

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

75 189

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Kl. 12k, 3/08

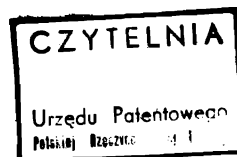
Zgłoszono: 05.04.1972 (P. 154547)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

MKP C01c 3/08

Zgłoszenie ogłoszono: 31.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.01.1975



Twórcy wynalazku: Panajotis Papageorgios, Marian Płonka  
Uprawniony z patentu tymczasowego: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe  
„Polskie Odczynniki Chemiczne”,  
Gliwice (Polska)

## Sposób wytwarzania cyjanków metali

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cyjanków metali o niskim stopniu utlenienia przykładowo miedziawego, platynawego, palladawego oraz związków zespolonych tych metali jak cyjanomiedzin, cyjanoplatinin, cyjanopalladin stosowanych do galwanicznego pokrywania innych metali celem zabezpieczania ich przed korozją oraz otrzymania gładkich efektownych powierzchni ozdobnych.

Do przygotowania kąpeli galwanizerskiej stosuje się głównie proste trudnorozpuszczalne cyjanki przeprowadzając je w cyjanki zespolone przez rozpuszczenie w wodnych roztworach cyjanków sodu lub potasu. Rzadko stosuje się gotowe cyjanki zespolone ponieważ są nietrwałe, łatwo się rozkładają zarówno w czasie otrzymywania jak i transportu oraz przechowywania z wydzieleniem cyjanowodoru.

Znane sposoby wytwarzania trudnorozpuszczalnych cyjanków miedzi, platyny, palladu, złota i innych metali o niskim stopniu utlenienia polegają na działaniu roztworem cyjanku sodowego lub potasowego na tlenki, wodorotlenki lub wodne roztwory soli tych metali w obecności lub nieobecności reduktorów w mieszaninie reakcyjnej.

Trudnorozpuszczalne cyjanki otrzymuje się przez zmieszanie wodnych roztworów, cyjanku sodowego lub potasowego, z solami odpowiednich metali i siarczynem sodowym lub potasowym albo nasycenie roztworu dwutlenkiem siarki.

Natomiast cyjanki zespolone otrzymuje się przez rozpuszczenie otrzymanych cyjanków w roztworach cyjanków sodu lub potasu i następnie wydzielenie przez zagęszczanie roztworu oraz krystalizację lub strącenie. Procesy te są niebezpieczne bo obok trudnorozpuszczalnych cyjanków wydziela się cyjanowodor i to niezależnie od kolejności mieszania z sobą roztworów. Spowodowane to jest koniecznością prowadzenia procesu w środowisku kwaśnym w celu uniknięcia wytrącania innych związków trudnorozpuszczalnych. Roztwory reakcyjne mieszane muszą być w stosunkach stechiometrycznych, co w praktyce przemysłowej jest trudne do przeprowadzenia. Nadmiar siarczynów w stosunku do pozostałych surowców, na przykład w procesie wytwarzania cyjanku miedziawego powoduje natychmiastowe strącenie z roztworu trudnorozpuszczalnego siarczynu miedziawo-miedziowego zanieczyszczającego powstający produkt. Niedomiar zaś siarczynów powoduje gwałtowny rozkład powstałego już cyjanku z wydzieleniem dwucyjanu. Prowadzenie procesu w środowisku alkalicznym nie daje

również pożądaných rezultatów, ponieważ wytrącają się wodorotlenki metali zanieczyszczające odpowiednie cyjanki. Wydzielanie się w czasie prowadzenia procesu cyjanowodoru powoduje straty technologiczne oraz zagrożenie dla zdrowia i życia ludzkiego.

W sposobie według wynalazku powyższych niedogodności unika się przygotowując uprzednio roztwór redukujący zawierający do 16% wodorotlenku sodu i/lub potasu, nie więcej niż 14% cyjanku sodu i/lub potasu oraz do 20% czynnika redukującego. Do tak przygotowanego roztworu wprowadza się mieszając roztwory odpowiednich soli w których stężenie jonów danego metalu nie przekracza 23%. W czasie dodawania tego roztworu następuje strącenie cyjanku metalu o niskim stopniu utlenienia, który po całkowitym wysoleniu oddziela się znanymi sposobami. Z cyjanków tych sporządza się w znany sposób sole zespolone przez rozpuszczenie w cyjankach metali alkalicznych, zagęszczenie i wykrystalizowanie. Do sporządzenia mieszaniny redukcyjnej, jako czynniki redukujące, stosuje się sole sodowe i/lub potasowe w postaci siarczynów lub pirosiarczynów względnie dwutlioninów czy też roztwory nasycone dwutlenkiem siarki.

Dzięki silnie alkalicznemu środowisku procesu prowadzonego sposobem według wynalazku otrzymuje się trudnorozpuszczalne cyjanki metali o niskim stopniu utlenienia i wysokim stopniu czystości, bez wydzielania się cyjanowodoru, uzyskując wysoką wydajność i bezpieczeństwo.

**P r z y k ł a d I.** Do roztworu redukującego, otrzymanego przez rozpuszczenie w 130 kg 7% roztworu wodorotlenku sodowego 11 kg cyjanku sodowego i 16 kg siarczynu sodowego, wlewa się powoli, mieszając, 20% roztwór siarczanu miedziowego, przygotowanego przez rozpuszczenie 56 kg  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  w 120 litrach wody odmineralizowanej. W miarę dodawania tego roztworu wysala się, trudnorozpuszczalny w wodzie cyjanek miedziawy, który przemywa się kilkakrotnie wodą odmineralizowaną od siarczanów, odwirowuje i suszy. Otrzymuje się 20 kg cyjanku miedziawego, który rozpuszcza się w 28 kg 40% roztworu cyjanku sodowego i zagęszcza do sucha, otrzymując 42 kg cyjanomiedzinu sodowego.

**P r z y k ł a d II.** Do roztworu redukującego otrzymanego przez rozpuszczenie w 80 kg 15% roztworu wodorotlenku potasowego, 5,3 kg cyjanku potasowego i 4,5 kg pirosiarczynu sodowego, wlewa się powoli, mieszając, 83 kg 20% roztworu kwasu chloroplatynowego. Wysalający się trudnorozpuszczalny cyjanek platynawy, odmywa się wodą od jonów chlorkowych, odwirowuje i suszy. Otrzymuje się 10 kg cyjanku platynawego. Cyjanek ten rozpuszcza się w 13 kg 40% roztworu cyjanku potasowego i zagęszcza do sucha, otrzymując w ten sposób 17,4 kg cyjanoplatyninu potasowego.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania cyjanków metali trudnorozpuszczalnych, przykładowo Cu, Pt, Pd, Au, o niskim stopniu utlenienia, oraz ich związków zespolonych z roztworu cyjanków metali alkalicznych i soli odpowiednich metali w obecności reduktora, znamienny tym, że przygotowuje się uprzednio roztwór redukujący zawierający do 16% wagowych wodorotlenku sodu i/lub potasu nie więcej niż 14% wagowych cyjanku sodu i/lub potasu, oraz do 20% wagowych czynnika redukującego, korzystnie soli sodowych i/lub potasowych takich jak siarczyny, pirosiarczyny, dwutlioniny czy też roztwory nasycone dwutlenkiem siarki, do którego wprowadza się powoli, mieszając, roztwory odpowiednich soli w których stężenie jonów danego metalu nie przekracza 23%, następnie oddziela osad cyjanku metalu, z którego w znany sposób wytwarza się cyjanek zespolony przez roztwarzanie w roztworze cyjanku sodu lub potasu, zagęszczenie powstałego roztworu i krystalizację lub strącenie.