

CONTROL QUIMICO EN LA
SALVANO TECNIA DEL ORO

12

ALI AGUIRRE BLANCA ELENA
MARTINEZ FIERRO RIGOBERTO

1974



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Con profundo respeto y
agradecimiento a mi maestro y
amigo

Ing. Manuel Felipe Guerrero Fernández

CLAS M. 10 11
ASO 1974
FECHA 1974
PROC tesis
1



QUIMICA

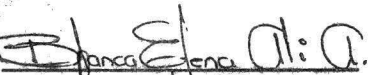
Presidente: Prof. Guillermo Hernández Angeles
Vocal: Prof. Manuel Felipe Guerrero Fernández
Secretario: Profa. Nieves del Carmen Silva Gómez
1er. Suplente : Prof. Carlos Arango Solórzano
2o. Suplente: Prof. Carlos Romo Medrano

Sitio donde se desarrolló el tema:

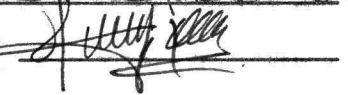
INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO

Nombre completo y firma de los sustentantes:

ALI AGUIRRE BLANCA ELENA

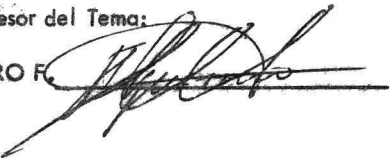
 Blanca Elena Ali: A.

MARTINEZ FIERRO RIGOBERTO



Nombre completo y firma del Asesor del Tema:

ING. MANUEL FELIPE GUERRERO F.



I N D I C E

CAPITULO	PAGINA No.
I INTRODUCCION	1
II PROCESOS DE DORADO	4
III TIPOS DE BAÑOS DE DORADO	18
IV CONTROL QUIMICO DE LOS BAÑOS DE DORADO	38
V CONCLUSIONES	64
VI BIBLIOGRAFIA	66

CAPITULO I

INTRODUCCION

*La galvanotecnia es aquella parte de la electroquímica que se ocupa de los procesos necesarios para electrodepositar capas de metales sobre piezas metálicas y en algunos casos no metálicas.

La operación de electrodepósito es conocida desde hace más de cien años, y se mencionó por primera vez en la literatura aproximadamente en 1800. En los setenta años subsiguientes se conservó casi como un arte, del que poco se sabía en los aspectos químicos y metalúrgicos así como de los mecanismos de regulación y las condiciones óptimas de trabajo. En ese período, los enchapadores trabajaban con fórmulas secretas que pasaban de padres a hijos. Con el gran adelanto en los conocimientos de las propiedades fisicoquímicas de las soluciones, con el perfeccionamiento de la maquinaria y de los instrumentos de medición y con la abundancia de sustancias químicas de suficiente pureza obtenidas en los dos primeros decenios del siglo presente, se sentaron las bases para que el depósito electrolítico de metales dejara de ser un arte y se convirtiera en un proceso técnico científico. A partir de 1930, la técnica de revestimiento metálico por la corriente eléctrica adquirió un lugar importante en la ciencia y en la industria.

Una gran proporción de los electrodepósitos tiene el propósito de -

la producción de un acabado decorativo como el dorado de protección sobre un material base; como en el electrodeposición de zinc ó galvanizado. El objeto de estos procesos es la producción de una superficie resistente a la corrosión y frecuentemente los objetivos de belleza y protección se obtienen simultáneamente.

En algunos casos el depósito electrolítico produce una superficie que resiste al desgaste mecánico como el caso del cromado, mientras que en algunos otros los electrodepositos sirven para restaurar partes gastadas.

La galvanotecnica trata de depósitos metálicos tales como: cobre, cadmio, cromo, oro, níquel, platino, rodio, plata, estaño, zinc, etc., siendo posible depositar aleaciones tales como las de latón (cobre - zinc) y bronce (cobre - estaño).

Esta tesis tratará en especial del control químico del proceso de dorado, o sea la obtención de capas delgadas de oro sobre piezas metálicas.

En la última generación el uso del dorado en la industria electrónica, eléctrica y aeroespacial ha tenido un incremento acelerado, que ha relegado los depósitos de oro con fines decorativos, a un término relativamente secundario. El incremento en el uso de oro para las industrias mencionadas anteriormente se debe fundamentalmente a las características específicas de los depósitos y sus efectos sobre la función de los componentes en los cuales se realiza el electrodeposito. En muchas de sus aplicaciones el oro es el único metal precioso que suministra los requerimientos adecuados para ello.

Los datos existentes para el dorado se han vuelto rápidamente obso-

letos, debido a los avances tecnológicos en este proceso así se ha podido ver que aquellos sistemas usados hace diez años han sido mejorados con muchas innovaciones. Los baños antiguos para el dorado depositaban capas de oro o pequeñas películas de aleaciones de oro. Los sistemas que han sido desarrollados en la década pasada permiten hacer cambios en las propiedades físicas de los electrodepósitos, mediante la incorporación de sustancias orgánicas y de metales codepositados con el oro. En la actualidad la industria electrónica e industrias colaterales requieren de recubrimientos de oro que sean gruesos, duros, resistentes al uso, resistentes a la corrosión y de baja porosidad, mientras que para los procesos de dorado con fines decorativos se necesitan depósitos muy brillantes, dúctiles y resistentes al uso con una gran variedad de colores y quilatajes.

Las necesidades de producción de capas de dorado de diferentes propiedades químicas, físicas y mecánicas han obligado al desarrollo de diversos tipos de baños que requieren de un control de composición lo más exacto posible para producir piezas de calidad uniforme. En este trabajo se presentará una discusión de las técnicas analíticas necesarias para llevar a cabo el control químico adecuado de los baños de dorado de tal forma que se pueda conocer, a lo largo del tiempo, las variaciones sufridas por cada componente del baño y poder hacer las correcciones necesarias para restablecer la composición original del mismo.

CAPITULO II PROCESOS DE DORADO

El principio de la deposición del oro se basa fundamentalmente en una celda electrolítica, en la cual, el ánodo está suspendido en el baño y conectado a la terminal positiva de un rectificador de corriente, usando como cátodo la pieza por dorar y que también se suspende en la solución conectándola a la terminal negativa del mismo; durante la operación la corriente eléctrica produce una reacción de reducción de los iones de oro, monovalentes o trivalentes, a oro elemental que se deposita en el cátodo, de acuerdo con las siguientes reacciones:

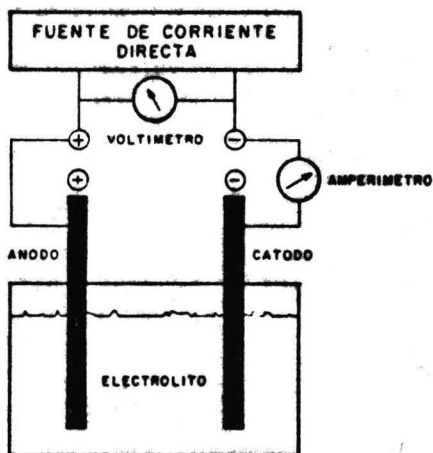


FIG. NO. I DIAGRAMA DE LA CELDA ELECTROLITICA

En el proceso de dorado se pueden emplear diferentes tipos de ánodos que generalmente son de platino, titanio platinizado, grafito y ocasionalmente aunque no recomendable, ánodos de oro.

Los cátodos siempre serán las piezas o artículos a los que se les quiere aplicar la capa de oro.

El rectificador de corriente o fuente de poder, transforma la corriente eléctrica alterna en corriente eléctrica directa que es la única capaz de producir la reacción catódica de reducción.

El voltímetro servirá para conocer la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo, mientras que el amperímetro permitirá saber la intensidad de la corriente pasada en la celda electrolítica de forma tal que al dividir la intensidad en amperes entre el área del cátodo por recubrir se conozca la densidad de corriente de operación expresada en amperes por unidad de área, que es uno de los factores más importantes en electroquímica ya que mide la velocidad de la reacción de reducción de los iones metálicos durante el proceso.

Para obtener un buen depósito metálico sobre un cátodo, independientemente del tipo de ión contenido en la solución, el artículo por electrodepositar necesita recibir un proceso de preparación de superficie que la deje perfectamente limpia, libre de óxidos, grasas e incrustaciones.

El proceso para lograr la preparación de superficie antes mencionada así como la obtención del electrodepósito de oro, consiste en los siguientes pasos:

- 1.- Fabricación de los componentes por dorar.
- 2.- Pulido de la superficie por dorar.
- 3.- Desengrase preliminar de la superficie.
- 4.- Electro desengrasado por inmersión en baño alcalino.
- 5.- Enjuagado por inmersión en agua corriente.
- 6.- Enjuagado por inmersión en agua corriente.
- 7.- Activado de la superficie.
- 8.- Enjuagado por inmersión en agua corriente.
- 9.- Enjuagado por inmersión en agua corriente.
- 10.- Electrodeposición de cobre.
- 11.- Enjuagado por inmersión en agua corriente.
- 12.- Enjuagado por inmersión en agua corriente.
- 13.- Electrodeposición de níquel.
- 14.- Enjuagado por inmersión en agua corriente.
- 15.- Enjuagado por inmersión en agua corriente.
- 16.- Electrodeposición de oro.
- 17.- Enjuagado por inmersión para recuperación de arrastre de oro.
- 18.- Enjuagado por inmersión en agua corriente.
- 19.- Secado de las piezas doradas.
- 20.- Obtención del producto terminado.

De todo este proceso en ocasiones se pueden omitir algunos de los pasos como el cobrizado, níquelado y los enjuagues correspondientes pero todas las demás etapas son imprescindibles para obtener piezas doradas con un acabado de calidad -

adecuada.

A continuación pasaremos a describir en forma breve cada uno de los pasos mencionados en el proceso antes enunciado.

1.- Fabricación de los componentes por dorar.- Este proceso como su título lo indica es específico para cada planta de dorado por lo que su descripción dependerá del tipo de artículo por dorar.

2.- Pulido de la superficie por dorar.- En esta etapa la superficie de los artículos por dorar se pulen para eliminar imperfecciones de la superficie y dejarla tersa y brillante con la cual se logrará obtener depósitos de dorado también tersos y brillantes, ya que, el metal electrodepositado seguirá el contorno de la superficie sobre la cual se depositan electrolíticamente las diferentes capas requeridas como pueden ser cobre, níquel y oro.

El pulido de la pieza se hace generalmente por medio de ruedas de manta, montadas en un dispositivo que los permite girar a unas 1750 rpm. Sobre el canto de los discos de tela se aplica una pasta que contiene ácido esteárico, sustancias grasas y el polvo abrasivo que va a pulir y abrillantar la superficie de los artículos por electrodepositar.

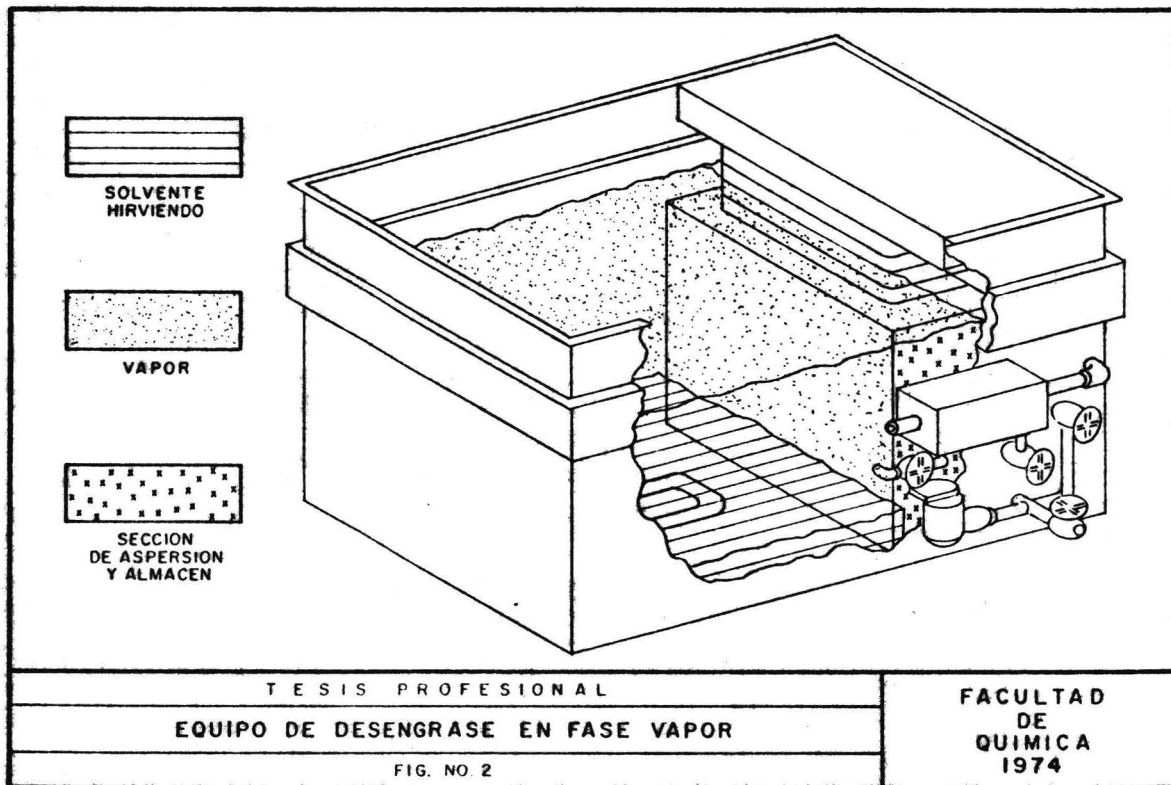
En algunos casos se utiliza el proceso de electropulido el cual, es más caro que el pulido mecánico requiriéndose condiciones de operación difíciles de controlar por lo que su uso está poco difundido, aún cuando con tendencia a incrementar su utilización.

3.- Desengrase preliminar de la superficie.- Como se indicó en

el punto anterior, durante el pulido se emplean pastas que contienen sustancias grasas que se adhieren firmemente a la superficie por electrodepositar y que es necesario eliminar de las piezas para obtener electrodepositos adherentes de alta calidad. Los compuestos grasos pueden ser de origen mineral o de origen orgánico y cada uno de estos tipos necesita un proceso diferente, así por ejemplo, las grasas de aceite de origen mineral no son saponificables, como las grasas de origen orgánico, por lo que su eliminación se lleva a cabo mediante el lavado con disolventes orgánicos tales como: gasolina, benceno, tricloroetileno entre otros. Estos disolventes se pueden utilizar tanto en fase líquida como en fase vapor, siendo más recomendable esta última. En este caso los artículos por desengrasar son suspendidos en una cámara cerrada, poniéndolos en contacto con los vapores del disolvente que se encuentra en ebullición. Los vapores del disolvente se condensan sobre las piezas frías y disuelven los residuos grasos que son arrastrados por las gotas del disolvente condensado que caen nuevamente en el fondo de la cámara, en donde el solvente se encuentra en ebullición, repitiéndose el proceso de evaporación y condensación en forma continua, de tal forma que la operación de desengrase se completa en lapsos aproximados de un minuto.

El disolvente deberá producir vapores pesados para reducir las pérdidas por evaporación al mínimo y también deberá de tener un bajo calor latente de evaporación para asegurar su condensación rápida.

De acuerdo con lo anterior el tricloroetileno reúne las características mencionadas en el párrafo anterior por lo que su uso está ampliamente difundido, y en la Fig. (2) se tiene un esquema explicativo de la forma en que se efectúa el de -

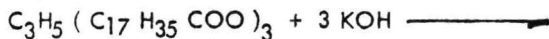


sengrase con ese solvente.

Una de las técnicas más modernas para desengrasar eficientemente las piezas por electrodepositar utiliza el ultrasonido y el procedimiento consistente en tener un tanque en el cual se pone un detergente o solución desengrasante a temperaturas de 70 °C ó mayores. Las piezas por desengrasar se introducen en el tanque y entonces se acciona el dispositivo que produce ondas ultrasónicas, que al rebotar sobre la pieza con grasa la desprende en forma mecánica, siendo la grasa capturada finalmente por la solución detergente.

4.- Electrodesengrasado por inmersión en baño alcalino.- El desengrase por solventes o por ultrasonido no elimina totalmente las grasas orgánicas saponificables remanentes por lo que estas se eliminan aprovechando la propiedad que estas tienen de formar jabones.

Las grasas saponificables reaccionan con los álcalis para formar jabones, así por ejemplo, la estearina es saponificable y está formada por un ester o sal orgánica cuyo nombre es estearato de glicerina. Cuando la estearina reacciona con un álcali se saponifica liberando glicerina, de acuerdo con la siguiente reacción:



estearato de glicerina + hidróxido de potasio

(estearina)



estearato de sodio + glicerina

(jabón) *potasio*

Reacciones similares ocurren entre los álcalis y otras grasas comunes tales como los derivados del ácido oléico y palmítico.

El resultado de la saponificación es la formación del jabón que es soluble en agua por lo que se puede eliminar de la superficie por lavado.

El proceso de formación de jabón puede acelerarse conectando las piezas que se quieren desengrasar como cátodos en una celda electrolítica. El ánodo lo forma generalmente el tanque que contiene la solución alcalina y, que es construido con lámina de acero de bajo carbono el cual no es atacado por la solución alcalina.

El proceso se lleva a cabo aplicando una densidad de corriente catódica de 3-4 amp/dm², durante un tiempo que puede variar de 30 segundos a 2 minutos.

La solución alcalina se trabaja a temperaturas superiores a los 70 °C. Durante el proceso en el cátodo se liberan burbujas de hidrógeno que ayudan a eliminar la grasa por efecto de arrastre.

Las soluciones alcalinas desengrasantes son muy variadas en su composición y ésta depende del tipo de metal por desengrasar pero podemos decir en términos amplios que los componentes fundamentales son productos químicos que produzcan pH alcalino, es decir, superior a 7, cuando se disuelven en agua.

Los componentes mas usados son: hidróxido de sodio (NaOH), carbonato de sodio (Na₂CO₃), fosfato trisódico (Na₃PO₄), silicato de sodio (Na₂SiO₃), cianuro de sodio (NaCN) y borax (Na₂B₄O₇).

Las soluciones desengrasantes alcalinas se preparan en concentraciones que oscilan desde 60 g/l hasta 260 g/l.

5.- Enjuagado por inmersión en agua corriente.- Después del desengrase de las piezas por electrodepositar, estas son lavadas por inmersión en un tanque en el que fluye el agua en forma constante para que el agua del lavado no incremente su contenido de impureza con las arrastradas del tanque de desengrase al tanque del lavado. Esta operación dura aproximadamente de 5 - 10 segundos.

6.- Enjuagado por inmersión en agua corriente.- Este segundo enjuague se realiza en forma similar a lo descrito en el paso anterior y asegura la completa eliminación del jabón formado durante el desengrase.

7.- Activado de la superficie.- Durante este paso se eliminan las trazas de óxido que puedan existir en la superficie de las piezas por electrodepositar y la remoción se logra sumergiéndolas durante 5 - 10 segundos en una solución de ácido clorhídrico diluido.

8.- Enjuagado por inmersión en agua corriente.- En esta etapa se eliminan el ácido adherido en las piezas durante la activación de la superficie. La inmersión de las piezas en el agua de enjuague tarda aproximadamente de 5 - 10 segundos, utilizando como en los enjuagues anteriores agua corriente.

9.- Enjuagado por inmersión en agua corriente.- Este segundo enjuague completa las necesidades perseguidas en el paso anterior.

10.- Electrodepósito de cobre.- Algunos artículos por dorar, como las piezas de joyería barata que son fabricadas a partir de metales y aleaciones también baratas, necesitan recibir un electrodepósito de cobre brillante para obtener un depósito final de oro de buena calidad.

Dependiendo del tipo de metal por cobrizar, la obtención de la capa de cobre se hace utilizando baños ácidos, baños alcalinos ó ambos.

El proceso de cobrizado ácido utiliza una solución de sulfato de cobre con una concentración de esta sal entre 200 - 250 g/l. Adicionándole ácido sulfúrico en una proporción de 50 g/l y operando a temperatura ambiente, con una densidad de corriente catódica de 1-2 amp/dm². Esta densidad de corriente puede ser incrementada hasta 10-15 amp/dm², si la solución de cobrizado o las piezas por electrodepositar reciben agitación o movimiento.

El cobrizado alcalino se logra utilizando soluciones de cianuros alcalinos complejos de cobre.

La formulación básica de la solución de cobrizado alcalino consiste en lo siguiente:

Cianuro de cobre	45-67 g/l
Cianuro de sodio	56-75 g/l
Hidróxido de sodio	7.5 -15 g/l
Densidad de corriente	2 amp/dm ²
Temperatura de operación	60 °C

Como el motivo de la tesis es el control químico del dorado, no nos extenderemos más en la discusión de este punto, que es motivo de un estudio independiente al que nos ocupa.

Los pasos 11 y 12 corresponden a enjuagados por inmersión en agua corriente similares a los descritos anteriormente que eliminan los componentes de la solución de cobrizado, adheridos a las piezas por electrodepositar.

13.- Electrodeposición de níquel.- Posterior al cobrizado se aplican a las piezas por dorar capas gruesas de níquel que ayudan a evitar la aparición del metal base cuando la capa delgada de oro electrodepositado se desgasta y que ocasiona un aspecto indeseable en las piezas de joyería barata.

El níquelado se lleva a cabo con soluciones formuladas a base de sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico, que actúa como regulador del pH.

La formulación básica se debe al investigador Watts, la cual contiene los siguientes componentes:

Sulfato de níquel hexahidratado	300 g/l
Cloruro de níquel	55 "
Acido bórico	45 "
Temperatura de operación	50-60 ° C
Densidad de corriente	1-10 amp/dm ²
pH	3.5-4.5

Tanto en el proceso de niquelado como en el proceso de cobrizado ácido o alcalino actualmente se agregan algunos agentes de adición, que cumplen la función de producir depósitos brillantes, que no requieren ningún pulido adicional al proporcionado inicialmente, a las piezas originales antes de electrodepositarse.

Por las mismas razones explicadas en el caso del cobrizado, tampoco nos extenderemos más en este proceso de niquelado.

14.- Enjuagado por inmersión en agua corriente.- En esta etapa se elimina la solución de níquel adherida a las piezas niqueladas, para evitar que las sales que componen la solución de niquelado puedan contaminar posteriormente las soluciones de dorado.

15.- Enjuagado por inmersión en agua corriente.- Con este segundo enjuague se garantiza la eliminación total de la solución de niquelado.

16.- Electrodepósito de oro.- Este paso es el más importante para el desarrollo de esta tesis por lo que aquí solamente lo describiremos someramente, y en el capítulo siguiente se hará una descripción más detallada del proceso.

El proceso de dorado servirá para aplicar capas de oro que pueden variar desde fracciones de micra hasta espesores apreciables cuando se requieran trabajos de características especiales.

El dorado se puede efectuar depositando oro puro de 24 K o aleaciones que tendrán menor kilataje dependiendo de la cantidad de otros metales que se codepositan simultáneamente con el oro y, que le imparten a la capa de dorado propie-

dades específicas o bien diferentes tonos.

17.- Enjuagado por inmersión para recuperación de arrastre de oro.- Dado el alto valor que tiene el oro contenido en las soluciones de dorado el enjuagado preliminar para este proceso no se hace por inmersión en agua corriente, sino que se hace en un tanque con agua estática en donde se disuelve la solución de dorado arrastrada.

El agua de esta primera etapa de enjuague servirá para adicionarla, conforme se requiera al tanque conteniendo la solución de dorado con el objeto de mantener constante el nivel original que se va abatiendo en forma constante debido a pérdidas por evaporación, ya que las soluciones de dorado también se trabajan en caliente, como las de cobrizado y niquelado.

18.- Enjuagado por inmersión en agua corriente.- Este segundo enjuague se lleva a cabo utilizando agua corriente y marca la etapa final del proceso de electrodeposición ya que los dos siguientes pasos que describimos a continuación sólo servirá para obtener el artículo dorado final.

19.- Secado de las piezas doradas.- En esta etapa se elimina el agua residual adherida a las superficies de las piezas doradas y el secado se puede llevar a cabo dejando las piezas al medio ambiente pero preferiblemente se hace por medio de centrifugación con aire caliente que elimina la posibilidad de manchas de sales dejadas por el agua al evaporarse sobre la pieza ya que la centrifugación desaloja totalmente los residuos de agua.

20.- Obtención del producto terminado.- Como su solo título lo indica, este paso del proceso permite obtener las piezas doradas que serán sometidas a inspección a fin de ejecutar la operación de aceptación o de rechazo de las mismas, lo cual depende de si cumplen o no con los requisitos y normas de calidad requeridos por el fabricante y el comprador.

Con la breve descripción anterior se ha bosquejado el proceso necesario para obtener piezas doradas y dado el fin de esta tesis, esta se enfocará sobre la importancia que tiene el control químico en las soluciones de dorado, por lo que procederemos a pasar al siguiente capítulo, en el cual, se describen los diferentes tipos de baños empleados para el dorado, con objeto de conocerlos, y así establecer los parámetros necesarios para la ejecución del control químico adecuado de los mismos.

CAPITULO III

TIPOS DE BAÑOS DE DORADO

En el capítulo anterior se mencionó que en la actualidad se tienen procesos de dorado que depositan capas de oro de 24 K ó aleaciones de oro con otros metales como cobre, níquel, zinc, cadmio, indio y plata entre los principales que producen depósitos de oro de quilataje inferior a los de oro puro.

Tanto el depósito de capas de oro puro como de aleaciones de oro se pueden llevar a buen término con tres tipos de soluciones, que de acuerdo con su pH se pueden clasificar en:

Baños alcalinos

Baños Neutros

Baños Ácidos

A continuación explicaremos en que consiste cada tipo de baño :

* **BAÑOS ALCALINOS.** - Generalmente las soluciones alcalinas se refieren a electrolitos que contienen cianuro, aunque es necesario mencionar que se han desarrollado algunas soluciones conteniendo ferrocianuro y que no son tóxicas como las soluciones cianuradas, sin embargo, las soluciones alcalinas con ferrocianuro hasta la fecha solo han te

nido aplicación comercial limitada.

(a).- Soluciones Cianuradas.- Debido a que el oro es un metal caro ha sido costumbre mantener el contenido de oro en la solución lo mas bajo posible generalmente entre 1 y 3 g/l, como resultado de lo anterior la densidad de corriente de berá ser mantenida muy baja ya que la eficiencia catódica de depósito se incrementa con la concentración del metal disuelto en la solución.

El efecto de la concentración de oro sobre la eficiencia catódica del depósito se muestra en la figura (3).

Algunas composiciones típicas de baños cianurados son:

BAÑOS CIANURADOS DE 24 KILATES

COMPONENTE	g/l	g/l	g/l
Oro como cianuro	2.1	8.4	10
Cianuro de potasio libre	15	11	12
Fosfato disódico	4	0	0
Carbonato alcalino	Variable	Variable	Variable

Estas soluciones se trabajan a temperaturas que fluctúan de 65 a 70 °C y de 0.3 a 0.4 amp/dm², con agitación vigorosa.

Las soluciones diluidas que hemos descrito han mostrado a lo largo del tiempo que no son tan económicas como se creía al principio, debido a su bajo contenido de oro, actualmente en los Estados Unidos de Norteamérica se están empleando soluciones con la siguiente composición:

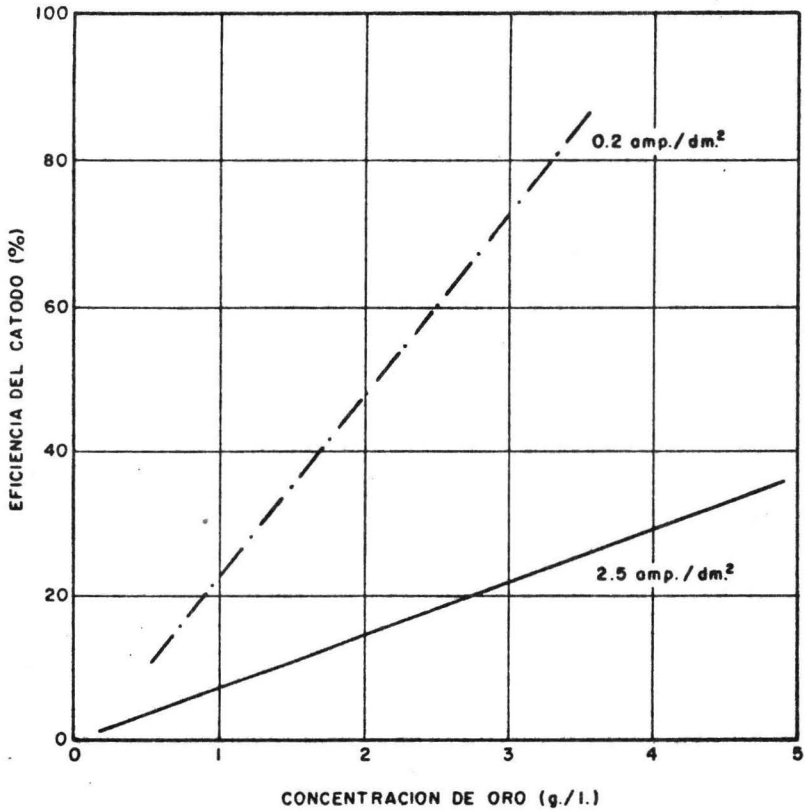


FIG. NO.3 EFECTO DE LA CONCENTRACION DE ORO Y LA EFICIENCIA DEL CATODO EN UN BAÑO DE ELECTRODEPOSITO DE ORO

DORADO DE 24 KILATES

Oro como cianuro	8-14 g/l
Cianuro de potasio libre	15-30 g/l
Temperatura	60-70 °C
Densidad de corriente	0.2-1 amp/dm ²

Mientras algunos electrodepositadores también adicionan de 15-30 g/l de fosfato y carbonato a este electrolito, es aparente que esto no es absolutamente esencial para la buena operación de dorado, ya que el fosfato puede ser perjudicial para el dorado cuando se utilizan soluciones con aditivos orgánicos.

En Rusia los baños para dorado rápido con depósitos gruesos de oro, tienen la siguiente formulación:

DORADO RAPIDO DE 24 KILATES

Cianuro de oro y potasio	15-25 g/l
Cianuro de potasio libre	8-10 g/l
Carbonato de potasio	hasta 100 g/l
Hidróxido de potasio	hasta 1 g/l
Densidad de corriente catódica	2-4 amp/dm ²
Densidad de corriente anódica	1 amp/dm ²
Temperatura de operación	55-65 °C
Anodos	Oro

Para el propósito de depositar oro grueso de 24 K, el investigador

Bauer desarrolló una solución de oro que contradice algunas de las ideas iniciales seguidas hasta hace poco.

Durante mucho tiempo se creyó que los depósitos de soluciones con alto contenido de oro tenían una alta tendencia a formar depósitos poco adherentes.

Por otra parte la literatura mencionaba que el contenido de cianuro libre no debería de exceder de 15-20 g/l, ya que cantidades mayores producían depósitos de color rojo intenso, sin embargo, Bauer encontró que la concentración de cianuro libre puede ser incrementada apreciablemente sin lastimar la solución. A bajos contenidos de cianuro libre, por ejemplo, con relaciones molares de cianuro libre a oro de 2 a 1, el depósito de oro obtenido consiste en cristales grandes que tienden a formar ausencia de color obscuro en los bordes.

Por otra parte a relaciones molares muy grandes de cianuro libre a oro de 60 a 1, los depósitos también son cristales gruesos pero que solo se depositan parcialmente sobre la superficie.

Los mejores resultados son obtenidos a relaciones molares de cerca de 20 a 1.

Como conclusión de su estudio Bauer propuso la siguiente composición que es la mejor:

DORADO GRUESO DE 24 KILATES

Oro	18 g/l
Cianuro de potasio	120 g/l
Hidróxido de potasio	4 g/l
Sulfito de potasio	4 g/l
Vainillina	0.3 g/l
Temperatura de operación	80 °C
Densidad de corriente	0.5-2 amp/dm ²

El propósito del sulfito y la vainillina son producir depósitos de oro de grano fino de considerable espesor, por ejemplo hasta 10 milésimas de pulgada pero a pesar de todo lo anterior esta solución no tiene gran importancia a la fecha.

b).- Baños alcalinos para depósitos de aleaciones.- Los anteriormente descritos producen depósitos de oro de 24 K, pero actualmente, se usan muchas soluciones alcalinas cianuradas para depositar aleaciones. Algunas de estas formulaciones producen depósitos de colores específicos como amarillo, verde y rojo. Otras soluciones cianuradas producen depósitos de propiedades determinadas, mientras que un tercer grupo depositan capas de bajo quilataje que reducen el costo del oro electrodepositado.

Como ejemplo de soluciones que producen depósitos con diferentes colores tenemos las siguientes formulaciones:

ORO VERDE

Cianuro de oro y potasio	3.7 g/l
Cianuro de plata	0.7-1.5 g/l
Cianuro de potasio	7.5 g/l
Temperatura	43-48-C
Densidad de corriente	1 a 2 amp/dm ²

ORO ROJO PALIDO

Cianuro de potasio y oro	3.7 g/l
Ferrocianuro de potasio	30.0 g/l
Cianuro de cobre	1.5-3.0 g/l
Cianuro de potasio	7.5 g/l
Temperatura	60-70 °C
Densidad de corriente	2 a 4 amp/dm ²

ORO AMARILLO PALIDO 10 K

Cianuro de oro y potasio	3.7 g/l
Ferrocianuro de potasio	30.0 g/l
Cianuro de niquel y potasio	1.8 g/l
Cianuro de potasio	3.7 g/l
Temperatura	60-70 °C
Densidad de corriente	2 a 4 amp/dm ²

ORO ROJO

Cianuro de oro y potasio	3.7 g/l
Ferrocianuro de potasio	30.0g/l
Cianuro de niquel y potasio	1.8 g/l
Cianuro de cobre	1.5 g/l
Cianuro de potasio	7.5 g/l
Temperatura	60-70 °C
Densidad de corriente	2 a 4 amp/dm ²

En las aleaciones oro-cobre enumeradas en las tablas anteriores, se pueden observar todas las variaciones del color desde el amarillo hasta el rojo profundo para la aleación rica en cobre.

Los contenidos de plata producen aleaciones con colores que van desde el blanco pasando por el amarillo pálido, con un tinte verdoso hasta el amarillo

verdoso de color verde definido.

Los cambios de color en los depósitos de oro producidos por los -
constituyentes de aleación se muestran en la siguiente tabla:

**CAMBIO DE COLOR EN LOS DEPOSITOS DE ORO PRODUCIDOS
POR LOS CONSTITUYENTES DE ALEACION**

ALEACION	COLOR
Cobre	de amarillo pasa a rojo pálido hasta rojo
Níquel	de amarillo pasa a amarillo pálido hasta blanco
Cobalto	de amarillo pasa a naranja hasta verde
Cadmio	de amarillo a verde
Plata	de amarillo a verde
Bismuto	de amarillo a violeta
Paladio	de amarillo a amarillo pálido
Indio y plata	Azul cielo

A continuación se presentan dos tablas donde se observa la influencia de la densidad de corriente en la composición de aleaciones de oro-cobre y oro-plata.

ALEACION ORO - COBRE

Electrolito: 0.20 N $\text{KCu}(\text{CN})_2$, 0.04 N $\text{KAu}(\text{CN})_2$, 0.07 N KCN

Temperatura: 70 °C

DENSIDAD DE CORRIENTE CATODICA (amp/dm ²)	COMPOSICION DE LA ALEACION	
	Au %	Cu %
0.3	91.10	8.90
0.4	87.16	12.84
0.5	72.47	27.53
0.6	54.21	45.79
0.7	42.00	58.00
0.75	34.40	65.60

ALEACION ORO-PLATA

Electrolito: 0.035 N $\text{KAu}(\text{CN})_2$, 0.01 N $\text{KAg}(\text{CN})_2$, 0.165 N KCN

Temperatura: 18 °C

DENSIDAD DE CORRIENTE CATODICA (amp/dm ²)	COMPOSICION DE LA ALEACION	
	Au %	Ag %
0.1	29.3	70.7
0.2	46.4	53.6
0.3	60.6	39.4
0.4	67.6	32.4
0.5	71.8	28.2
0.6	73.5	26.5
0.8	77.3	22.7
1.0	79.5	20.5

Estos ejemplos son suficientes para indicar la dificultad asociada al intentar depositar una aleación de color perfectamente definido lo cual solo se puede lograr con un mantenimiento exacto de la composición del baño y de las condiciones de operación. Además se comprende que es absolutamente indispensable mucha experiencia práctica para el depósito de aleaciones, antes de que este tipo de baño pueda ser emplea
do satisfactoriamente.

BAÑOS NEUTROS

Estos baños como en el caso de los alcalinos se dividen en dos grupos: uno para depositar oro de 24 kilates y el otro para obtener aleaciones. En años recientes se ha puesto algo de interés en las soluciones para 24 kilates. Aún cuando la principal ventaja de los baños neutros se encuentra en el depósito de aleaciones de oro.

Dorado de 24 kilates.- La principal aplicación para este tipo de soluciones, está en el campo de los circuitos impresos, con objeto de reducir el ataque que generalmente se tiene en los baños alcalinos. Las soluciones generalmente se operan a pH ligeramente ácidos, es decir, de 6.5 a 7.5 el cual se obtiene por la adición de sales ácidas a la solución de cianuro doble de oro y potasio.

El baño se opera con poco o nada de cianuro libre y la concentración de oro recomendable no debe ser inferior a 8 g/l, lo cual presenta un problema serio en las pérdidas de oro por arrastre mecánico de las piezas doradas.

La temperatura de operación aconsejable es de 60 a 75 °C, que cau
sa algo de envejecimiento en la solución, aún cuando este es menor que el obtenido en

los baños alcalinos convencionales con alto contenido de cianuro libre.

Una formulación típica de este tipo de baños es la siguiente:

BAÑO PARA DORADO DE 24 K

Oro, como $\text{KAu}(\text{CN})_2$	8 g/l
KH_2PO_4	15 g/l
Voltaje de operación	2 volts
Densidad de corriente	0.5 amp/dm ²
pH de operación	6.5 a 7.5
Temperatura de operación	65-75 °C

En este baño el fosfato monopotásico en solución mantiene el pH de la solución a un máximo de 7.5 durante la operación electrolítica de depósito.

Este tipo de baños tiene una alta eficiencia de corriente comparable con aquellos baños alcalinos de alta velocidad. La estructura del depósito obtenido es algo diferente de los resultantes al dorar en baños alcalinos convencionales pero la dureza del depósito de oro es 50 % mayor.

Depósito de aleaciones.- Existen varias formulaciones para depositar aleaciones a partir de baños neutros, algunos de los cuales están patentados como el proceso Exudor, que emplea una solución conteniendo sales buffer tales como el fosfato monosódico que mantiene el pH de la solución entre 6.5 y 7.5. Con este tipo de baños se obtienen depósitos pesados con espesores de 0.020 mm (0.8 milésimas de pul-

gada).

Como metales aleantes se utilizan cobre, plata y níquel, aún cuando el más común de ellos es el cobre, que imparte al depósito de oro un tinte rojizo. El color obtenido depende de la composición de la aleación depositada, la cual, a su vez es función de la composición del baño.

La composición del baño presenta ciertas dificultades con respecto al cobre, ya que dependiendo de la concentración de cianuro es posible tener un equilibrio variable entre los tres complejos aniónicos de cobre, que están presentes en la solución y las concentraciones de estos a su vez, afectan la composición de la aleación - electrodepositada.

Debido a lo anterior, los resultados consistentes solamente se pueden obtener con un estricto control de temperatura, concentración de cianuro, concentración del metal base y agitación.

El cobre y el oro forman dos compuestos metálicos: Cu_3Au y $CuAu$, la presencia de todo el cobre en el depósito tal y como se indica en estos compuestos, puede asegurar una buena resistencia a la corrosión y una alta dureza, sin embargo, en la práctica siempre se encuentra algo de cobre libre, circunstancia que afecta severamente las propiedades físicas del electrodeósito aún cuando un tratamiento térmico de los artículos dorados atenúa la influencia negativa del cobre libre.

A continuación se mencionan algunas formulaciones de baños de aleación neutros:

BAÑOS NEUTROS PARA ALEACIONES

COMPONENTE	I	II	III
Oro, como $\text{KAu}(\text{CN})_2$	6 g/l	7 g/l	6 g/l
KH_2PO_4	23 g/l	25 g/l	10 g/l
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$			5 g/l
Cu, como $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$		2 g/l	
Ni, como $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$	1 g/l		
Ag, como $\text{K}_3\text{Ag}(\text{CN})_4$			0.5 g/l
Temperatura de operación	65-75 °C	65-75 °C	65-75 °C
pH de operación	6.5-7.5	6.5-7.5	6.5-7.5
Voltaje de operación	2-3 volts	2-3 volts	2-3 volts
Densidad de corriente	0.5-1 amp/dm ²	0.5-1 amp/dm ²	0.5-1 am/dm ²

BAÑOS ACIDOS DE DORADO

Los electrolitos ácidos que emplean cloruro de oro y ácido clorhídrico, se conocen desde hace muchos años pero, no se ha observado que estos tengan alguna ventaja sobre los baños cianurados, es más, tienen un gran número de desventajas, como su alta naturaleza corrosiva.

Sorprendentemente durante los últimos años, se encontró que el cianuro doble de oro y potasio tiene gran estabilidad a pH tan bajos como 3.1, en tal forma que los investigadores Rinker y Duva han explotado este hecho en el campo de la gal-

vanotencia, habiendo desarrollado soluciones que producen depósitos con una gran variedad de propiedades, que hacen que este tipo de baños sean actualmente los más usados en la industria del dorado.

El descubrimiento de los electrolitos ácidos se inició con la necesidad de encontrar soluciones que pudieran ser empleadas para dorar circuitos impresos, sin producir daños sobre el material base, sin embargo, el alcance de aplicación de estos baños ácidos se ha ampliado enormemente para todos los aspectos de la industria del dorado.

Los baños ácidos de dorado, como los baños alcalinos y los baños neutros se clasifican en dos tipos: baños para depósitos de 24 kilates y baños para depósitos de aleaciones. Los baños para dorado de 24 kilates también se conocen como soluciones sin aleación.

Dorado ácido de 24 kilates.- El desarrollo de estos baños fué hecho algo después que el dorado ácido de aleaciones, principalmente porque la demanda pedía depósitos duros y brillantes que eran más fáciles de obtener de soluciones conteniendo metales como cobalto, que por la adición de aditivos orgánicos al electrolito, tal y como sucede en el dorado de 24 kilates.

Durante los últimos 10 años se ha incrementado el interés por desarrollar electrolitos ácidos capaces de producir depósitos de alta pureza, que tiene propiedades físicas algo diferentes de las obtenidas a partir de electrolitos cianurados, así por ejemplo, los depósitos a partir de electrolitos ácidos son menos porosos y tienen mayor -

dureza.

La composición de los baños ácidos para dorado de 24 kilates ha sido estudiada exhaustivamente por el investigador Ehrhardt, quien propone la siguiente formulación:

BAÑO ACIDO PARA DORADO DE 24 KILATES

Citrato de amonio dibásico	25-50 g/l
Cianuro doble de oro y de sodio	15-30 g/l

Baños ácidos para depósito de aleaciones.- A este tipo de baños también se les conoce con el nombre de baños tipo aleación y representan el principal éxito en el campo de electrolitos ácidos, debido a su habilidad para codepositar otros metales, junto con el oro que producen capas de dorado que dan extraordinaria resistencia a la corrosión además de otras propiedades tales como: alta pureza, buena resistencia al desgaste, baja porosidad, buenas propiedades eléctricas y en el aspecto decorativo tipo de consistencia y elevada brillantez a los espesores requeridos.)

Los principales tipos de aleación depositadas emplean fundamentalmente a los elementos níquel, cobalto e indio y las composiciones típicas se presentan en la siguiente tabla:

BAÑOS ACIDOS PARA DEPOSITO DE ALEACIONES

COMPONENTE	A	B	C	D	E
	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l
KAu (CN)_2	15	8	8	8	8
Acido orgánico + la sal sódica	100	80	50	80	100
Níquel		0.75			
Cobalto			0.75		0.75
Indio				5	5

Estas soluciones operan a temperatura ambiente o ligeramente superior, por ejemplo de 20 a 40 °C, utilizando un pH del orden de 3.7.

La eficiencia de depósitos es función de las dos variables antes mencionadas y elevándolas ambas, se pueden llegar a obtener eficiencias del orden de 100 %, como se pueden ver claramente en las gráficas (4) y (5) .

El factor más importante para los procesos de depósito de aleaciones es la consistencia en la composición de la aleación obtenida aún con soluciones viejas.

Los electrolitos ácidos se trabajan utilizando ánodos insolubles y dependiendo del tipo de solución, estos pueden ser de carbón puro, acero inoxidable o titanio platinizado, que es el más usado en la actualidad ya que bajo condiciones adversas de electrodeposición los ánodos de carbón se desintegran lentamente, mientras que los de acero inoxidable se disuelven contaminando el electrolito. Por otra parte, la agitación

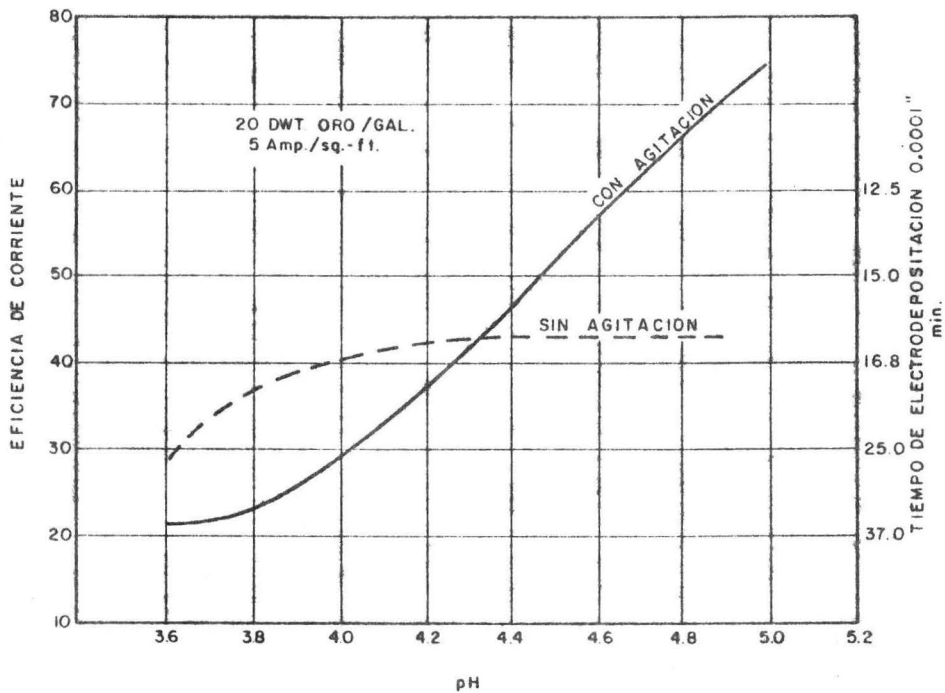


FIG. NO.4 ESTAS GRAFICAS MUESTRAN LA INFLUENCIA DE CIERTAS VARIABLES PRIMORDIALES EN OPERACION DE LOS BAÑOS ACIDOS

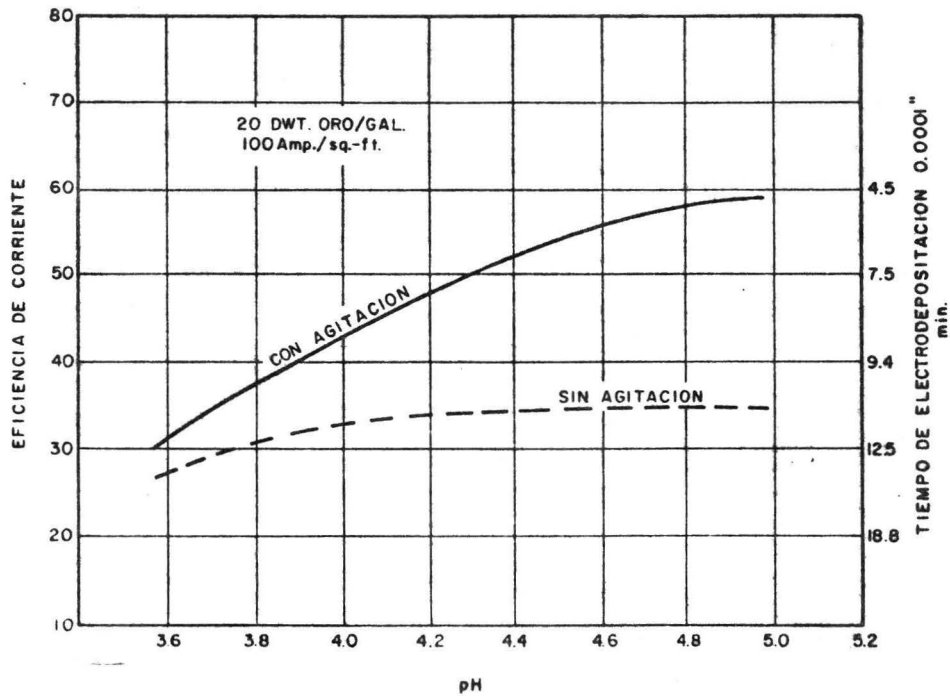


FIG. NO.5 CARACTERISTICAS DE OPERACION DE BAÑOS ACIDOS DE ORO

de la solución es absolutamente indispensable, debiéndose tener además un control de temperatura constante. La observancia de estas medidas precautorias conducen a la obtención de un dorado de excelente calidad.

Finalmente es importante recalcar que la estabilidad de los electrolitos ácidos suministran la ventaja mas importante de estos sobre los baños cianurados convencionales.

CAPITULO IV

CONTROL QUIMICO DE LOS BAÑOS DE DORADO

Los baños de dorado al ser utilizados en forma continua sufren alteraciones en su composición que dan por resultado variación en las características y propiedades de las capas de oro electrodepositadas, lo cual nos da una clara indicación de la importancia que tiene el conocer en un momento dado y en la forma más rápida posible, la concentración de cada uno de los distintos componentes que intervienen en la formulación del baño que se encuentra en operación.

Estudiando las formulaciones establecidas para los tres diferentes tipos de electrolitos, se saca en conclusión que los constituyentes más importantes de controlar químicamente son los siguientes:

1.- Baños alcalinos:

a).- Baños alcalinos de 24 kilates.- Oro, cianuro libre, cianuro total, carbonatos, fosfatos, hidróxido.

b).- Baños alcalinos para aleaciones.- Oro, cianuro libre, cianuro total y componentes como plata, níquel y cobre.

2.- Baños neutros:

a).- Baños neutros de 24 kilates.- Oro y fosfato monopotásico

b).- Baños neutros de aleación.- Oro, fosfato monopotásico, plata, cobre y níquel.

3.- Baños ácidos:

a).- Baños de 24 kilates.- Oro y pH.

b).- Baños ácidos de aleación.- Oro, níquel y pH.

Estudiando los componentes que hay que analizar para las diferentes soluciones de dorado, podemos resumir el control químico en la necesidad de reunir métodos que sean exactos, rápidos y sencillos para los siguientes compuestos y elementos:

- I.- Oro
- II.- Cianuro libre
- III.- Carbonatos
- IV.- Hidróxidos
- V.- Plata
- VI.- Fosfatos
- VII.- Cobre
- VIII.- Níquel
- IX.- pH

Tomando en cuenta como ya dijimos anteriormente que es necesario disponer de métodos rápidos y sencillos, es obvio que se intentará seleccionar hasta donde sea posible métodos volumétricos o colorimétricos que generalmente son más rá -

pidos que los gravimétricos.

De acuerdo con la tónica anterior a continuación se mencionan las técnicas analíticas seleccionadas y que son suficientes para ejecutar un buen control químico en plantas de dorado.

1.- ORO.

El oro puede ser analizado volumétricamente de acuerdo con el siguiente procedimiento yodométrico, que como su nombre lo indica se basa en liberar iodo que es titulado posteriormente para determinar la cantidad de oro presente en la solución.

El método está basado en la destrucción de cualquier complejo de oro y su oxidación hasta estado de oxidación Au^{3+} , cosa que se logra fácilmente atacando un volumen de muestra de la solución de dorado, con agua regia de acuerdo con la siguiente ecuación:



Durante la reacción se libera ácido cianhídrico que es muy venenoso por lo que el ataque con el agua regia deberá de ser ejecutado en una campana de extracción de gases.

Los iones aúricos tienen un potencial oxidante enérgico que oxida los iones yoduro a iodo elemental, según la siguiente reacción:



Como se ve en esta reacción al liberarse iodo, los iones áuricos (Au^{3+}) se transforman a iones aurosos (Au^+). Es obvio que cualquier otro oxidante que se encuentre en la solución también liberará iodo, por lo que es necesario eliminar completamente cualquier otro oxidante como cloro ó ácido nítrico presente en la muestra que se quiere titular.

La condición anterior se logra evaporando la muestra varias veces, casi hasta sequedad haciendo adiciones de ácido clorhídrico después de cada evaporación. Conseguida la transformación de ión auroso a ión áurico y eliminando cualquier otro oxidante, la cantidad de iodo liberado en la muestra deberá corresponder en forma equivalente a la cantidad de oro presente en la muestra original. Expuesto lo anterior el análisis volumétrico de oro se llevará a cabo en los siguientes pasos:

1.- Se coloca la solución de dorado en una bureta enjuagada con la solución por analizar y se vierte en un matraz erlenmeyer de 250 ml una cantidad de solución de dorado que puede ser de 5, 10, 15, 20 ml, etc., dependiendo de la experiencia en el manejo de las soluciones de dorado.

2.- Se diluye la muestra con 20 ml de agua destilada y se le agregan 20 ml de ácido clorhídrico concentrado y 5 ml de ácido nítrico concentrado, operando como ya se dijo anteriormente bajo campana para no aspirar los vapores venenosos de ácido cianhídrico que se desprenden.

3.- La muestra con el ácido (siempre bajo campana) se evapora

casi a sequedad, con calentamiento lento sin llegar a ebullición y al final de la evaporación se le vuelve a adicionar 10 ml de ácido clorhídrico concentrado para eliminar completamente el ácido nítrico remanente. Esta operación es necesario repetirla cuando menos una vez más.

4.- La solución resultante se diluye con 50 ml de agua destilada y se le agrega 1 gramo de ioduro de potasio para liberar el iodo.

5.- Se titula el iodo liberado, mediante una solución de tiosulfato de sodio 0.01 N, utilizando 2 ml de solución de almidón soluble como indicador.

La titulación termina cuando el color violeta de la solución, característico del iodo libre con éste, desaparece dejando la solución cristalina.

6.- Preparación de la solución valorada.- La solución 0.01 N de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) se prepara disolviendo 2.5 gramos de la sal en un litro de agua destilada. Para titularla se pesan 0.0492 gramos de oro metálico que se disuelven en agua regia evaporando la solución resultante cuidadosamente hasta que tenga consistencia de jarabe. La evaporación debe de ser hecha preferentemente en baño maría.

A la solución resultante se le agregan 50 cc. de agua destilada y de 1 a 2 gramos de ioduro de potasio agitando para que se disuelva. Finalmente se le agregan 2 ml de solución de almidón que funciona como indicador y se titula agregando la solución de tiosulfato hasta que el color desaparece.

Cálculos:

Como la masa atómica del oro es de 196.967 y en la reacción de óxido - reducción el oro cambia de Au^{3+} a Au^+ , el cambio total de valencia para la misma será de 2, por lo que el miliequivalente del oro será igual a la masa atómica entre 2, lo cual da un valor de 0.09848 g de oro miliequivalente. De acuerdo con la cantidad de oro pesada para titular el tiosulfato, se tiene que 0.0492 gramos de oro es igual a 0.5 miliequivalentes de oro, por consiguiente, permitirán calcular la normalidad del tiosulfato en la siguiente forma:

$$\frac{0.5 \text{ miliequivalentes de oro}}{\text{ml de solución de } Na_2S_2O_3} = N_{Na_2S_2O_3} \frac{\text{meq}}{\text{ml}}$$

El contenido de oro de la solución de dorado se obtiene en la siguiente forma:

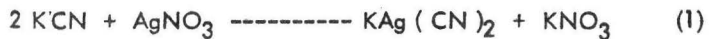
$$\text{g/l de oro} = \frac{V_{\text{ml } Na_2S_2O_3} \times N_{\frac{\text{meq}}{\text{ml}}} \times 0.09848 \frac{\text{g}}{\text{meq}} \times 1000 \frac{\text{ml}}{\text{l}}}{M \text{ ml de muestra}}$$

Si el resultado se quiere expresar en términos de cianuro de oro y potasio, el factor utilizado en la ecuación deberá ser de $0.2883 \frac{\text{g } KAu(CN)_2}{\text{meq}}$.

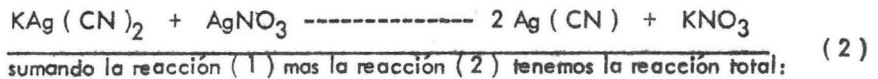
II.- CIANURO LIBRE.-

La determinación de cianuro libre se fundamenta en la consideración de que el cianuro de oro es una sal insoluble que puede disolverse en un exceso de cianuro de sodio o potasio para formar un complejo soluble. Cualquier cantidad de cianuro de sodio o de potasio en exceso de la que es necesario para formar el complejo, se le denomina cianuro alcalino libre, por lo que debe quedar claro que, el término de cianuro alcalino libre o su medición por medios analíticos, es un valor relativo y no absoluto.

El análisis químico cuantitativo del cianuro libre alcalino se fundamenta en las siguientes reacciones:



El complejo de cianuro doble es soluble y cualquier exceso de nitrato de plata nos da un precipitado de cianuro de plata insoluble.



El procedimiento de análisis volumétrico es el siguiente:

1.- Se toma una muestra de 10 ml de la solución a analizar y se pone en un matraz erlenmeyer de 250 ml.

- 2.- Se adicionan 40 ml de agua destilada.
- 3.- Se agregan 5 ml de solución de yoduro de potasio al 20 %.
- 4.- Se titula con solución de nitrato de plata 0.1 N, con agitación constante hasta que se forma la primera turbidez amarillo pálido permanente.
- 5.- El contenido de cianuro alcalino libre se calcula de la siguiente forma:

$$\text{g/l de KCN} = \frac{(\text{Vml AgNO}_3) (\text{N meq/ml}) (\text{F g/meq}) (1000 \text{ ml/l})}{\text{M ml muestra}}$$

Como en nuestro caso generalmente se usa cianuro de potasio en la solución de dorado, se toma el peso molecular de este compuesto que tiene el valor de 65.120, y como dos moléculas de nitrato de plata se combinan con dos moléculas de cianuro de potasio, entonces el equivalente deberá ser el doble del peso molecular del cianuro de potasio, o sea 130.240, de tal forma que sustituyendo en la ecuación anterior tenemos:

$$\text{g/l de KCN libre} = \frac{(\text{Vml AgNO}_3) (0.1 \text{ meq/ml}) (0.13024 \text{ g/meq}) (1000 \text{ ml/l})}{10 \text{ ml de muestra}}$$

La preparación de la solución de nitrato de plata 0.1 N se lleva a cabo, disolviendo aproximadamente 17 gramos de nitrato de plata, en suficiente agua destilada libre de cloruros, aforando a un litro y se almacena la solución en un frasco ambar.

La solución de nitrato de plata es valorada con cloruro de po - -

tasio. Se pesan exactamente 0.3 gramos de cloruro de potasio, el cual ha sido previamente secado por dos horas a 105 °C. Se transfiere cuidadosamente el cloruro de potasio a un matraz erlenmeyer de 250 ml, se agregan 100 ml de agua destilada y dos gotas de una solución indicadora de cromato de sodio al 2 %. Se llena una bureta de 50 ml con solución de nitrato de plata y se titula hasta que aparezca un color rojizo.

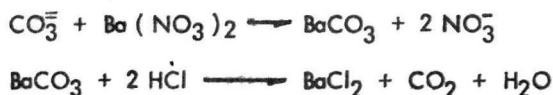
Los cálculos se realizan en la siguiente forma: ✓

$$\frac{\text{g de KCl}}{0.0746 \text{ g/meq}} = \text{No. de miliequivalentes}$$

$$\frac{\text{No. de miliequivalentes}}{\text{V ml de AgNO}_3 \text{ gastados}} = \text{Normalidad de la solución de AgNO}_3 \text{ (meq/ml)}$$

III.- CARBONATOS.

Para analizar los carbonatos contenidos en las soluciones de dorado, es necesario separarlos de la solución cianurada ya que el cianuro presente impide agregar el ácido titulante, por la formación de ácido cianhídrico que es venenoso.



Procedimiento:

- 1.- Se toma una alícuota de 10 ml de la solución de dorado y se vierte a un matraz erlenmeyer de 250 ml.
- 2.- Agregar 50 ml de agua destilada.
- 3.- Calentar a 82-87 °C
- 4.- Adicionar lentamente 25 ml de solución de nitrato de bario al 10%.
- 5.- Calentar durante 10 minutos y dejar reposar.
- 6.- Filtrar utilizando papel filtro Whatman # 1.
- 7.- Adicionar al filtrado 1 ml de la solución de nitrato de bario al 10%.
- 8.- Si se forma un precipitado denso, calentar a 82 °C y adicionar

lentamente 20 ml de la solución de nitrato de bario.

9.- Lavar el precipitado tres veces con agua destilada.

10.- Colocar el papel filtro con precipitado en el matraz original.

11.- Adicionar aproximadamente 50 ml. de agua destilada y 5 gotas de anaranjado de metilo al 0.2 %.

12.- Titular con ácido clorhídrico 0.5 N, con agitación constante hasta que el color rosa permanece.

13.- El carbonato presente en la solución se calcula de la siguiente manera:

$$\text{g/l de K}_2\text{CO}_3 = \frac{V \text{ ml} \times N \text{ meq/ml} \times F \text{ g/meq} \times 1000 \text{ ml/l}}{M \text{ ml. de muestra}}$$

En esta ecuación:

V : ml de ácido clorhídrico 0.5 N

N : Normalidad del ácido clorhídrico en meq/ml

F : Valor del miliequivalente de carbonato de potasio expresado en gramos por miliequivalente. (0.069106 g/meq.)

M : Mililitros de muestra de la solución de dorado.

La solución de ácido clorhídrico 0.5 N se prepara midiendo 40.0 ml de ácido clorhídrico concentrado de 1.195 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ de densidad con 38.16 % y que contienen 18.25 g. del ácido correspondientes a 0.5 eq. y poniendolo en un matraz volu -

métrico de 1000 ml se diluye hasta la marca con agua destilada. La normalidad del ácido clorhídrico se obtiene por medio de carbonato de sodio anhidro (Na_2CO_3) que reacciona con los ácidos fuertes de la siguiente manera:



La determinación de la normalidad del ácido clorhídrico se realiza como sigue:

Se pesa cuidadosamente en una balanza analítica aproximadamente 1 gramo de carbonato de sodio anhidro grado reactivo, el cual ha sido previamente secado a 105-115 °C en una estufa por dos horas. Se transfiere exactamente la cantidad pesada de carbonato de sodio a un matraz erlenmeyer de 250 ml y se agrega aproximadamente 25 ml de agua destilada y se agita hasta disolución de la sal. Se añaden 3 gotas de una solución indicadora de anaranjado de metilo al 0.1 % a la solución de carbonato de sodio. Se llena una bureta de 50 ml. con la solución de ácido clorhídrico y se agrega a la solución de carbonato hasta alcanzar un color rosa como punto final. Este mismo procedimiento se efectúa tres veces, para obtener un resultado promedio de la normalidad de la solución de ácido clorhídrico.

El peso equivalente del carbonato de sodio es su peso molecular entre el número de hidrógenos con que reacciona, o sea, $106/2$ lo cual nos da un valor de 53, de tal manera que los miliequivalentes de carbonato de sodio se calculan dividiendo el peso del carbonato de sodio entre el valor del miliequivalente que es 0.053 g/meq

$$\frac{\text{g de Na}_2\text{CO}_3}{0.053 \text{ g/meq}} = \text{Número de miliequivalentes}$$

La normalidad de la solución de ácido clorhídrico se obtiene dividiendo los miliequivalentes de carbonato de sodio pesados entre el volumen de ácido clorhídrico usado

$$\frac{\text{No. de miliequivalentes}}{\text{V ml de HCl gastados}} = \text{Normalidad del HCl (meq/ml.)}$$

IV.- HIDROXIDO DE POTASIO.

El análisis del hidróxido de potasio contenido en la solución de do rado se determina fácilmente mediante otro método volumétrico.

El procedimiento es el siguiente:

1.- Tomar una muestra de 10 ml y colocarla en un matraz erlenmeyer de 250 ml, adicionando 50 ml de agua destilada.

2.- Agregar 10 gotas de indicador sulfuro naranja de La Motte, que vira entre pH 11.2 a 12.8.

3.- Titular con ácido clorhídrico 1.0 N hasta que el indicador vi-
re a color amarillo.

Los cálculos que se requieren son:

$$\text{g/l de KOH} = \frac{V_{\text{ml}} \times N_{\frac{\text{meq}}{\text{ml}}} \times F_{\text{g/meq}} \times 1000 \text{ ml/l}}{M \text{ ml de muestra}}$$

Usando siempre el mismo volumen de muestra y siempre que la normalidad de la solución sea 1.0 N, los cálculos se simplifican al obtenerse un factor constante que es de:

$$\text{g/l de KOH} = \frac{V_{\text{ml HCl}} \times 1.000 \text{ meq/ml} \times 0.05611 \text{ g. meq} \times 1000 \text{ ml/l}}{M \text{ ml de muestra}}$$

$$\text{g/l de KOH} = V_{\text{ml de HCl}} \times 5.611$$

V.- PLATA.

La plata contenida en las soluciones de dorado para depositar aleaciones de oro, se puede analizar usando un método volumétrico que se lleva a cabo de la siguiente forma:

1.- Tomar una muestra de la solución de dorado previamente filtrada de 50 ml, que deberá contener aproximadamente de 20 a 50 mg de plata y poner la muestra en un matraz erlenmeyer de 250 ml.

2.- Agregar 15 ml de ácido sulfúrico concentrado, teniendo el matraz en una campana para extracción de gases, que impidan se respire el ácido cianhídrico que se desprende cuando la solución de dorado es cianurada. Si la solución no es cianurada esta precaución es innecesaria, sin embargo, por razones de seguridad y para evitar confusiones de fatales consecuencias, es conveniente hacer este paso siempre con el uso de la campana de extracción de gases.

3.- Calentar la solución a ebullición y agregar 5 ml de ácido nítrico concentrado, concentrando el volumen de la muestra hasta la aparición de humos blancos y densos de trióxido de azufre.

4.- Conseguido lo anterior enfriar la solución a la temperatura ambiente y agregarle cuidadosamente, para evitar proyecciones, 100 ml de agua destilada, calentando la solución si es necesario para disolver los cristales que puedan precipitarse.

5.- Enfriar la solución a temperatura ambiente y agregarle 5 ml de

solución saturada de sulfato férrico amónico, conteniendo algo de ácido nítrico libre, para asegurar que todos los iones fierro de esta solución se encuentren como iones férricos, que son los que en realidad trabajan como indicador en este método volumétrico.

6.- Titular la muestra obtenida en el inciso (5) con solución 0.05N de sulfocianuro de sodio. Mientras la solución contenga iones plata, el sulfocianuro de sodio formará con estos un precipitado blanco de sulfocianuro de plata y cuando se terminen de precipitar los iones plata, se formará el sulfocianuro férrico de color rojo que le impartirá a la muestra que se titula una ligera coloración naranja y que nos marcará el final de la titulación.

7.- La solución valorada de sulfocianuro de sodio se prepara disolviendo 10 gramos de la sal con agua destilada, en un matraz aforado de 1000 ml.

La solución de sulfocianuro de sodio se valora con una solución de nitrato de plata 0.1 N, tomando alícuotas de sulfocianuro de sodio de 20 ml y titulándola con el nitrato de plata valorada, usando la misma cantidad solución indicadores de sulfato férrico amónico, hasta obtener el tinte rojo anaranjado.

La normalidad de la solución de sulfocianuro de sodio se obtiene usando la ecuación:

$$V_1 \text{ ml} \times N \frac{\text{meq}}{\text{ml}} = V_2 \text{ ml} \times N_2 \frac{\text{meq}}{\text{ml}}$$

donde:

V_1 = ml de solución valorada de nitrato de plata

N_1 = Normalidad de la solución de nitrato de plata

V_2 = ml de la solución de sulfocianuro de sodio

N_2 = Normalidad buscada de la solución de sulfocianuro de sodio

$$N_2 = \frac{V_1 \times N_1}{V_2}$$

Por lo tanto:

$$\text{g/l de plata} = \frac{V_{\text{ml NaSCN}} \times N \frac{\text{meq}}{\text{ml}} \times 0.10788 \frac{\text{g}}{\text{meq}} \times 1000 \frac{\text{ml}}{\text{l}}}{M \text{ ml de muestra}}$$

DETERMINACIONES COLORIMÉTRICAS

El análisis químico para determinar el contenido de fosfatos, cobre y níquel en las soluciones de dorado, se lleva a cabo en forma rápida y fácil mediante métodos colorimétricos, siendo conveniente que las soluciones por analizar se filtren previamente, para eliminar toda la materia en suspensión que podría dar resultados erróneos en el proceso de medición de los colores desarrollados por las soluciones en el fotocolorímetro. Las determinaciones colorimétricas que a continuación se van a describir se llevarán a cabo en un Fotocolorímetro Spectronic 20 fabricado por la Casa Bausch & Lomb.

VI.- FOSFATOS.

El método colorimétrico para la determinación de fosfatos está basado en el color azul desarrollado cuando se reduce el complejo amarillo de fosfomolibdato. Esta reacción no es completamente específica para fosfatos, ya que puede ser interferida por los silicatos, cuya influencia, sin embargo, puede ser eliminada por acidificación de la muestra antes de agregar ácido molfbdico.

- 1.- Pipetear exactamente 2 ml de muestra y verterlos en un matraz aforado de 100 ml.
- 2.- Aforar con agua destilada y agitar.
- 3.- Transferir 5 ml de esta muestra diluída a otro matraz de 100 ml.
- 4.- Adicionar aproximadamente 80 ml de agua destilada.
- 5.- Agregar 1 ml de HCl concentrado.

6.- Adicionar 5 ml. de ácido molíbdico

7.- Agregar 2 ml de reactivo 1-amino-2-naftol-4-ácido sulfónico.

8.- Aforar con agua destilada y agitar.

9.- Después de 20 min. (pero no mas de 30) del paso # 7, llenar la celda de 23 ml con solución del paso # 8 y tomar la lectura en el fotómetro utilizando filtro rojo, se utilizará agua destilada, como celda de referencia y una longitud de onda de 650 m μ .

10.- La lectura obtenida en el fotocolorímetro se lleva a una gráfica de calibración tipo.

La curva de calibración tipo se prepara disolviendo exactamente 0.1495 g. de fosfato dibásico de sodio (Na_2HPO_4) anhidro en 200 ml de agua destilada y 100 ml de una solución de ácido sulfúrico 1 N. Se transfieren a un matraz volumétrico de 1000 ml y se afora con agua destilada.

Se considera que un ml de la solución anterior contiene aproximadamente 0.1 mg. de fosfato.

La solución de ácido sulfúrico 1 N se efectúa diluyendo 28 ml de ácido sulfúrico concentrado y aforando a 1000 ml.

De la solución estandar de fosfato se toman las siguientes partes -
alícuotas;

a).- 1 ml

b).- 2 ml

c).- 3 ml

d).- 4 ml

e).- 5 ml

las cuales se transfieren a matraces volumétricos de 100 ml y se aforan con agua destilada, siguiendo los mismos pasos con que se trató la solución problema. La intensidad de los colores desarrollados se leen en un colorímetro a una longitud de onda de 650 milímetros, y se construye una gráfica de concentración vs absorbancia.

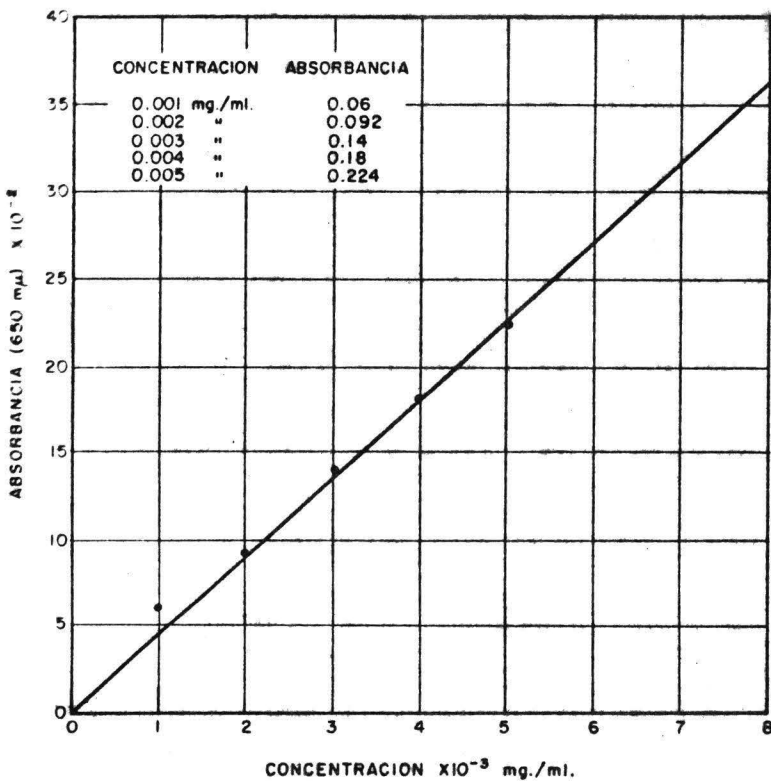


FIG. NO.6 CURVA ESTANDAR DE FOSFATOS

VII.- COBRE.

Este método está basado en el color azul que forman los iones cúpricos con el amoníaco y que corresponden al complejo tetraamín cúprico $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$

El procedimiento en cuestión se menciona a continuación:

1.- Se pipetea 5 ml (5 - 25 mg de cobre) de la solución de dorado filtrada previamente y se vierten a un matraz erlenmeyer.

2.- Se le adicionan 10 ml de ácido sulfúrico al 50 % y, 2.0 ml de ácido nítrico concentrado. Las adiciones se hacen bajo campana, para evitar la posibilidad de la liberación de ácido cianhídrico, si es que la solución es cianurada.

3.- Se calienta la solución hasta ebullición, y una vez alcanzado este punto se continúa el calentamiento durante 5 minutos más.

4.- Posteriormente se enfría y se le adicionan 10 ml de agua destilada, neutralizando con hidróxido de amonio que debe ser agregado lentamente para evitar proyecciones. Esta operación puede ser más fácilmente realizada con el auxilio de una bureta. Al alcanzar la neutralización, se forma un precipitado azul verdoso que se solubiliza añadiendo unas gotas de exceso de hidróxido de amonio; teniendo cuidado en que este exceso sea suficiente para disolver el precipitado formado, sin alcalinizar demasiado.

5.- A un matraz volumétrico de 100 ml, se le agregan 20 ml de hidróxido de amonio concentrado y cuando la muestra neutralizada del paso (4) esté - -

fría se transfiere a éste, lavando las paredes del matraz cuidadosamente, con tres o cuatro lavadas de 10 ml cada una, para evitar la posibilidad de que algo de cobre se quede adherido a las paredes.

6.- Si durante la dilución se forma un precipitado, es conveniente filtrar la solución a través de un papel filtro seco.

7.- A continuación la muestra filtrada se afora con agua destilada. Si no se forma precipitado, el aforo se hace sin filtrar la solución.

8.- Se lleva la celda de adsorción de 22 mm de diámetro con la solución obtenida en el inciso anterior, y se compara con un testigo de agua destilada en un colorímetro que tenga filtro rojo empleando una longitud de onda de 650 m μ .

9.- Por medio de una curva de calibración previamente elaborada se leen los gramos de cobre por litro que la solución de dorado contiene.

La curva de calibración tipo estandar se prepara tratando 2.0, 5.0 y 10.0 ml de muestra de una solución de cobre tipo que contiene 2.5 gramos de cobre por litro, en la misma forma que se trató la muestra de la solución del problema. Hecho lo anterior se grafican las lecturas leídas en el fotocolorímetro contra los valores de -- 0.005, 0.0125 y 0.025 gramos por litro de cobre.

VIII.- NIQUEL.

La determinación colorimétrica de níquel se basa en la formación de la sal de coloración roja que produce este elemento con la dimetil glioxima (níquel dimetil glioxima)

Se enumeran a continuación los pasos seguidos para analizar por este método a el níquel:

1.- Pipetear 5 ml (1-5 mg de níquel) de la solución de dorado filtrada y ponerlos en un matraz erlenmeyer de 250 ml.

2.- Agregar 10 ml de ácido sulfúrico al 50 %, haciendo la operación bajo campana con las precauciones especificadas para el análisis de la plata. Llevar la muestra a ebullición lenta agregando 2.0 ml de ácido nítrico concentrado y hervir la solución durante 5 minutos.

3.- Enfriar y transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 250 ml, aforando con agua destilada. Si se forma un precipitado se filtra la solución.

4.- Pipetear una alícuota de 10 ml de la solución del paso (3) y ponerla dentro de un matraz de 100 ml aforado, añadir 40 ml de agua destilada y agitar.

5.- Adicionar 5 ml de una solución de ácido cítrico al 20 % y agitar.

- 6.- Adicionar 5 ml de agua de bromo saturada y agitar.
- 7.- Adicionar 3 ml de amonio concentrado y agitar.
- 8.- Adicionar 4 ml de dimetil giloxima al 1 % en etanol.
- 9.- Adicionar 5 ml de agua de bromo saturada y agitar.
- 10.- Se deja en reposo 60 segundos y se agregan 10 ml de solución de hidróxido de sodio al 24 % y se diluye a la marca de aforo con agua destilada, mezclando vigorosamente.
- 11.- La muestra se deja en reposo 5 minutos y entonces se compara con agua destilada en un colorímetro con filtro verde tomando la lectura a una longitud de onda de 525 m μ .
- 12.- Por medio de una curva de calibración previamente elaborada se leen los gramos por litro de níquel.

La curva estandar de calibración se prepara disolviendo 0.659 gramos de níquel puro en ácido nítrico, una vez disuelto el níquel, se vierte la solución a un matraz volumétrico de 1000 ml, aforando con agua destilada, de la muestra así preparada se toman 2.0, 5.0 y 10.0 ml de esta solución de níquel estandar y se siguen los pasos anteriormente enunciados, graficando las lecturas leídas en el colorímetro, contra las concentraciones de las muestras de níquel.

IX.- pH

El pH de los electrolitos se determina electrométicamente, en la realización de este trabajo se usará un Potenciómetro marca Coming, tipo digital 109.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

Después de haber examinado los procesos requeridos para dorar con diferentes soluciones, queda claro que independientemente del sistema escogido para el objeto, es absolutamente indispensable conocer su composición inicial y tratar, a como de lugar, de mantenerla dentro de la especificación seleccionada con objeto de que la producción de los electrodepósitos de oro tengan siempre las mismas propiedades y características de superficie requeridas por el cliente, así como, la composición de la aleación solicitada.

Para lograr lo anterior, es necesario disponer de métodos analíticos rápidos, simples y poco complicados y hasta cierto punto económicos, para que en forma eficiente y veloz se pueda determinar en un momento dado la composición del baño de dorado que se encuentra en operación y compensar los reactivos faltantes mediante las adiciones correspondientes.

El objetivo mencionado en el párrafo anterior, creemos se ha logrado íntegramente con los métodos desarrollados en el capítulo previo, ya que con nueve técnicas analíticas a saber, cinco volumétricas, tres colorimétricas y una potenciométrica, es suficiente para conocer la mayoría de los reactivos que constituyen los dis - -

tintos tipos de dorado, tanto de oro puro como de aleaciones, en medios alcalinos, neutros ó ácidos.

La descripción de los métodos que se han seleccionado para esta tesis manifiestan por si mismos que el montaje del laboratorio de control químico para los baños, es poco complicado y económico, ya que el equipo mas caro lo representan solamente un fotocolorímetro, un medidor de pH, una balanza analítica y una campana de extracción de gases, siendo el resto del equipo relativamente barato como son pipetas, buretas, matraces, parrillas, etc.

Las técnicas de control químico antes mencionadas, tienen además otra grandísima ventaja y es que se pueden manejar sustancias con alto grado de toxicidad como los cianuros en forma segura reduciendo el índice de accidentes y el índice de gravedad de los mismos, con la única condición de utilizar el equipo disponible en el laboratorio, en la forma recomendada para cada una de las técnicas que el control químico requiere.

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Ostrow, B. D. and Nobel, F. I., *Gold Plating, Metal Finishing, Guidebook & Directory*, 1972, N. J.
- 2.- Duva, R. and Korbelak, A., *Gold Plating, Metal Finishing, Guidebook & Directory* 1969, N. J.
- 3.- Parker, E. A. and Powers, J. A., *Gold Plating, Metal Finishing, Guidebook & Directory*, 1964, N. J.
- 4.- Parker, E. A. *Analysis of Gold and Gold Alloy Solutions, Metal Finishing, Guidebook & Directory*, 1953, N. J.
- 5.- Parker, E. A., *Electroplating of Gold Alloys*, *Plating*, November, 1951.
- 6.- Gray, Allen G., *Modern Electroplating*, John Willey & Sons, Inc., New York, 1953.
- 7.- Diggin, Myron B., *Analysis of Plating Baths, Electroplating Engineering Handbook*, Ed. Graham, A. Kenneth., Reinhold Book Corporation, New York, 1968.
- 8.- Brenner, A., *Electrodeposition of Alloy, Principles and Practice*, Volume I and II, Academic Press, New York and London, 1963.
- 9.- William, T. Hall, *Química Analítica*, Tomo II, Editorial UTEHA, 1949.

- 10.- Lownheim, F. A., *Modern Electroplating, Second Edition*, John Willey & Sons, Inc., New York, 1963.
- 11.- Ollard, E. A. and Smith, E. B., *Handbook of Industrial Electroplating*, American Elsevier Publishing Company Inc., New York, 1964.
- 12.- Giachino, W. J. and Schoenhals, L. N., *General Metals*, the Bruce Publishing Company, Milwaukee, 1964.
- 13.- Fischer, J. and Weimer D. E., *Precious Metal Plating*, Robert Draper LTD, Tedington, 1964.
- 14.- Blum, W. and Hogaboom, G. B., *Principles of Electroplating and Electroforming*, McGraw Hill Book Company, Inc., 1949.
- 15.- Snell, T. D. and Snell, C. T., *Colorimetric Methods of Analysis, Third Edition*, Vol. II, D. Van Nostrand Co., Inc. New York, 1963.
- 16.- Sandell, E. B., *Colorimetric Determination of Traces of Metals, Second and Third Edition*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1950.