

Warszawa, 12 marca 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



C23b 5/24

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26016.

Kl. 48 a, 6/08.

48a, 5/24

Baker & Company, Incorporated
(Newark, New Jersey, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób elektrolitycznego powlekania rutenem.

Zgłoszono 29 listopada 1935 r.

Udzielono 31 grudnia 1937 r.

Pierwszeństwo: 16 stycznia 1935 r. dla zastrz. 1 — 4; 19 lipca 1935 r. dla zastrz. 5, 6 (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek dotyczy elektrolitycznego powlekania przedmiotów rutenem albo stopami rutenowymi, zawierającymi jeden lub kilka innych metali z grupy platynowców.

Ruten jest białym twardym metalem bardzo odpornym na utlenianie, a kwasy mineralne nie łatwo go nagryzają.

Platerowanie przedmiotów, zwłaszcza wytworzonych z metali ciemniejszych, np. srebrem, platyną i rodem w celu wytworzenia ozdobnej, ochronnej lub mocno połyskującej powłoki jest rozpowszechnione w praktyce elektroplatowniczej. Rutenu nie stosowano dotychczas w podobny sposób, ponieważ trudno było dobrać odpowiedni elektrolit.

Według wynalazku do elektrolitycznego powlekania przedmiotów rutenem stosuje się kwaśny, zasadowy lub obojętny roztwór wodny trwałego związku rutenowego, który zawiera grupę nitrozową (NO). Elektrolit według wynalazku może również zawierać związek wytworzony przez stopienie rutenu z wodorotlenkiem i azotanami potasowców, np. KOH i KNO_3 . Związek rutenowy może być użyty w postaci soli nitrozowej kwasu organicznego lub nieorganicznego, np. jako nitrozochlorek, nitrozosiarczan, nitrozo-azotan, nitrozo-fosforan lub nitrozo-octan. Sole można przygotować rozpuszczając nitrozowodorotlenek rutenu w odpowiednim kwasie.

Związki nitrozorutenowe, zawierające również grupę NH_3 , również nadają się do użytku jako elektrolity. Można również stosować związki, które zamiast grupy aminowej zawierają resztę zasady organicznej, zwłaszcza azotowej zasady organicznej, np. pirydyny oraz dwuaminy. Pierwszeństwo należy dać związkom nitrozoaminowym lub solom rutenu, które łatwo można wytwarzać działaniem amoniaku na nitrozowodorotlenek lub sól nitrozową rutenu.

Odczyn elektrolitu może być kwaśny, obojętny lub zasadowy.

Do kąpeli według wynalazku można dodawać również roztworu innych metali z grupy platynowców, zwłaszcza platyny, palladu albo rodu, o ile pożądane jest platerowanie stopem.

Zgodnie z wynalazkiem powierzchnię przedmiotu można zaopatrzyć w kilka powłok z różnych metali albo stopów dając dopiero na wierzchu powłokę z rutenu lub stopu rutenowego. Jako podkład pod ruten nadają się zwłaszcza powłoki z niklu, kobaltu albo ich stopów.

Warstwa rutenu albo stopu rutenowego zabezpiecza powierzchnię metalową, zwłaszcza srebrną, przed czernieniem.

Przykład I. Każda z kąpeli elektrolitycznych zawiera roztwór 1 g nitrozochlorku rutenu ($RuNOCl_3 \cdot H_2O$) w 250 cm³ wody. Każda z kąpeli zawiera ustaloną ilość dodanego kwasu wolnego i podlega elektrolizie w ciągu 2 minut przy gęstości prądu 2,21 A/dm² przy odpowiednim napięciu i temperaturze oraz przy użyciu mosiężnych katod arkuszowych, na których otrzymuje się jasne osady rutenu.

Ilość dodanego kwasu	Napięcie	Temperatura
a. 5 cm ³ H_2SO_4	2,5 V	80°C,
b. 10 „ H_3PO_4	5,0 „	75°C,
c. 5 „ HCL	2,75 „	66°C,
d. 5 g $(COOH)_2$	4,50 „	50°C.

Przykład II. W tym przykładzie e-

lektrolit wytwarza się przez rozpuszczenie nitrozowodorotlenku rutenu w kwasie.

a. 4 g nitrozowodorotlenku rutenu rozpuszcza się w 2 cm³ kwasu siarkowego i 5 cm³ wody, po czym roztwór ten rozcieńcza się do 500 cm³ wodą zawierającą 10 cm³ kwasu siarkowego. Gładki biały osad rutenu otrzymuje się podczas elektrolizy po 5 minutach w temperaturze 60°C za pomocą prądu o 3 woltach napięcia oraz o gęstości 2,21 A/dm².

b. 2 g nitrozowodorotlenku rutenu rozpuszcza się w 30 cm³ kwasu solnego, do którego dodaje się kilka kropel HNO_3 i roztwór odparowuje do sucha. Pozostałość rozpuszcza się w 500 cm³ wody zawierającej 10 cm³ H_2SO_4 . Elektrolizę przeprowadza się w temperaturze 65°C w ciągu 5 minut przy napięciu prądu = 2 woltom i gęstości prądu = 2,21 A/dm².

c. 2 g nitrozowodorotlenku rutenu rozpuszcza się w 20 cm³ kwasu octowego i odparowuje do sucha, pozostałość rozpuszcza się w 500 cm³ wody zawierającej 10 cm³ H_2SO_4 i następnie elektrolizę przeprowadza się w temperaturze 75° w ciągu 5 minut przy napięciu prądu 2,2 woltów.

Przykład III. Stopy ruteno-rodowe osadza się z kąpeli, zawierającej 3 g nitrozowodorotlenku rutenu, rozpuszczonego w 30 cm³ wody, zawierającej 20 cm³ kwasu siarkowego; kąpiel rozcieńczono do 1 litra oraz dodano do niej 1 g rodu w postaci fosforanu rodu.

Stopy ruteno-platynowe albo ruteno-palladowe osadza się z kąpeli wytworzonej przez rozpuszczenie po 1 g rutenu i platyny albo palladu w postaci nitrozowodorotlenku rutenu i aminoazotynu platyny lub palladu w 500 cm³ wody zawierającej 10 cm³ H_2SO_4 .

Przykład IV. Elektrolity o odczynie zasadowym wytwarza się przez rozpuszczanie nitrozowodorotlenku, siarczanu lub chlorku rutenowego w rozcieńczonym ługu sodowym. 1 g rutenu w postaci nitrozowo-

dorotlenku rozpuszcza się w 40 cm³ wody zawierającej 10 g *NaOH* oraz rozcieńcza roztwór do 500 cm³. Podobnie 2 g rutenu w postaci nitrozosiarczanu albo nitrozochloru rozpuszcza się w 100 cm³ wody, zalkalizowanej 10 g *NaOH* rozpuszczonymi w 100 cm³ wody, a następnie rozcieńcza się wodą do 1 litra.

Przykład V. Elektrolity zawierające nitrozoaminowe związki rutenu otrzymuje się, jak następuje.

a. 2 g rutenu w postaci jego nitrozowodorotlenku rozpuszcza się w 100 cm³ wrzącego *NH₄OH*.

b. 4 g nitrozowodorotlenku rutenu rozpuszcza się w 10 cm³ *H₂SO₄* i 100 cm³ wody, roztwór wlewa się do 100 cm³ 28%-owego *NH₄OH* i rozcieńcza wodą do 500 cm³. Tę samą ilość nitrozowodorotlenku można również rozpuścić w 12 cm³ *H₃PO₄*

i wlać do podobnego nadmiaru amoniaku. Odpowiedni azotan i chlorek rutenonitrozoaminowy można wytworzyć w podobny sposób stosując odpowiednio kwas azotowy i solny.

c. 1 g rutenu w postaci jego nitrozowodorotlenku i 1 g platyny albo palladu w postaci aminoazotynu rozpuszcza się w 100 cm³ wrzącego *NH₄OH* i następnie roztwór rozcieńcza się wodą do 500 cm³.

d. 2 g rutenu w postaci jego nitrozoaminosiarczanu albo chlorku rozpuszcza się w 1 litrze wody zalkalizowanej 1 g *NaOH*.

W poniższych tabelach zestawiono dalsze przykłady odpowiednich elektrolitów. Każdy elektrolit zawiera 4 g *Ru* w litrze. Ilość kwasu i soli przewodzącej podano również na litr roztworu. Oczywiście w razie potrzeby można również stosować inne sole przewodzące.

Tabela I.

Ilość kwasu na litr		temperatura	napięcie	gęstość prądu A/dm ²
20 cm ³	kwasu siarkowego	57°C	2,2V	2,21
40 "	" fosforowego	70	3,0	2,21
20 "	" solnego	27	3,5	2,21
20 "	" azotowego	65	2,8	4,42
20 "	" nadchlorowego	26	2,8	2,21
20 "	" bromowodorowego	30	4,0	2,21
20 "	" "	10	5,0	2,21
20 g	" szczawiowego	70	3,5	2,21
40 cm ³	" octowego	75	8,6	0,664
80 g	" winowego	85	5,4	2,87
80 g	" cytrynowego	75	6,4	2,21
40 cm ³	" mlekowego	75	3,5	0,664
40 "	" mrówkowego	85	6,0	2,21
40 "	" krzemofluorowodorowego	90	2,1	2,21
40 "	" " "	37	2,6	2,21
40 "	" fosforowego z dodatkiem 20 cm ³ kwasu siarkowego	60	2,2	2,21
20 cm ³	kwasu solnego (z dodatkiem 10 g chlorku amonu)	25	3,0	2,21
20 "	" azotowego (z dodatkiem 10 g azotanu amonowego)	65	2,8	4,42

Tabela II.

	Temperatura	napięcie	gęstość prądu A/dm ²
4 g nitrozoaminosiarczuanu rutenu + 30 g siarczuanu amonowego	85°C	3,5V	4,42
4 g nitrozoaminoazotanu rutenu + 20 g azotanu amonowego	83°C	3,6	4,42
4 g nitrozoaminochloranu rutenu + 36 g chlorku amonowego	85°C	2,8	4,42
4 g nitrozoaminofosforanu rutenu + 27 g fosforanu amonowego	90°C	4,0	15,47
4 g nitrozoaminobromku rutenu + 2 g bromku amonowego	75°C	4,2	4,42
4 g nitrozoaminoszczawianu rutenu + 37 g szczawianu amonu	90°C	5,5	4,42
4 g nitrozoaminooctanu rutenu + 44 g octanu amonu	75°C	4,6	4,42
4 g nitrozoaminowinianu rutenu + 87 g winianu amonowego	75°C	3,0	4,42
4 g nitrozoaminocytrynianu rutenu + 92 g cytrynianu amonowego	77°C	3,2	4,42
4 g nitrozoaminomleczanu rutenu + 36 g mleczanu amonowego	78°C	3,6	4,42
4 g nitrozoaminomrówczanu rutenu + 49 g mrówczanu amonowego	75°C	3,8	4,42
4 g nitrozoaminofluorokrzemianu rutenu + 5 g fluorku amonowego	75°C	4,6	4,42

Kąpiele, podane w tabeli II, można wytworzyć przez traktowanie kwaśnych roztworów związków rutenowych amoniakiem. Sole amonowe, działające jako sole przewodzące, wytwarzają się wtedy z początkowych roztworów kwaśnych. Nadmiar amoniaku w razie potrzeby można odpędzić przez wygotowanie i prowadzić elektrolizę w roztworach obojętnych. W pewnych przypadkach można również zakwasić roztwory przed elektrolizą przez dodanie do obojętnego roztworu 5 — 10 cm³ kwasu siarkowego, solnego, azotowego lub fosforowego.

Następujące przykłady dodatkowe wyjaśniają jeszcze inne sposoby otrzymywania odpowiednich elektrolitów.

Przykład VI. Roztwór 1 g rutenu w postaci nitrozochlorku w 50 cm³ wody traktuje się 3,2 g pirydyny w 100 cm³ wody, a

następnie otrzymany roztwór rozcieńcza się do 500 cm³ i dodaje 10 cm³ H₂SO₄.

Podaną ilość nitrozochlorku rozpuszcza się w 10 cm³ wody i traktuje się 2,6 g etylenodwuaminy, a następnie rozcieńcza do 500 cm³ i zakwasza 10 cm³ H₂SO₄. Zamiast etylenodwuaminy można zastosować inne aminy, np. trójetanoloaminę.

Wymienione elektrolity można stosować do wytwarzania warstwy rutenowej na dowolnych przedmiotach o powierzchni przewodzącej. Przy osadzaniu powłoki rutenowej na przedmiotach już zaopatrzonych w jedną lub w kilka powłok z innych metali lub stopów najlepiej jest powłoki spodnie wytwarzać z metalu białego, odpornego na ciemnienie, żeby w celu nadaniażądanego wykończenia można było stosować cieńsze powłoki rutenowe. Powłoka spodnia powin-

na być chemicznie czysta przed osadzaniem na niej powłoki rutenowej i w razie potrzeby może być również wypolerowana.

Powierzchnie srebrne łatwo zabezpiecza się przeciwko czernieniu zaopatrując je w powłokę zawierającą ruten.

Pokrywa się je najpierw niklem z roztworu siarczanu niklowoamonowego, następnie oczyszcza się i poleruje, po czym powleka rutenem lub stopem rutenowym. Plater nikłowy tworzy twardą powłokę metalową i stanowi trwały podkład zewnętrznej powłoki rutenowej, dzięki czemu warstwa rutenu nie łatwo odstaje, rysuje się lub odkształca. Spodnia powłoka nikłowa pozwala na użycie mniejszej ilości rutenu i na zmniejszenie w ten sposób kosztów powlekania.

Przy rutenowaniu żelaza powleka się je najpierw miedzią, następnie w razie potrzeby niklem i ostatecznie rutenem. Podobnie mosiądz można również platerować najpierw platyną, rodem lub palladem i ostatecznie rutenem.

Niemetalowe wyroby o powierzchniach z węgla lub grafitu można również powlekać rutenem.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób elektrolitycznego powlekania rutenem, znamienny tym, że jako elektrolit stosuje się roztwór wodny trwałego

związku rutenowego, zawierającego w cząsteczce grupę nitrozową.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako elektrolit stosuje się roztwór, wytworzony przez rozpuszczenie nitrozowodorotlenku rutenu w kwasie nieorganicznym lub organicznym.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że jako elektrolit stosuje się roztwór nitrozoaminowego związku rutenu albo związku rutenonitrozowego azotowej zasady organicznej.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, w zastosowaniu do powlekania stopem rutenowym, znamienny tym, że do kąpeli dodaje się roztworu jednego lub kilku innych związków metali z grupy platynowców.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że na przedmiocie osadza się elektrolitycznie kilka powłok z różnych metali lub stopów, a dopiero na wierzchu osadza się powłokę rutenową.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tym, że przedmiot, wytworzony zwłaszcza z metalu czerniejącego, np. srebra, powleka się najpierw niklem, kobaltem albo ich stopami.

Baker & Company,
Incorporated.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.