



ESPAÑA

19 ES	11	48 5980	10 A1
	21		
	22	FECHA DE PRESENTACION 15 NOV. 1979	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

60 PRIORIDADES:		
81 NUMERO	82 FECHA	83 PAIS
78 32 875	16 Noviembre 1978	Francia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	81 CLASIFICACION INTERNACIONAL	82 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	e23e 3/02	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA EL DEPOSITO QUIMICO DE ORO POR REDUCCION AUTOCATALITICA".		
71 SOLICITANTE (S)		
ENGELHARD INDUSTRIES FRANCE Société Anonyme		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
50, rue Maurice Arnoux - MONTRouGE, (Hauts-de-Seine) - FRANCIA		
72 INVENTOR (ES)		
PATRICK PROST-TOURNIER y CHRISTIANE ALLEMOZ nacida ROUSTANT		
73 TITULAR (ES)		
ENGELHARD INDUSTRIES FRANCE Société Anonyme		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

POOR
QUALITY

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a un procedimiento para el depósito químico de oro mediante reducción autocatalítica de sales solubles.

5. Ya son conocidos los procedimientos para depositar oro por medio de un método no electrolítico. En general se trata de procedimientos en los que se realiza una reducción autocatalítica de sales solubles de oro en un medio alcalino, estando presente en esta reducción un agente estabilizante a fin de evitar una liberación espontánea del oro a la temperatura ambiente.

10. Así se ha propuesto recientemente utilizar baños que contienen, además de una sal de oro soluble que en general es cianaurato potásico, un borohidruro de metal alcalino o dimetilaminoborano como agente reductor efectuándose la reducción autocatalítica en un medio que se ha alcalinizado fuertemente por medio de hidróxido sódico o potásico y cianuro potásico como estabilizador de la descomposición de la sal soluble.

15. Los investigadores han observado sorprendentemente que la adición a baños de este tipo de cantidades muy pequeñas de metales pertenecientes a los grupos III, IV y V de la clasificación periódica de los elementos, permite aumentar de un modo notable la cantidad de oro depositada.

20. De este modo la invención tiene por objeto un baño para el depósito químico de oro mediante la reducción autocatalítica de sales solubles de oro en un medio muy alcalino, dentro de baños que contienen pequeñas cantidades de metales pertenecientes a los grupos III, IV y V de

la clasificación periódica de los elementos y elegidos, más concretamente, entre el aluminio galio, indio, talio, germanio, estaño, plomo, arsénico, antimonio y bismuto.

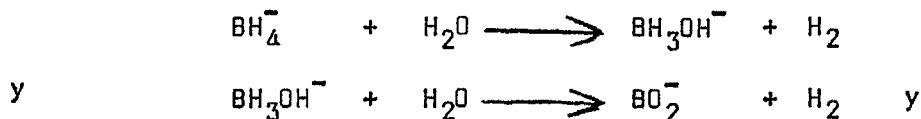
5. Las cantidades de los metales presentes en el baño, en forma de sales solubles, están situadas preferentemente entre 0,05 mg/l y 1 g/litro.

10. Se introducen estas cantidades de metales en los baños de dorado químico que contienen entre 0,1 y 20 g/litro y preferiblemente entre 1 a 10 g/litro de la sal soluble de oro, estabilizados con una dosis de cianuro alcalino que varía entre 0,1 y 50 g/litro.

15. Los investigadores también han estudiado más detalladamente las condiciones para la aplicación del procedimiento y en particular la importancia que tiene mantener las condiciones de alcalinidad necesarias para una buena reducción de la sal soluble de oro.

20. Así ellos han determinado lo interesante que es aplicar el procedimiento de la invención en presencia de sales tampones de manera que mantengan el pH del baño entre unos valores iguales o mayores que 10, según la naturaleza del reductor empleado.

25. En efecto, se sabe que una solución acuosa, por ejemplo, de borohidruro es inestable a la temperatura ambiente a causa de su hidrólisis, de conformidad con la reacción en dos etapas:

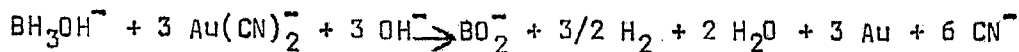


que, a fin de disminuir las pérdidas de RH_4^- , es necesario introducir una cantidad suficiente de hidróxido alcalino en el baño; por otra parte, se sabe que concentraciones demasiado altas de hidróxido alcalino ejercen un efecto perjudicial sobre el coeficiente de oro depositado el cual varía inversamente con el contenido de hidróxido.

5.

La presencia de un agente tampón permite mantener el equilibrio de la reacción de transformación de los iones BH_4^- en iones BH_3OH^- que constituyen el verdadero agente reductor de los iones $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ según la reacción:

10.



En el caso de utilizar como reductor dimetilaminoborano, (D M A B), los iones reductores son también los iones BO_3OH , procediendo estos iones de la reacción:

15.



El incremento del contenido de iones OH^- permite mantener la alcalinidad del baño en unos valores elevados que son necesarios para un buen rendimiento.

20.

El especialista conoce bien las sales tampones utilizadas, pueden comprender, como ya se sabe, los fosfatos o pirofosfatos, carbonatos, boratos, acetatos, citratos, sulfatos o tiosulfatos, tiocianatos o tartratos, solos o mezclados con ácidos o bases, de manera que el pH del baño utilizado se mantenga próximo a 12, cuando el reductor es un borohidruro, y alrededor de 13 cuando se utiliza dimetilaminoborano.

25.

Prosiguiendo sus estudios sobre las condiciones óptimas para la aplicación del procedimiento de la

invención, los investigadores también han descubierto que la adición al baño de depósito químico según la invención, de ciertos productos capaces de acomplejar o estabilizar los metales pertenecientes a los grupos III, IV y V, permite aumentar la cantidad del metal empleado sin que ocasionen una precipitación del baño; de esta manera con la misma cantidad de sal soluble de oro, se puede conseguir un depósito mayor así como un agotamiento del baño de dorado prácticamente completo.

5. En consecuencia, de conformidad con una característica preferida de la invención, se eligen los acomplejantes entre las sales sódicas de los ácidos tri, tetra o pentaacéticos y, más concretamente, entre las sales sódicas del ácido nitrilotriacético (N T A), ácido 2-hidroxi-etilendiaminotriacético (H E D T A), ácido 1,2-diaminociclohexanotetraacético (D C T A), ácido etilendiaminotetraacético (E D T A) ácido etilenglicol bis (2 amino etil éter) tetraacético (E G T A) y ácido dietilentetraminopentaacético (D T P A).

10. De conformidad con otra característica de la invención, se escogen los estabilizadores entre las poliaminas y más concretamente, entre la etilendiamina, trietilentetramina, hexametilentetramina y tetraetilenpentamina.

15. Los estabilizadores pueden pertenecer también a la clase de los glicoles, siendo el compuesto preferido el etilenglicol.

20. De conformidad con otra característica de la invención, se eligen los estabilizadores entre los glúcidos y sus derivados, más especialmente entre políoles aldehídicos o cetónicos (aldosas o cetosas) o entre gluconatos o

sacaratos.

Finalmente se pueden escoger con ventaja los estabilizadores entre las dicetonas, siendo el compuesto preferido la acetilacetona.

5.

Las cantidades de los metales de los grupos III, IV y V pueden estar comprendidas entre 0,1 mg/l y 5 g/litro, en el caso de añadir al baño un producto acomplejante o estabilizador.

10.

Las cantidades del producto acomplejante o estabilizador agregado al baño de la invención varían evidentemente con el contenido de metales de los grupos III, IV y V en dichos baños, estando situadas entre 0,1 y 100 g/litro y con preferencia entre 0,1 y 10 g/litro.

15.

Los ejemplos siguientes, puestos a título indicativo y no limitativo, permiten comprender las mejoras aportadas por la invención.

20.

En todos los ejemplos que se mencionan a continuación se han realizado los ensayos con células de latón dorada previamente y colocada dentro de un recipiente de 250 ml, en baño maría con regulación de temperatura a $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Puede agitarse eventualmente el baño con la ayuda de una barra magnética.

25.

Los productos utilizados deben ser de calidad "pura para análisis".

Ejemplo 1

Se coloca una célula de 100 cm² en un baño de dorado clásico que se lleva a 73°C el cual contiene:

Oro (en forma de K Au (CN)_2) 2 g/litro

K C N	10 g/litro
Na BH ₄	3 g/litro
K O H	2 g/litro

5. Se han depositado 0,2 micras de oro, después de haber estado durante 20 minutos en el baño mantenido con una agitación regular.

Se añaden 2 mg/litro de plomo (en forma de acetato) al baño anterior. El baño pierde su estabilidad y precipita en 7 minutos.

10. Se repite el mismo experimento, pero añadiendo al baño inicial, de conformidad con la invención, una cantidad de plomo (en forma de acetato de 0,05 mg/litro; el baño conserva una estabilidad buena y al término de 20 minutos se han depositado 0,65 micras de oro.

15. Ejemplo 2

Se coloca una célula de 50 cm² en un baño de dorado de conformidad con la invención y se lleva a 70°C, presentando aquél la siguiente composición:

20.	Oro (en forma de K Au (CN) ₂)	3 g/litro
	K C N	2 g/litro
	NaBH ₄	3 g/litro
	Tampón Na ₃ PO ₄	5 g/litro
	NaOH	8 g/litro
	Acido acético	0,5 g/litro
25.	Antimonio (en forma de tartrato doble)	1 m/litro

pH = 12

Se han depositado 1,2 micras de oro, después de 30 minutos con una buena agitación.

Ejemplo 3

Se coloca una célula de 20 cm² en un baño de dorado a 70°C que presenta la siguiente composición:

	Oro (en forma de K Au(CN) ₂)	1 g/litro
5.	K C N	0,2 g/litro
	Dimetilaminoborano (D M A B)	0,5 g/litro
	Tampón H ₂ BO ₃	5,0 g/litro
	NaOH	24 g/litro
	Aluminio (en forma de Al ₂ O ₃)	0,1 g/litro
10.	H M T A	0,2 g/litro

pH = 13

Después de permanecer una hora sin agitación, se han depositado 1,1 micras de oro.

Ejemplo 4

15. Se coloca una célula de 20 cm² en un baño a 90°C que presenta la siguiente composición:

	Oro (en forma de K Au (CN) ₂)	1 g/litro
	K C N	0,5 g/litro
	D M A B	2 g/litro
20.	Tampón Na ₃ PO ₄	5 g/litro
	K O H	7 g/litro
	Indio (en forma de nitrato)	8 mg/litro
	E D T A (sal disódica)	0,5 g/litro

pH = 13

25. Se han depositado 2,1 micras de oro, después de permanecer una hora con agitación débil.

Ejemplo 5

Se coloca una célula de 50 cm² en un baño a 80°C que presenta la composición siguiente:

5.	Oro (en forma de $K Au (CN)_2$)	2 g/litro
	K C N	0,2 g/litro
	D M A B	0,5 g/litro
	Tampón H_3BO_3	5 g/litro
	NaOH	24 g/litro
	Talio (en forma de sulfato)	2 mg/litro
	Etilendiamina	0,5 h/litro

pH = 13

Se mantiene el baño sin agitación.

10. Se retira y se pesa la plaqueta cada noventa minutos.

Entonces se enfría el baño a 50°C y se vuelve a añadir, por cada mg de oro depositado:

15.	AUCN	1,13 mg
	D M A B	0,5 mg
	Talio (en forma de sulfato)	$5 \cdot 10^{-4}$ mg

La velocidad de depósito, para el baño inicial, es de 2,1 micras/hora.

20. Después de 18 horas de trabajo, esta velocidad no supera las 1,6 micras/hora y baja progresivamente.

Ejemplo 6

Se coloca una célula de 50 cm² en un baño a 70°C que tiene la siguiente composición:

25.	Oro (en forma de $K Au (CN)_2$)	2 g/litro
	K C N	2 g/litro
	K B H ₄	2 g/litro
	Tampón $K_2 H PO_4$	10 g/litro
	KOO H	6 g/litro
	Plomo (en forma de acetato)	1 mg/litro

Trietanolamina

1 cc/litro

pH = 12

Se ha depositado 1 micra de oro, después de permanecer durante 20 minutos con una buena agitación.

5. Ejemplo 7

Se coloca una célula de 100 cm² en un baño a 70°C que tiene la composición siguiente:

Oro (en forma de K Au (CN) ₂)	2 g/litro
K C N	3 g/litro
NaBH ₄	2,5 g/litro
Tampón Na ₃ PO ₄	4 g/litro
Arsénico (en forma de As ₂ O ₃)	0,2 mg/litro
Fructosa	0,15 g/litro
NaOH = 2 g/litro	

15.

pH = 12,2

Se mantiene el baño con agitación regular.

Al término de 20 minutos se han depositado

1,1 micras de oro.

Al término de 40 minutos se han depositado

20.

2,15 micras de oro.

Al finalizar una hora aproximadamente, se ha agotado el 95 % del baño y se han depositado 2,5 micras de oro.

Ejemplo 8

25.

Se coloca una célula de 100 cm² en un baño a 70°C que presenta la siguiente composición:

Oro (en forma de K Au (CN) ₂)	3 g/litro
K C N	2 g/litro
NaBH ₄	3 g/litro

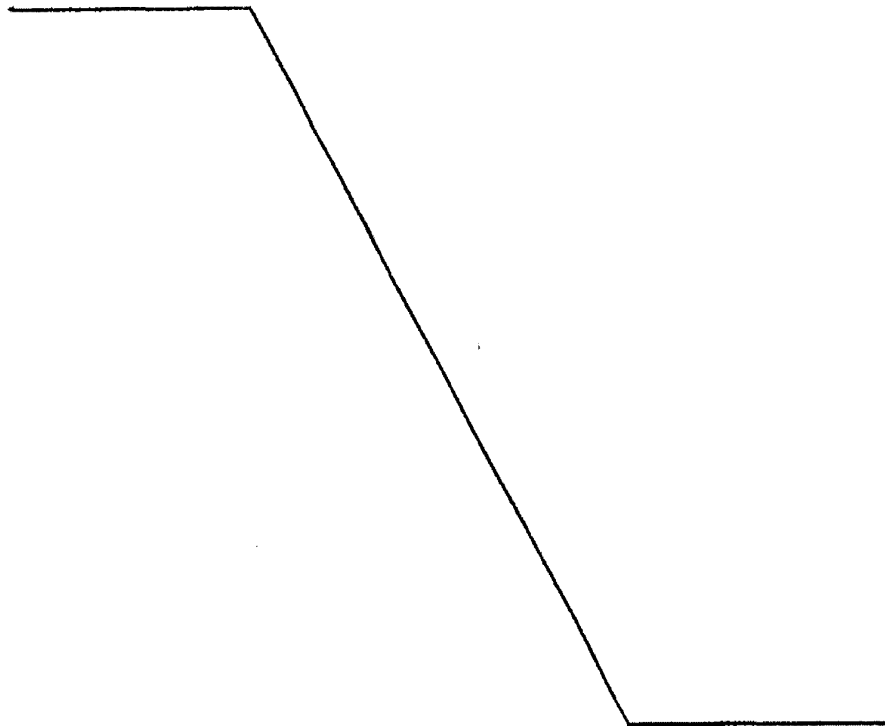
Tampón Na_3PO_4	1,5 g/litro
K O H	1 g/litro
Talio (en forma de sulfato)	0,2 mg/litro
Gluconato sódico	6 g/litro
5. Fructosa	0,2 g/litro

pH = 12

Se realiza la operación con una buena agitación.

10. Cuando han transcurrido 45 minutos, se han depositado 2,0 micras de oro.

Cuando han transcurrido 60 minutos, se han depositado 3,7 micras de oro y el baño se ha agotado un 97 %.



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

5. 1. Procedimiento para el depósito químico de oro mediante reducción autocatalítica de sales solubles de oro en medio muy alcalino, caracterizado porque el baño del depósito contiene pequeñas cantidades de metales que pertenecen a los grupos III, IV y V de la clasificación periódica de los elementos y elegidos, más concretamente, entre el aluminio, galio, indio, talio, germanio, estaño, arsénico, antimonio y bismuto.
10. 2. Procedimiento para el depósito químico de oro de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque los baños de dorado comportan entre 0,1 y 20 g/litro y preferiblemente entre 1 a 10 g/litro, de una sal soluble de oro, estabilizándose con una dosis de cianuro alcalino que varía entre 0,1 y 50 g/litro.
15. 3. Procedimiento para el depósito químico de oro de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las cantidades de metales presentes en el baño en forma de sales solubles están situadas entre 0,05 mg/litro y 1 g/litro.
20. 4. Procedimiento para el depósito químico de oro de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el baño del depósito está tamponado de manera que el pH se mantiene a unos valores mayores que 10.
25. 5. Procedimiento para el depósito químico

de oro de conformidad con las reivindicaciones 1, 2 y 4, caracterizado porque el baño del depósito contiene productos que son capaces de acomplejar o estabilizar los metales que pertenecen a los grupos III, IV y V.

5. 6. Procedimiento para el depósito químico de oro de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque se eligen los acomplejantes entre las sales sódicas de los ácidos tri, tetra o pentaacético y más especialmente entre las sales sódicas del ácido nitrilotriacético (N T A), ácido 2-hidroxi-etil-etilendiaminotriacético (H E D T A), ácido 1,2-diaminociclohexanotetraacético (D C T A), ácido etilendiaminotetraacético (E D T A), ácido etilenglicol bis (2 amino etil éter) tetraacético (E G T A) y el ácido dietilentetraaminopentaacético (D T P A).
- 10.
15. 7. Procedimiento para el depósito químico de oro de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque se eligen los estabilizadores entre las poliaminas y más concretamente entre la etilendiamina, trietilentetraamina, hexametilentetraamina y tetraetilenpentaamina.
20. 8. Procedimiento para el depósito químico de oro de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque los estabilizadores pertenecen a la clase de los glicoles, siendo el compuesto preferido el etilenglicol.
25. 9. Procedimiento para el depósito químico de oro de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque se escogen los estabilizadores entre los glúcidos y sus derivados y más especialmente entre los polioles aldehídicos o cetónicos (aldosas o cetosas) o entre los gluconatos o sacaratos.

10. Procedimiento para el depósito químico de oro de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque se eligen los estabilizadores entre las dicetonas, siendo el compuesto preferido la acetilcetona.

5.

11. Procedimiento para el depósito químico de oro de conformidad con las reivindicaciones 5 a 10, caracterizado porque la cantidad de metales presentes en el baño en forma de sales solubles, se encuentra entre 0,1 mg y 5 g/litro.

10.

12. Procedimiento para el depósito químico de oro de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, caracterizado porque las cantidades de agentes acomplejantes o estabilizadores, variables según el contenido de metales de los grupos III, IV y V en los baños, se encuentran entre 0,1 y 100 g/litro y preferentemente entre 0,1 y 10 g/litro.

15.

13. Procedimiento para el depósito químico de oro por reducción autocatalítica.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 15 NOV. 1979

p. a.

JAIMÉ ISERN

p. p.


Firmado: JESUS PICAZO