peso de cobre. Su conductividad eléctrica específica es de $28 \text{ m}/\Omega, \text{mm}^2$.

5 EJEMPLO 10

Composición del baño:

Cobre en forma de cuprotiosulfato de sodio

$\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ 0,15 molar = 19 g de cobre/litro

Oro en forma de disulfitoaurato (I) de sodio

10 $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]$ 0,03 molar = 5,9 g de oro/litro

Baño en forma de tiosulfato de cadmio

CdS_2O_3 0,015 molar = 1,7 g de cadmio/litro

Tiosulfato de sodio

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,3 molar = 47,4 g/litro

15 Tiosulfato de potasio

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2 molar = 38,0 g/litro

Sulfito de sodio

Na_2SO_3 0,05 molar = 6,3 g/litro

Metabisulfito de potasio

20 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 0,01 molar = 2,2 g/litro

Ácido bórico

H_3BO_3 0,15 molar = 18,6 g/litro

Etilénglicol

$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 0,3 molar = 37,2 g/litro

25 Condiciones de trabajo:

Valor de pH: 6,5

Temperatura: 23°C
Anodos: titanio platinado

Resultados:

Se obtiene una aleación de oro de aproximadamente 18
5 quilates con aproximadamente 1 a 3% en peso de cadmio. Esta es
de color rosado, está exenta de deslustrado y posee una exce-
lente ductilidad. Su alargamiento a la rotura es de 3,8%.

EJEMPLO 11

Composición del baño:

10 Plata en forma de ditiosulfatoargentato (I) de sodio
 $\text{Na}_3/\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 0,3 molar = 33,4 g de plata/litro
Cobre en forma de cuprotiosulfato
de sodio
 $\text{Na}_2/\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ 0,3 molar = 38,1 g de cobre/litro
Cadmio en forma de ditiosulfato-cadmato
de sodio
15 $\text{Na}_2/\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ 0,03 molar = 3,4 g de cadmio/litro
Tiosulfato de sodio
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 1,5 molar = 372,3 g/litro
Sulfito de sodio
 Na_2SO_3 0,05 molar = 6,3 g/litro
20 Tetraborato de sodio
 $\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 0,02 molar = 8,6 g/litro

Condiciones de trabajo:

Valor de pH: 10,1
Temperatura: 24°C
25 Anodos: Ag/Cu o titanio platinado
Densidad de corriente: 0,1 a 2,5 amperios/dm².

Resultados:

Se obtiene una aleación de plata con aproximadamente 5% en peso de cobre y 2% en peso de cadmio. Esta es de color - plateado y brillante. En la experimentación en cuanto a estabi-
5 lidad frente al deslustrado con sulfuro de potasio, resiste el ataque en un factor 10 veces mayor que lo que hace la plata pu-
ra.

EJEMPLO 12

Composición del baño:

| | | |
|----|---|--------------------------------------|
| 10 | Plata en forma de óxido de plata (I) Ag_2O | 0,015 molar = 3,23 g de plata/litro |
| | Oro en forma de heptatiosulfatodiaurato (I) de sodio $Na_{12} [Au_2(S_2O_3)_7] \cdot 10 H_2O$ | 0,07 molar = 27,6 g de oro/litro |
| | Paladio en forma de complejo de taurina $Pd(NH_2-CH_2-SO_3)_2SO_4$ | 0,08 molar = 18,5 g de paladio/litro |
| 15 | Cobre en forma de cuprotiosulfato de sodio $Na_2 [Cu_2(S_2O_3)_2]$ | 0,08 molar = 10,1 g de cobre/litro |
| | Tiosulfato de sodio $Na_2S_2O_3$ | 2,0 molar = 316,4 g/litro |
| | Sulfito de sodio Na_2SO_3 | 0,25 molar = 31,5 g/litro |
| 20 | Metabisulfito de potasio $K_2S_2O_5$ | 0,2 molar = 44,4 g/litro |
| | Dihidrogenofosfato potásico KH_2PO_4 | 0,02 molar = 2,72 g/litro |
| 25 | Taurina, sal sódica $H_2N-CH_2-SO_3Na$ | 0,2 molar = 26,2 g/litro |

Condiciones de trabajo.

| | | |
|---|------------------------|--------------------------------------|
| | Valor de pH: | 6,9 |
| | Temperatura: | 16°C |
| | Anodos: | Carbón o titanio rodado |
| 5 | Densidad de corriente: | 0,1 a 1,2 amperios/dm ² . |

Modo de trabajo y resultados:

Se disuelve previamente el tiosulfato en aproximadamente la mitad de la cantidad necesaria de agua (aproximadamente 0,5 litros), y a esto se añaden simultáneamente sulfito, óxido de plata y bisulfito. Tan pronto como se ha disuelto la totalidad, se agrega la solución de sulfato de paladio en taurina ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$) y luego se disuelven en ella los restantes componentes. Si la solución es ligeramente turbia, se filtra con alrededor de 1 g de carbón activo, se ajusta el valor del pH con NaOH y se completa hasta 1 litro de líquido del baño. A partir del electrolito de acuerdo con el invento puede depositarse una aleación de oro de aproximadamente 16 quilates con aproximadamente 5% en peso de paladio y 5% en peso de cobre. Esta tiene una dureza de 250 a 300 Vickers (HV_{010}) y es especialmente adecuada para el ennoblecimiento de contactos, ya que además de ello es extraordinariamente resistente a la abrasión.

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para la preparación de un baño para la deposición de aleaciones de metales nobles por vía galvánica

caracterizado porque el metal noble se adiciona en forma de un complejo de tiosulfato de composición variable con oro, y/o plata y/o paladio como átomo central y al menos un ligando de tiosulfato, estando los metales nobles contenidos en concentraciones, en cada caso, de 0,01 a 70 g/litro.

2.- Procedimiento, según reivindicación anterior, caracterizado porque se adicionan por lo menos uno de los metales de aleación cobre, níquel, cobalto, manganeso, zinc, cadmio, indio, estaño, plomo, antimonio o arsénico en forma de compuestos solubles en agua, estando contenidos en concentraciones, en cada caso, de 0,001 g hasta 100 g/litro.

3.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, 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 de potasio.

4.- 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.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN BAÑO PARA LA DEPOSICION DE ALEACIONES DE METALES NOBLES POR VIA GALVANICA".

Tal como se describe y reivindica en la presente -

Memoria Descriptiva, que consta de veintiuna hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 JUN 1975:

CARLOS FERNÁNDEZ CÁNDIA

PP

