



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.04.79 (P. 214641)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.80

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1984

Int. Cl³ C07F 1/12
C07C 149/10



Twórca wynalazku: Kazimierz Kiciak

**Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przerobu Metali
Szlachetnych, Warszawa (Polska)**

Sposób wytwarzania merkaptydów złota

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania merkaptydów złota, wykorzystywanych do farb i past, służących do zdobienia przedmiotów wykonanych ze szkła i materiałów ceramicznych, a także w elektronice.

W dotychczasowej praktyce, jako tzw. „płynne złoto” stosuje się albo połączenie złota z siarkową terpentyną, albo merkaptidy złota, stanowiące związki jednowartościowego złota z alifatycznymi łańcuchowymi lub cyklicznymi merkaptanami, jak np. pinenowy merkaptyd złotawy, czy też tert-dodecyłowy merkaptyd złotawy. Zawartość złota w merkaptydach wynosi około 50%, co przy dobrej rozpuszczalności w typowych niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych pozwala na otrzymywanie bogatych w złoto roztworów.

Jeden z powszechnie stosowanych sposobów syntezy merkaptydów złota polega na bezpośrednim działaniu na związki złota trójwartościowego znacznym nadmiarem merkaptanu, przy czym dwie części merkaptanu potrzebnego do właściwego przebiegu reakcji zostaje zużyte na redukcję złota do jednowartościowego, a tylko jedna część merkaptanu wchodzi w połączenie tworzące merkaptyd złotawy. Sposób ten jest jednak wysoce niedogodny ze względu na konieczność pracy z dużymi ilościami merkaptanu oraz na trudne do usunięcia zanieczyszczenia siarczkami organicznymi, stanowiącymi produkt uboczny procesu.

Znane są także z opisów patentowych Stanów

2

Zjednoczonych Ameryki nr nr 2984575, 3163665 i 3245809 rozwiązania, polegające na stosowaniu najpierw organicznego reduktora typu tioeteru, który utlenia się do sulfotlenku, a pozostała jego część tworzy addycyjne połączenia z solą złota jednowartościowego, a następnie na działaniu na wytworzony związek merkaptanem. Uzyskuje się wówczas merkaptyd złota wraz z odzyskanym tioeterem, który z produktami jego utlenienia, stanowi kłopotliwe zanieczyszczenie.

Okazało się, że można uniknąć tych niedogodności przy wykorzystaniu odpowiedniej trwałości niektórych nieorganicznych kompleksów złotawych. Trwałość ta nie może jednak być zbyt duża, jak w przypadku kompleksów cyjanozłotawych, gdyż wówczas znaczna część złota pozostanie w roztworze macierzystym i nie może być zbyt mała, jak w przypadku kompleksów chlorkowych, gdyż złoto ulega wówczas łatwo redukcji do metalicznego. W obu tych przypadkach część złota nie tworzy merkaptynu, co pociąga ze sobą obniżenie wydajności procesu.

Sposób według wynalazku polega na redukcji związków złota trójwartościowego wobec takich jonów nieorganicznych, jak bromki, jodki, rodanki i tiosiarczany, przy czym jako reduktory stosuje się siarczyny albo bezwodnik kwasu siarkawego, albo też nadmiar jonów kompleksujących, po czym otrzymany kompleks soli złotawej z jonami nieorganicznymi poddaje się reakcji ze stechiometrycz-

na ilość merkapšanu. Korzystne jest prowadzenie procesu w zakresie temperatur 0 — 15°C.

Sole złotawe w postaci kompleksów z jonami nieorganicznymi nie muszą być wydzielane z roztworu macierzystego, dzięki czemu możliwe jest przeprowadzenie całej syntezy w jednej aparaturze. W tym sposobie merkapšanu dodaje się w ilościach stechiometrycznych w stosunku do ilości użytego złota, dzięki czemu uciążliwość polegająca na stosowaniu dużych nadmiarów szkodliwych dla zdrowia związków została znacznie ograniczona.

Po odsączeniu lub zdekantowaniu, produkt w postaci najczęściej bezbarwnego oleju, oczyszcza się korzystnie przez rozpuszczenie w chloroformie i ponowne wydzielenie w wyniku wkroplenia do metanolu.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania, które jednakże nie ograniczają zakresu wynalazku.

Przykład I. Chlorozłocien potasowy, w ilości 3,78 g, rozpuszcza się w 40 ml wody, dodaje podczas mieszania roztwór zawierający 1,6 g węglanu sodowego w 20 ml wody, następnie roztwór zawierający 10,2 g tiosiarczanu sodu w 100 ml wody i ostrożnie ogrzewa na łaźni wodnej aż do odbarwienia. Po schłodzeniu do temperatury pokojowej dodaje się 2,04 g merkapšanu, otrzymanego z karenowej frakcji terpentyny, rozcieńczonego 10 ml chloroformu. Wydzielony chloroformowy roztwór merkaptynu karenowego przesącza się i wkrapla do 100 ml metanolu w czasie mieszania. Otrzymuje się produkt odpowiadający wzorowi $C_{10}H_{17}SAu$.

Przykład II. Rodanek potasowy, w ilości 72 g rozpuszcza się w 200 ml wody destylowanej i w czasie mieszania i chłodzenia wodą z lodem dodaje równocześnie roztwór 113,4 g chlorozłocianu potasu w 180 ml wody destylowanej i roztwór 113,4 g siedmiowodnego siarczynu sodowego w 249 ml wody. Następuje wytrącenie się czerwono-brunatnego osadu rodanku złotowego, który pod wpływem siarczynu ulega szybko odbarwieniu w wyniku redukcji do rodanku złotowego, rozpuszczającego się w układzie. Do tego roztworu dodaje się ciekim strumieniem, podczas silnego mieszania, roztwór 56,7 g merkapšanu pinenowego, rozcieńczonego 100 ml chloroformu.

Po intensywnym mieszaniu w ciągu 2 godzin całość przenosi się do rozdzielacza. Dolną warstwę przemycza się wodą, a następnie rozcieńczonym roztworem podchlorynu sodowego w celu utlenienia resztek merkapšanu. Po rozwarstwieniu dolną warstwę chloroformowego roztworu merkaptynu złotowego wkrapla się do 1000 ml metanolu podczas mieszania. Wytrąca się biały proszek pinenowego merkaptynu złotowego w ilości bliskiej teoretycznej, zawierający 52,54% złota.

Przykład III. Postępując analogicznie, jak w przykładzie II z tą jednak różnicą, że zamiast merkapšanu pinenowego używa się merkapšanu otrzymanego z karenowej frakcji terpentyny. Otrzymuje się merkaptyn złotawy o składzie odpowiadającym wzorowi $(C_{10}H_{17}S)_2 Au$. Produkt ten ma postać żółto-złotawego proszku dobrze rozpuszczalnego w rozpuszczalnikach organicznych.

Przykład IV. Tiosiarczan złotawo-sodowy wytworzony w sposób opisany w Preparatyce Nieorganicznej J. Supniewskiego (PWN) 1958 r. str 708—9, w ilości 26,31 g rozpuszcza się w 100 ml wody, dodaje 10,2 g merkapšanu pinenowego rozcieńczonego 20 ml chloroformu i całość miesza się w ciągu 60 minut. Po przelaniu do rozdzielacza, dolną, chloroformową warstwę wytworzonego merkaptynu złotowego przesącza przez bibułę i wkrapla do 100 ml metanolu podczas mieszania. Uzyskuje się produkt w postaci białego proszku, o zawartości złota zbliżonej do teoretycznej, to jest 52,8%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania merkaptynów złota, polegający na redukcji soli złotych do złotych i następnej reakcji z merkapšanu, ~~znamienny~~ tym, że związki złota trójwartościowego poddaje się redukcji wobec takich jonów nieorganicznych, jak bromki, jodki, rodanki i tiosiarczany, przy czym jako reduktory stosuje się siarczyny albo bezwodnik kwasu siarkawego, albo też nadmiar jonów kompleksujących, po czym otrzymany kompleks soli złotawej z jonami nieorganicznymi, ewentualnie po wyodrębnieniu, poddaje się reakcji, w znany sposób ze stechiometryczną ilością merkapšanu.