



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

200 894

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 25 D 13/00

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Přihlášeno 24 11 78

(21) PV 7721-78

(40) Zveřejněno 31 01 80

(45) Vydáno 01 01 83

(75)

Autor vynálezu VROBEL LEOPOLD ing., PRAHA, SRB MILOSLAV, JÍLOVÉ U PRAHY,
ŠVEC BOHUMÍR, PRAHA /ČSSR/,
JUODENE TEKLE PRANCIŠKOVNA, JUODKASIS KESTUTIS JONOVICH, VIŠOMIRSKIS
ROMANAS MIKOLOVIC, VIINJUS a JEFIMOV JEVGENIJ ALEKSANDROVIC, MOSKVA /SSSR/

(54) Způsob syntézy komplexních sloučenin zlata pro přípravu a doplňování zlatých lázní, zejména sulfitových

1

Vynález se týká syntézy komplexních sloučenin zlata pro přípravu a doplňování zlatých lázní, zejména sulfitových.

V současné době se vývoj ve světě zaměřuje na nekyanidové zlaté lázně, které mají ve srovnání s láznemi kyanidovými lepší hloubkovou účinnost, pracují s vysokým proudovým výtěžkem a umožňují vylučování ryzích i slitinových povlaků. Hlavní předností těchto lázní je nízká toxicita, která výrazně zlepšuje hygienu práce a zjednodušuje problémy s čištěním odpadních vod. Další jejich předností je vysoká rovnoměrnost povlaků, která umožňuje ve srovnání např. s citranovými kyanidovými láznemi úsporu zlata 5 až 20 %, podle tvaru a velikosti pokovovaných součástí.

Sulfitové zlaté elektrolyty se používají v různých variantách. Mohou být založeny na čistém sulfitovém komplexu zlata $\text{Au}[\text{SO}_3]_2^{3-}$, nebo na komplexech se smíšenými ligandy, např. amino-sulfitovým, sulfitonitrátovým nebo sulfito-thiosulfátovým.

Při přípravě těchto lázní a pro jejich doplňování zlatem je možno vycházet z jednoduchých sulfitových komplexů zlata, neboť smíšené komplexy vzniknou přímo v lázni za přítomnosti vhodných komplexotvorných činidel. Vzhledem k tomu, že čistý siřičitanový komplex zlata je v suchém stavu málo stálý, připravuje se ve formě koncentrovaných roztoků, obsahujících přebytek siřičitanu pro stabilizaci.

Při výrobě sulfitového koncentráту zlata se běžně vychází z alkalického chlorozlatitanu, který se nechá zreagovat s alkalickým siřičitanem a získaný komplex se přečistí přesrážením nebo alkoholem, nebo se působením vodného amoniaku na chlorozlatitan připraví tzv. třaskavé zlato, které se rozpustí ve vodném roztoku alkalického siřičitanu. V obou případech obsahují koncentráty zlata značné množství balastních solí, zvláště pak síranů. Rovněž při tomto postupu vzniká velké množství odpadních vod s obsahem zlata.

Při dlouhodobém doplňování zlata do zlaticích elektrolytů koncentrátem s obsahem balastních solí se zvyšuje solnost lázně až do nasycení roztoku, což má za následek odstavení lázně z provozu. Zvyšující se obsah chloridů v lázni znemožňuje používání některých částí technologického zařízení z nerezové oceli, která je za přítomnosti chloridů silně napadána korozií.

Jsou známy způsoby, jak snížit obsah chloridů v lázni - například jejich oddělení při přípravě sulfitového koncentrátu zlata pomocí kysličníku hořečnatého, nebo tím způsobem, že se jako meziproduktu využívá málo rozpustného aminosulfitového komplexu trojmocného zlata, který se promyje a rozpustí v alkalickém siřičitanu. V obou těchto případech se dostatečně nesníží obsah síranů vzniklých příslušnou redox reakcí. Obsah balastních solí v sulfitovém koncentrátu zlata je rovněž možné snížit převedením sulfitového komplexu na sulfitonitrátový, který se přečistí opakovanou krystalizací. Tento známý postup je však provozně velmi složitý a probíhá jen s malou výtěžností zlata.

Tyto nevýhody se odstraňují způsobem syntézy komplexních sloučenin zlata pro přípravu a doplňování zlaticích lázní, zejména sulfitových, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se syntéza komplexu jednomocného zlata provádí v prostředí nevodného organického rozpouštědla, ve kterém se tvořící se komplex nerozpouští, a vzniklý komplex se oddělí a stabilizuje ve vodném roztoku. Syntéza komplexu jednomocného zlata se s výhodou provádí v látce ze skupiny organických amidů s 2 až 8 uhlíkovými atomy v základním řetězci, například v dimethylformamidu, nebo v látce ze skupiny hydroxysloučenin s 1 až 4 hydroxylovými skupinami a 1 až 8 uhlíkovými atomy v řetězci, například ethanolu, nebo v látce ze skupiny alifatických etherů s 2 až 8 atomy uhlíku v alkyly, například ethyléteru nebo v látce ze skupiny organických sulfoxidů, například dimethylsulfidu. Účinnost oddělení komplexu zlata se zvýší vymrazováním při teplotách od -5°C do -25°C . Výhodou vynálezu je, že lze připravit koncentráty zlata s minimálním obsahem vedlejších solí a tím výrazně prodloužit životnost zlaticích lázní, neboť při tomto postupu se dobře rozpouštějí výchozí látky, kterými jsou například halogenidy trojmocného zlata, siřičitany, hydroxidy alkalických kovů, plynný kysličník siřičitý a amoniak, i reakční produkty, v daném případě halogenidy a sírany alkalických kovů a amoniaku, nikoliv však tvořící se sulfitový komplex jednomocného zlata.

Koncentrace složek v reakční směsi a jejich vzájemný poměr se mohou měnit v širokých mezích. Redukční reakce trojmocného zlata za tvorby sraženiny sulfitového komplexu v nevodném rozpouštědle probíhá snadno, obvykle při pokojové teplotě. Vzniklá sraženina

se filtruje, promyje čistým rozpouštědlem, potom alkoholem a rozpustí v alkalickém roztoku, obsahujícím přebytek siřičitanu pro stabilizaci komplexu. Při vhodném výběru rozpouštědla obsahuje roztok sulfitového komplexu zlata jen zanedbatelné množství příměsí. Dlouhodobými pokusy se zjistilo, že takovéto roztoky sulfitového komplexu zlata se vyznačují vysokou stálostí a v uzavřených nádobách nedojde k rozkladu na kovové zlato ani po roce skladování za normální teploty. Použitím roztoků sulfitového komplexu zlata s nízkým obsahem chloridů se prodlouží životnost anod, které nejsou napadány produkty elektrochemických přeměn chloridů a dále je možno v technologickém zařízení použít cirkulačních zařízení z nerezové oceli, které není za nepřítomnosti chloridů rozrušováno korozí.

Způsob syntézy podle vynálezu s použitím nevodných rozpouštědel může být použit pro syntézu i jiných komplexů zlata než sulfitových, např. thiosulfátových a aminosulfitových, tím, že se v reakční směsi použijí odpovídající složky.

Vynález je dále blíže osvětlen na uvedených příkladech jeho provedení, jimiž není nijak omezen.

Příklad 1

Roztok kyseliny chlorzlatité v ethyléteru se nechá zreagovat s roztokem kysličníku siřičitého v ethanolu za přítomnosti ethanolového roztoku hydroxidu sodného. Vypadává oranžová sraženina sulfitového komplexu zlata, která se izoluje odstředěním. Sraženina po promytí ethanolem se rozpustí v takovém množství vody, aby výsledná koncentrace zlata byla 90 až 85 g Au/l. Roztok se ponechá při teplotě -5 až -10 °C. Po několika hodinách až dnech vypadnou jemné krystaly síranu sodného, které se odstraní odstředěním. Koncentrace zlata ve filtrátu tím stoupne na 100 až 105 g Au/l. Alkohol a éther se regeneruje rektifikací, zlato stržené do síranu sodného se regeneruje po rozpuštění krystalů ve vodě elektrolýzou. Takto připravený sulfitový koncentrát zlata obsahuje méně než 0,2 g Cl'/l a méně než 5 g SO_4'' /l.

Příklad 2

Do roztoku 0,005 molu kyseliny chlorzlatité ve 200 ml dimethylformamidu se vnese 0,02 molu SO_2 a postupně asi 0,05 molu NH_3 rozpuštěných v ethanolu. Roztok se odbarvuje a vypadává sraženina sulfitového komplexu zlata. Sraženina se promyje ethanolem a potom rozpustí v 10 ml vody zalkalisované NH_4OH . Získaný koncentrát obsahuje 89 g Au/l, 0,89 molu SO_3'' /l, 0,02 molu SO_4'' /l a 12 g Cl'/l. Výtěžek na zlato asi 95 %.

Příklad 3

Syntéza se provádí jako v příkladu 2 s tím rozdílem, že se místo dimethylformamidu použije dimethylsulfoxid v množství 50 ml. Získaná sraženina se po promytí alkoholem rozpustí v 10 ml alkalického 0,5 M - Na_2SO_3 . Získaný koncentrát obsahuje 88 g Au/l, 0,87 molu SO_3'' /l, 0,26 molu SO_4 /l a méně než 5 g Cl'/l.

200 894

Příklad 4

Syntéza se provádí toutéž metodou jako v příkladu 3 s tím rozdílem, že objem rozpouštědla je 200 ml. Získaná sraženina se rozpustí v 10 ml alkalického 0,5 M - Na_2SO_3 . Získaný koncentrát obsahuje 90 g Au/l, 1 mol SO_3^{2-} /l, méně než 3 g Cl^- /l, sírany nebyly nalezeny.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob syntézy komplexních sloučenin zlata pro přípravu a doplňování zlatičích lázní, zejména sulfitových, vyznačující se tím, že se syntéza komplexu jednomocného zlata provádí v prostředí nevodného organického rozpouštědla, ve kterém se tvořící se komplex nerozpouští, a vzniklý komplex se oddělí a stabilizuje ve vodném roztoku.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že syntéza komplexu jednomocného zlata se provádí v látce ze skupiny organických amidů s 2 až 8 uhlíkovými atomy v základním řetězci, například v dimethylformamidu.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se syntéza komplexu jednomocného zlata provádí v látce ze skupiny hydroxysloučenin s 1 až 4 hydroxylovými skupinami a 1 až 8 uhlíkovými atomy v řetězci, například v etanolu.
4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se syntéza komplexu jednomocného zlata provádí v látce ze skupiny alifatických etherů s 2 až 8 atomy uhlíku v alkylu, například v ethyléteru.
5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se syntéza komplexu jednomocného zlata provádí v látce ze skupiny organických sulfoxidů, například v dimethylsulfoxidu.
6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že oddělení komplexu jednomocného zlata se provádí vymrazováním při teplotách od -5 do -25 °C.