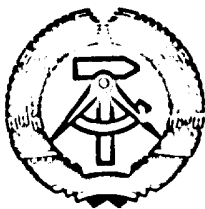


DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz
anerkannt nach dem Abkommen über die
gegenseitige Anerkennung von Urheber-
scheinen und anderen Schutzdokumenten
für Erfindungen vom 18. 12. 1976

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **262 333 A7**

4(51) C 09 K 13/00
C 23 F 3/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	AP C 09 K / 256 817 6	(22)	17. 11. 83	(45)	30. 11. 88
(31)	3705/82	(32)	18. 11. 82	(33)	HU

(71) siehe (73)
(72) Kiss, Jenő; Orgován, László, HU
(73) Állami Pénzverő, 1450 Budapest, Pf. 6, HU
(74) Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 286, Berlin, 1130, DD

(89) 186993, HU

(54) **Präparat zur Loslösung von Gold, Silber, Palladium, Kupfer, Nickel, Zinn und Blei**

(57) Die Erfindung betrifft ein Präparat zur Loslösung von Gold, Silber, Palladium, Kupfer und Nickel, welches aus einem Nitrobenzoesäure-Derivat und Cyanid, das wasserlöslich ist, zweckmäßig aus einer alkalicyanidbasischen Lösung besteht, und welche 0,001–25 g/l Alkali- oder Ammoniumhalogenid, ggf. 0,01–5 g/l Antrachinon- oder Antracon-Derivate, welche eine große Absorbtionsfähigkeit besitzen und wasserlöslich sind, und ggf. 20–70 g/l komplexbildenden Stoff, zweckentsprechend Glykokoll und 8–100 g/l Alkalicyanid, welches in Abhängigkeit von dem zu lösenden Metall und dem Trägerstoff gewählt wird, enthält.

ISSN 0433-6461

5 Seiten



Patentansprüche:

1. Präparat zur Loslösung von Gold, Silber, Palladium, Kupfer, Nickel, Zinn und Blei aus einem Nitrobenzoesäure-Derivat und einer basischen Lösung eines wasserlöslichen Cyanids, zweckmäßig eines Alkalicyanids, oder eines organischen Komplexbildners, **gekennzeichnet** durch einen Gehalt an großmolekularen Farbstoffen von 0,01–5 g/l, welche eine große Absorptionsfähigkeit und ein großes Dipolmoment besitzen und in basischem Wasser löslich sind, gegebenenfalls Alkali- oder Ammoniumhalogenid von 0,001–25 g/l und gegebenenfalls organischen komplexbildenden Stoff von 20–70 g/l, und in Abhängigkeit von dem zu lösenden Metall und Trägerstoff 8–150 g/l Alkalicyanid oder 20–200 g/l organischer Komplexbildner.
(Priorität: 30. 11. 1984)
2. Präparat gemäß Anspruch 1 zur Loslösung von Silber, **dadurch gekennzeichnet**, daß es neben dem Nitrobenzoesäure-Derivat und der basischen Lösung von Alkalicyanid nur großmolekularen Farbstoff und Glykokoll enthält.
(Priorität: 30. 11. 1984)
3. Präparat gemäß Anspruch 1 zur Loslösung von Nickel, **dadurch gekennzeichnet**, daß es neben dem Nitrobenzoesäure-Derivat und organischem Komplexbildner nur Ammoniumhalogenid und großmolekularen Farbstoff enthält.
(Priorität: 30. 11. 1984)
4. Präparat gemäß Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Alkali- oder Ammoniumhalogenid, 0,1–20 g/l Alkali- oder Ammoniumchlorid, 0,01–2 g/l Alkali- oder Ammoniumbromid und 0,001–1 g/l Alkali- oder Ammoniumjodid enthält.
(Priorität: 30. 11. 1984)
5. Präparat gemäß Anspruch 1, zur Goldlösung von Kupfer-Nickelträgerstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 8–20 g/l Alkalicyanid enthält.
(Priorität: 30. 11. 1984)
6. Präparat gemäß Anspruch 1, zur Silberlösung von Kupfer-Nickelträgerstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 20–50 g/l Alkalicyanid enthält.
(Priorität: 30. 11. 1984)
7. Präparat gemäß Anspruch 1, zur Palladiumlösung von Kupfer-Nickelträgerstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 30–50 g/l Alkalicyanid enthält.
(Priorität: 30. 11. 1984)
8. Präparat gemäß Anspruch 1, zur Kupfer- oder Kupfer-Nickelösung von Eisenträgerstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 40–150 g/l Alkalicyanid enthält.
(Priorität: 30. 11. 1984)
9. Präparat gemäß Anspruch 1 zur Gold-, Silber- und Palladiumlösung von Glas-, Porzellan- und Kunststoffträgerstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 10–50 g/l Alkalicyanid enthält.
(Priorität: 30. 11. 1984)
10. Präparat gemäß Anspruch 1 zur Nickelösung von Kupfer-, Kupferlegierungs- und Aluminiumträgerstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Komplexbildner 50–200 g/l Ethylendiamin und als Halogenid Ammoniumhalogenid enthält.
(Priorität: 30. 11. 1984)
11. Präparat gemäß Anspruch 1 zur Zinn-, Blei- und Zinn-Blei-Legierungsloslösung von Kupfer-, Kupferlegierungs-, Nickel-, und Eisenträgerstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Komplexbildner 20–100 g/l Weinsäure enthält.
(Priorität: 30. 11. 1984)
12. Präparat zur Loslösung von Gold, Palladium, Kupfer und Nickel aus einem Nitrobenzoesäure-Derivat und aus einer basischen Lösung eines wasserlöslichen Cyanids, zweckmäßig eines Alkalicyanids, **gekennzeichnet** durch einen Gehalt an großmolekularem Farbstoff von 0,01–5 g/l, welcher eine große Absorptionsfähigkeit und ein großes Dipolmoment besitzt und in basischem Wasser löslich ist, gegebenenfalls Alkali- oder Ammoniumhalogenid von 0,001–25 g/l und gegebenenfalls 20–70 g/l organischen komplexbildenden Stoff, und 8–150 g/l Alkalicyanid, welches in Abhängigkeit von dem zu lösenden Metall und Trägerstoff ausgewählt wird.
(Priorität: 18. 11. 1982)
13. Präparat gemäß Anspruch 12 zur Loslösung von Silber, **dadurch gekennzeichnet**, daß es neben dem Nitrobenzoesäure-Derivat und der basischen Lösung eines Alkalicyanids nur großmolekulare Farbstoffe und Glykokoll enthält.
(Priorität: 18. 11. 1982)



14. Präparat gemäß Anspruch 12 zur Loslösung von Kupfer und Nickel, **dadurch gekennzeichnet**, daß es neben dem Nitrobenzoesäure-Derivat und der basischen Lösung eines Alkalicyanids nur ein Alkali- oder Ammoniumhalogenid enthält.
(Priorität: 18. 11. 1982)
15. Präparat gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Alkali- oder Ammoniumhalogenid, 0,1–20 g/l Alkali- oder Ammoniumbromid und 0,001–1 g/l Alkali- oder Ammoniumjodid enthält.
(Priorität: 18. 11. 1982)
16. Präparat gemäß Anspruch 12 zur Goldloslösung von Kupfer-Nickelträgerstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 8–20 g/l Alkalicyanid enthält.
(Priorität: 18. 11. 1982)
17. Präparat gemäß Anspruch 12 zur Silberloslösung von Kupfer-Nickelträgerstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 20–50 g/l Alkalicyanid enthält.
(Priorität: 18. 11. 1982)
18. Präparat gemäß Anspruch 12 zur Palladiumloslösung von Kupfer-Nickelträgerstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 30–50 g/l Alkalicyanid enthält.
(Priorität: 18. 11. 1982)
19. Präparat gemäß Anspruch 12 zur Kupfer- oder Kupfer-Nickelloslösung von Eisenträgerstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 80–100 g/l Alkalicyanid enthält.
(Priorität: 18. 11. 1982)
20. Präparat gemäß Anspruch 12 zur Gold-, Silber- und Palladiumloslösung von Glas-, Porzellan- und Kunststoffträgerstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 10–50 g/l Alkalicyanid enthält.
(Priorität: 18. 11. 1982)

Die Erfindung betrifft ein Präparat zur Loslösung von Gold, Silber, Palladium, Kupfer, Nickel, Zinn und Blei.

Es sind zahlreiche Präparate und Verfahren bekannt, die zur Loslösung von Edelmetallbeschichtungen dienen. Diese Edelmetallbeschichtungen befinden sich auf verschiedenen Metall- und Nichtmetallarbeitsstücken und werden mit chemischen oder elektrochemischen Verfahren aufgetragen.

Die US PS 2649361 gibt ein Präparat an, welches aus Natriumcyanid, Natriumnitrobenzolsulfonsäure und Natriumhydroxyd besteht. Die US PS 3242000 beschreibt ein weiteres Präparat, welches aus einem metalltetracyanidkomplexen Salz und aus einer nitrosubstituierten aromatischen Verbindung besteht, die zum Beispiel Nitrobenzolsulfonsäure, Nitrobenzoesäure, Nitrochlorbenzol, Nitrophenol oder Nitrobenzaldehyd sein kann. Dieses Präparat zeigt in bezug auf Zink, Kadmium und Kupfer eine mittelmaßige Selektivität. Die US PS 3935005 gibt als Weiterentwicklung ein pulverähnliches Präparat zur Loslösung von Gold und Silber an. Dieses trockene pulverartige Gemisch ist geeignet zur schnellen Bereitung eines wäßrigen Loslösungsbades und ergibt eine ausgesprochen wirksame Lösung zur Loslösung von Gold und Silber bei den verschiedenen Trägerstoffen. Das Loslösungsmittel ist wirtschaftlich anwendbar und bei Abschwächung seiner Wirkung verstärkbar.

Die Zusammensetzung des trockenen Pulvergemisches lautet wie folgt.

78,0–95% lösliches Cyanid, z. B. Alkali- oder Ammoniumcyanid, oder deren Gemisch als komplexbildende Komponente,

0,01–5,0% Blei- und Wismutverbindung als Lösungsbeschleuniger,

0,01–5,0% lösliche Litiumverbindung als Lösungsbeschleuniger,

5,0–22,0% in Wasser löslich und im Ring substituiertes Alkali- oder Ammoniumsalz der Nitrobenzoesäure, z. B.

Methylnitrobenzoesäure, Chlornitrobenzoesulfonid, Aminonitrobenzoesäure, Chlornitrobenzoesäure.

Die aus der oben genannten Zusammensetzung bereitete Lösung ist bei einer Temperatur von 18 °C bis 55 °C zur Loslösung von Edelmetallbezügen anwendbar.

Auf Grund des hohen Preises der Edelmetalle besteht eine große Bedeutung in der vollständigen und der mit hoher Reinheit verbundenen wirtschaftlichen Zurückgewinnung des abgetrennten Metalles. Von besonderer Wichtigkeit ist die schnelle Loslösung des Edelmetalles mit Hilfe der Loslösungslösung sowie die schadhafte Behandlung des Trägerstoffes.

Bei Loslösung von nicht edlen Metallen soll die Schädigung des Trägerstoffes verhindert und somit seine Wiederverwendung gewährleistet werden.

Die US PS 2937940 beschreibt eine Zubereitung zur Loslösung von Nickel und Kobalt, sowie deren Legierungen, welche neben aromatischen Nitroverbindungen primäres oder sekundäres Amin als Komplexbildner enthält.

Die bekannten Präparate erfüllen diese Anforderung nicht in ausreichendem Maße.

Wir haben erkannt, daß die Schnelligkeit und Selektivität der Präparate, welche aus Nitrobenzoesäure-Derivaten und aus einer basischen Lösung von wasserlöslichen Alkalicyaniden oder organischen Komplexbildnern bestehen, in erheblichem Maße gesteigert werden können, wenn sie als Zusatzstoff großmolekulare Farbmittel, welche eine große Absorptionsfähigkeit und ein großes Dipolmoment aufweisen und in wäßriger Lauge löslich sind, gegebenenfalls Alkalicyanide oder deren Gemische und gegebenenfalls komplexbildenden Stoff enthalten, und wenn man die Menge des Alkalicyanids oder des komplexbildenden Stoffes in Abhängigkeit von dem loszulösenden Metall und dem Trägerstoff auswählt.

Die Erfindung betrifft also ein geeignetes Präparat zur Loslösung von Gold, Silber, Palladium, Kupfer, Nickel, Zinn und Blei, welches aus einem Nitrobenzoesäure-Derivat aus einer basischen Lösung eines wasserlöslichen Alkalicyanids oder eines organischen Komplexbildners besteht, und welches 0,01–5 g/l großmolekulare Farbmittel, welche eine große Absorptionsfähigkeit und ein großes Dipolmoment aufweisen und in wäßriger Lauge löslich sind, gegebenenfalls 0,001–25 g/l Alkali- oder Ammoniumhalogenid oder deren Gemische und gegebenenfalls 20–70 g/l komplexbildenden Stoff und in Abhängigkeit von dem zu lösenden Metall und Trägerstoff 8–150 g/l Alkalicyanid oder 20–200 g/l organischen Komplexbildner enthält.

Wenn das erfindungsgemäße Präparat zur Loslösung von Silber verwendet werden soll, dann besteht dieses neben dem Nitrobenzoesäure-Derivat und der alkyl-cyanidbasischen Lösung nur aus großmolekularen Farbstoffen und organischen Komplexbildnern, da die Anwendung von Alkalihalogenid zur Bildung von Silberhalogenid führt, und somit die Silberlösung gehemmt wird.

Das erfindungsgemäße Präparat enthält als organischen Komplexbildner die bei Loslösung von Metallen üblichen organischen Komplexbildner. Als Beispiel kann erwähnt werden: Oxysäure, Aminosäure, Aminopolycarbonsäure, sowie primäre oder sekundäre Amine, vorzugsweise Weinsäure, Zitronensäure, Apfelsäure, Glykokoll, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Ethylendiamin oder Ethanolamin.

Die Selektivität des Präparates wird durch die großmolekularen Farbstoffe, welche eine große Absorptionsfähigkeit besitzen und in wäßriger Lauge löslich sind, in der Weise erhöht, daß die sich im Präparat befindlichen Nitrobenzoesäure-Derivate als Oxydationsmittel fungieren, die Edelmetalloxyde sofort mit den gegenwärtigen Alkalicyaniden bzw. komplexbildenden Stoffen in Reaktion treten, sich nach der Loslösung der Edelmetallschicht auf der Oberfläche des im geringeren Maße edlen Grundmetalles, z. B. auf Kupfer und Nickeloberflächen die Oxyde bilden, deren Loslösung durch die Absorption der Farben von großem Molekular- und Dipolmoment verlangsamt wird.

Bevorzugte großmolekulare Farbstoffe sind die folgenden: Alizarinblau, Alizarinorange, Alizarinrot, Eosin, Fluorescein, Indigocarmin, Malachitgrün, Naphtholgrün, Rodamin, Riboflavin G und Violamin.

Auf Grund unserer Erfahrungen ist die Loslösungsgeschwindigkeit des erfindungsgemäßen Präparates dann am größten, wenn man als Alkali- bzw. Ammoniumhalogenid die verschiedenen Gemische der Halogenide in den folgenden Verhältnissen verwendet:

- 0,1-20 g/l Alkali-, vorzugsweise Kalium- oder Ammoniumchlorid,
- 0,01-2 g/l Alkali-, vorzugsweise Kalium- oder Ammoniumbromid und
- 0,001-1 g/l Alkali-, vorzugsweise Kalium- oder Ammoniumjodid.

Dieses Halogenidgemisch steigert die Loslösungsgeschwindigkeit von Gold und Palladium um 10-15%.

Der Wirkungsmechanismus des Halogenidgemisches ist mit der augenblicklichen Bildung von Halogencyan zu erklären, welches in der basischen Lösung sofort hydrolysiert und sich somit neben dem Cyan keine weiteren Stoffe im System anhäuft.

Bei der Loslösung von Silber besteht ein großes Problem in der Zurückzementierung des losgelösten Silbers bei den verschiedenen Grundmetallen, wie z. B. Kupfer, Kupferlegierung und Zink. Die Geschwindigkeit der Zurückzementierung wird durch den Gehalt an komplexbildenden Stoffen in erheblichem Maße gesenkt. Dieser bindet das Silber in komplexer Form, wobei zur gleichen Zeit die Geschwindigkeit der Loslösung nicht gesenkt wird. Der Lösungsendpunkt kann bestimmt werden, wenn die Loslösung in einer Schleudertrommel 2-3mal hintereinander in einem Lösungsgefäß bei Gegenstrom durchgeführt wird.

Die Selektivität des erfindungsgemäßen Präparates kann in der Weise weiter gesteigert werden, wenn man die Menge des Alkalicyanids in Abhängigkeit von dem zu lösenden Metall und Trägerstoff auswählt. Im Test konnten mit dem untenstehenden

Alkalicyanid-Gehalt die besten Ergebnisse erzielt werden:

Silberloslösung von Grundmetall Kupfer-Nickel	20-50 g/l
Palladiumloslösung von Grundmetall Kupfer-Nickel	30-50 g/l
Goldloslösung von Grundmetall Kupfer-Nickel	8-20 g/l
Kupfer- oder Kupfer-Nickelloslösung von Grundmetall Eisen	40-150 g/l
Gold-, Silber-, Palladiumloslösung von Trägerstoffen	10-50 g/l
Glas, Porzellan und Kunststoff	

Bei Verwendung von organischen Komplexbildnern, was bei Loslösung von Nickel, Zinn und Blei bevorzugt ist, beträgt deren Menge 20-200 g/l.

Das erfindungsgemäße Präparat kann zur Loslösung von einzelnen Metallschichten, oder auch zur nacheinander folgenden Loslösung von mehreren Metallschichten verwendet werden, wobei bei Erreichen der folgenden Schicht die Zusammensetzung in entsprechender Weise verändert wird.

Das erfindungsgemäße Präparat ist geeignet zur Loslösung der angegebenen Metalle von beliebigen Trägerstoffen, wie z. B. von in geringem Maße edlen Grundmetallen, sowie von Glas, Porzellan oder Kunststoff.

Beispiele:

Beispiel 1

Zur Goldloslösung von vernickeltem Grundmetall Kupfer ist das folgende Präparat gut geeignet:

Kalium-m-nitrobenzoat	5-40 g/l
Ammoniumchlorid	0,1-20 g/l
Kaliumbromid	0,1-2 g/l
Kaliumjodid	0,001-1 g/l
Alizarinrot	0,001-1 g/l
Kaliumcyanid	10-50 g/l
(oder Natriumcyanid)	8-40 g/l.

Die Loslösung wird mit diesem Präparat in einer Schleudertrommel bei einer Temperatur von 30°C bis 70°C durchgeführt. Die zu erreichende Loslösungsgeschwindigkeit beläuft sich auf 0,5-2 Mikron/Minute.

Bei Verwendung der gleichen Menge Kaliumchloridnitrobenzoat anstelle von Kalium-m-nitrobenzoat wird die Loslösung bei einer Temperatur von 20°C bis 50°C durchgeführt.

Beispiel 2

Zur Palladiumloslösung von einem vernickeltem Grundmetall ist das in Beispiel 1 aufgeführte Präparat geeignet, mit dem Unterschied, daß als Cyanid 10-80 g/l Kaliumcyanid (oder 8-60 g/l Natriumcyanid) verwendet wird.

Beispiel 3

Zur Silberlösung von einem vernickeltem Grundmetall ist das folgende Präparat geeignet:

Kalium-m-nitrobenzoat	5-40 g/l
Alizarinrön	0,01-5 g/l
Glykokoll	20-70 g/l
Kaliumcyanid	10-80 g/l
(oder Natriumcyanid)	8-60 g/l).

Beispiel 4

Zur Nickel- und Kupferlösung vom Grundmetall Eisen ist das folgende Präparat geeignet:

Kalium-m-Nitrobenzoat	5-40 g/l
Cosin	0,01-5 g/l
Ammoniumchlorid	0,1-20 g/l
Kaliumbromid	0,1-2 g/l
Kaliumjodid	0,001-1 g/l
Kaliumcyanid	60-150 g/l
(oder Natriumcyanid)	40-100 g/l).

Die gleiche Zusammensetzung ist geeignet zur Gold- und Palladiumlösung von Nichtmetallen, wie zum Beispiel Glas und Porzellan.

Beispiel 5

Zur Nickellösung vom Grundmetall Kupfer, Aluminium oder vom nichtmetallischen Grundstoff ist das folgende Präparat geeignet:

Ammoniumnitrobenzoat	5-50 g/l
Ammoniumchlorid	0,1-20 g/l
Ammoniumbromid	0,01-2 g/l
Ammoniumjodid	0,001-1 g/l
Ethylendiamin	50-200 g/l
Rybazingrün G	0,01-5 g/l

Beispiel 6

Zur Zinn- oder Zinn/Blei-Lösung vom Grundmetall Eisen, Kupfer, Nickel ist das folgende Präparat geeignet:

Natriumnitrobenzoat	20-50 g/l
Natriumchlorid	0,1-20 g/l
Natriumbromid	0,01-2 g/l
Natriumjodid	0,001-1 g/l
Natriumhydroxyd	40-60 g/l
Weinsäure	20-80 g/l
Fluorescein	0,01-5 g/l.

