

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

86958

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05.01.73 (P. 160 178)

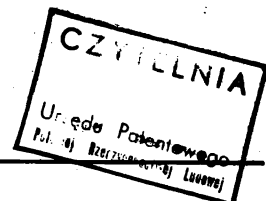
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.74

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1976

MKP C01g 7/00
C01c 3/08

Int. Cl.² C01G 7/00
C01C 3/08



Twórcy wynalazku: Zbigniew Mikus, Marian Wieczorek, Jan Piecyk

Uprawniony z patentu: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe
Polskie Odczynniki Chemiczne, Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania cyjanozłocinów metali alkalicznych o wysokim stopniu czystości

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania cyjanozłocinów metali alkalicznych o wysokim stopniu czystości używanych jako odczynniki w laboratoriach oraz do galwanicznego nanoszenia powłok ze złota, szczególnie w przemyśle elektronicznym.

Przemysł elektroniczny wymaga aby naniesione na wytwarzane elementy metodą galwaniczną powłoki ze złota posiadały czystość rzędu 99,999%. W związku z tym składniki kąpeli galwanicznych nie mogą zawierać metali, które w procesie elektrolizy mogłyby osadzać się razem ze złotem. Ponieważ normalny potencjał elektrodowy złota w kąpeli cyjankowej wynosi +0,6 V szczególnie niepożądane są zanieczyszczenia srebrem (+0,29 V), miedzią (+0,17 V) i rtęcią (+0,37 V). Inne metale występujące normalnie w złocie, takie jak Fe, Co, Ni, Sn, Cd, Pb mają już mniejsze znaczenie, ale ich zawartość w cyjanozłocinie decyduje o czasie eksploatacji kąpeli galwanicznej w której w miarę dosycania cyjanozłocinem i osadzania złota na katodzie, wzrasta zawartość zanieczyszczeń wprowadzonych z cyjanozłocinem oraz pochodzących z materiału złoczonego. W obecności zanieczyszczeń, w procesie elektrolizy zachodzą procesy wtórne pogarszające jakość powłoki. Kąpiel musi więc być całkowicie wymieniona.

Stwierdzono, że im czystszy jest wprowadzony do kąpeli galwanicznej cyjanozłocin metalu alkalicznego, tym więcej złota można z niej osadzić i tym lepsza jest osadzona powłoka.

Znane sposoby otrzymywania cyjanozłocinów metali alkalicznych polegają na roztwarzaniu złota w cyjanach metali alkalicznych metodą elektrochemiczną lub w obecności takich utleniaczy jak nadtlenek wodoru, nadtlenek sodowy, nadmanganian potasowy, dwutlenek magnezu itp. Powstają tu obok cyjanozłocinów równoważne ilości wodorotlenków. Rozdział tej mieszaniny jest bardzo kłopotliwy, a produkt zawiera wszystkie zanieczyszczenia wprowadzone z surowcami. Inna metoda otrzymywania cyjanozłocinów metali alkalicznych prowadzi poprzez tak zwane „złoto piorunujące”. Polega ona na zadaniu kwasu chlorozłotowego nadmiarem amoniaku, który strąca osad o zmiennym składzie wybuchający przy podgrzaniu lub potarciu. Osad ten po odmyciu od chlorków, roztwarza się w roztworze cyjanku metalu alkalicznego, roztwór zagęszcza się i wykrystalizowuje produkt. Metoda ta ze względu na powstające niebezpieczne produkty pośrednie nie nadaje się do

przemysłowego stosowania. Jeszcze inna metoda otrzymywania cyjanozłocińców metali alkalicznych polega na redukcji kwasu chlorozłotowego w obecności cyjanów metali alkalicznych reduktorami takimi jak siarczki, siarczyny, glin metaliczny itp. Osad cyjanku złotawego odmywa się od chlorków i rozтворя w stechiometrycznej ilości cyjanku potasowego. Metodą tą otrzymuje się produkt zawierający wszystkie zanieczyszczenia wprowadzone do procesu z surowcami, a przede wszystkim metale ciężkie i żelazo.

Otrzymane znanymi sposobami cyjanozłocińce metali alkalicznych ze względu na zanieczyszczenia muszą być oczyszczane. Znany sposób oczyszczania na przykład cyjanozłocińca potasowego polega na kilku godzinnym jego ogrzewaniu w roztworze KOH i KCN w temperaturze 65-80°C, oddzieleniu wodorotlenków Fe, Cr, Zn i innych metali, ochłodzeniu roztworu do temperatury poniżej 16°C, przekrystalizowaniu osadu z gorącego roztworu KOH + KCN i przemyciu zimną wodą. Jeśli roztwór zawiera Au^{3+} redukuje się go do Au^{1+} przez ogrzewanie z CuCN, celem zmniejszenia współstrącania analogicznych związków Cu, Ag, Cd ustala się pH = 8, a celem zapobieżenia strącania się związków Mg i Ca dodaje się do roztworu niewielkie ilości siarczanu amonowego. Realizacja tego sposobu wymaga specjalnej instalacji i aparatów, jest kłopotliwa i długotrwała.

Celem wynalazku jest znalezienie prostego i bezpiecznego sposobu otrzymywania cyjanozłocińców metali alkalicznych o wysokim stopniu czystości, eliminującego niedogodności sposobów znanych.

Doświadczalnie stwierdzono nieznaną dotychczas fakt, że roztwór cyjanozłocińca metalu alkalicznego, zanieczyszczony kompleksowymi cyjanami metali ciężkich, ogrzewany z nadmiarem cyjanku złotawego ulega praktycznie całkowitemu oczyszczeniu od obcych metali ciężkich. Na powierzchni osadu AuCN zachodzi więc wymiana typu:



mimo, że AuCN jest trudniej rozpuszczalny w wodzie od CuCN. Zjawisko to wytłumaczy się większą trwałością kompleksowego jonu $Au(CN)_2^-$ od większości kompleksowych jonów cyjanokowych metali ciężkich.

Wykorzystano to w nowej metodzie produkcji cyjanozłocińców metali alkalicznych o wysokim stopniu czystości polegającej na przeprowadzeniu reakcji syntezy cyjanozłocińca z cyjanku złotawego i cyjanku metalu alkalicznego z zastosowaniem nadmiaru cyjanku złotawego.

Zachodzi wówczas reakcja: $KCN + AuCN \rightarrow KAu(CN)_2$. Wskutek zastosowania nadmiaru cyjanku złotawego, metale ciężkie obecne w cyjanku złotawym nie przechodzą do roztworu, a obecne w roztworze cyjanku metalu alkalicznego kompleksowe jony cyjanokowe metali ciężkich ulegają wymianie na jon cyjanozłocińcowy.

Po odsączeniu nadmiaru cyjanku złotawego zawierającego skoncentrowane na nim zanieczyszczenia (cyjanki metali ciężkich), otrzymuje się roztwór cyjanozłocińca metalu alkalicznego pozbawiony jonów metali ciężkich, z którego po odparowaniu otrzymuje się produkt o jakości odpowiadającej wymaganiom stawianym przez przemysł elektroniczny.

Do syntezy cyjanozłocińców stosuje się cyjanek złotawy otrzymany znanymi metodami, świeżo strącony i odmyty od substancji rozpuszczalnych w wodzie. Ilość dodawanego AuCN i czas ogrzewania roztworu z nadmiarem AuCN zależą od stopnia zanieczyszczenia surowców metalami ciężkimi. Przykładowo dla cyjanku złotawego 99,9% w przeliczeniu na suchą masę oraz dla cyjanku potasowego w gatunku „czysty” wystarcza 5% nadmiar AuCN w stosunku do ilości stechiometrycznej, oraz ogrzewanie zawiesiny do temperatury 80°C w ciągu 2 godzin. W wypadku zastosowania surowców o większej zawartości zanieczyszczeń nadmiar AuCN i czas ogrzewania muszą być zwiększone.

Sposób według wynalazku może być również wykorzystany do czyszczenia cyjanozłocińców metali alkalicznych od jonów metali ciężkich. Roztwór cyjanozłocińca ogrzewa się w tym przypadku z dodatkiem świeżo strąconego i odmytego od substancji rozpuszczalnych w wodzie osadu cyjanku złotawego. Ilość potrzebnego cyjanku złota i czas ogrzewania ustala się doświadczalnie. Przykładowo dla cyjanozłocińca potasowego o zawartości 0,1% metali ciężkich wystarcza 5% AuCN w stosunku do AuCN zawartego w roztworze, oraz ogrzewanie przez 2 godziny do temp. 80°C. Odsąca się następnie osad i pozbawiony metali ciężkich roztwór przerabia przez odparowanie i krystalizację, względnie innymi znanymi sposobami na produkt stały.

Zaletą sposobu według wynalazku w stosunku do znanych sposobów otrzymywania cyjanozłocińców metali alkalicznych jest to, że uzyskany produkt spełnia wymagania jakościowe stawiane przez przemysł elektroniczny i nie wymaga dodatkowego oczyszczenia na przykład przez powtórzną krystalizację.

Przykład 1. 3,93 kg 30% roztworu kwasu chlorozłotowego zadać roztworem wodnym zawierającym 0,2 kg wodorotlenku potasowego, 0,226 kg cyjanku potasowego i 0,271 kg siarczku sodowego. Mieszanie i ogrzewanie do całkowitego wytrącenia AuCN i siarki. Osad odmyć wodą na filtrze do zaniku reakcji na chlorki

i zadać 0,200 kg KCN w roztworze wodnym. Roztwór z osadem ogrzewać 2 godziny, odsączyć od osadu zawierającego nadmiar AuCN i siarkę, przesączyć, odparować i wykrystalizować produkt.

P r z y k ł a d II. Roztwór zawierający 0,150 kg cyjanozłocinu sodowego w 1 l mieszać w ciągu 3 godzin w temp. 80°C z 0,006 kg świeżo strąconego i odmytego od soli rozpuszczalnych w wodzie cyjanku złotawego. Roztwór odsączyć od osadu i odparować do uzyskania krystalicznego proszku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania cyjanozłocinów metali alkalicznych o wysokim stopniu czystości przez kontaktowanie stałego cyjanku złotawego z roztworem cyjanku metalu alkalicznego, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się około 5% nadmiar w stosunku do stechiometrii świeżo strąconego i odmytego od substancji rozpuszczalnych w wodzie osadu cyjanku złotawego i mieszaninę ogrzewa do temperatury około 80°C w ciągu 1-4 godzin, po czym nadmiar cyjanku złotawego zawierający strącone cyjanki metali ciężkich oddziela się i przerabia roztwór znanymi sposobami na produkt stały.

2. Sposób otrzymywania cyjanozłocinów metali alkalicznych o wysokim stopniu czystości, z n a m i e n n y t y m, że uprzednio wytworzony znanym sposobem roztwór cyjanozłocinu metalu alkalicznego ogrzewa się do temperatury około 80°C przez 1-4 godzin z 5% w stosunku do zawartego w roztworze cyjanozłocinu dodatkiem cyjanku złotawego, w postaci świeżo strąconego i odmytego od substancji nierozpuszczalnych w wodzie osadu, po czym oddziela osad cyjanku złotawego zawierający strącone cyjanki metali ciężkich a roztwór przerabia znanymi sposobami.