



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

215185

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 20 03 79
(21) PV 1831-79

(51) Int. Cl.³
C 22 B 11/04

(40) Zveřejněno 15 09 80
(45) Vydáno 15 10 82

(75)

Autor vynálezu: BEČKA MILOSLAV, prom. chem., LUČANY nad Nisou, ŽABKA JOSEF, RYCHNOV nad Nisou, BLAŽEK ZDENĚK, JABLONEC nad Nisou

(54) Lázeň pro selektivní bezproudové odstraňování vrstev zlata

1

Vynález se týká lázně pro selektivní, bezproudové odstraňování vrstev zlata z výrobků zhotovených z niklu, stříbra, mědi, železa a jejich slitin, nebo opatřených mezivrstvou z těchto kovů.

Dosud popsané roztoky jsou založeny na použití sloučenin s oxidačním účinkem spolu s komplexotvornou sloučeninou, která snižuje hodnotu oxido-redukčního potenciálu systému $Au_{kov}-Au_{iont}$. Snižování je úměrné konstantě stability vznikajícího komplexu zlata. Tím je vytvořena základní podmínka pro rozpouštění zlata a je možné realizovat redox systémy, které nejsou uskutečnitelné v hydratovaném iontovém stavu, vzhledem k silně pozitivnímu potenciálu zlata. Rozpouštění zlata v roztoku halidových, relativně slabých komplexů, vyžaduje použití silného oxidačního činidla. Řešení selektivity roztoku a výběr inhibitoru je touto cestou velice obtížné.

Rozpouštění zlata v kyanidových roztocích za použití vzduchu, nebo peroxidů, je klasickým postupem těžby zlata a bylo také patentově chráněno pro odstranění povlaků zlata. Silné oxidační činidlo rovněž omezuje volbu inhibitoru rozpouštění podkladových kovů. V prostředí kyanidů je redox potenciál zlata silně negativní a je možná aplikace slabších oxidačních činidel.

Podle patentu USA č. 2 649 361 byly zavedeny vodné roztoky organických nitrosločenin jako oxidačních činidel. V navržených roztocích se rozpouští řada dalších kovů, které tvoří kyanokomplexy. Zvýšení selektivity aplikací komplexních kyanidů, jako částečnou nebo úplnou náhradu kyanidů alkalických, nebylo dosaženo, podle patentu USA č. 3 242 090 uspokojivých výsledků. Docílený efekt, to je snížení rozpustnosti podkladových kovů, byl velmi malý. Dalším zdokonalením bylo podle patentu USA č. 3 935 005 zavedení sloučenin olova a vizmutu do roztoku, který rovněž obsahuje organickou nitrosločeninu a alkalický kyanid. Vliv iontů olova a vizmutu může být spojován se zvýšenou rozpustností zlata. U některých slitin zlata dokonce rozpouštění podmiňují, působí jako aktivátory rozpouštění.

Aktivační účinek Pb^{II} iontů je při rozpouštění zlata pravděpodobně spojen s tvorbou metastabilní slitiny Au-Pb, jejíž potenciál je v daném prostředí negativnější než potenciál zlata. Důkazem pro tento předpoklad je tvorba imersních kovových povlaků, obsahujících olovo, na glacených předmětech v roztocích, které neobsahují nitrosloučeninu. Do roztoku jsou podle patentu USA č. 3 935 005 dále přidávány lithné soli pro snížení koncentrace v roztoku vznikajících uhličitánů. Uvedený způsob odstraňování uhličitánů nemá, v důsledku vysokého produktu rozpustnosti $LiCO_3$, dostatečnou účinnost.

Všechny výše popsané roztoky napadají po rozpouštění zlata podkladový materiál, a to v závislosti na postupném obnažování základního materiálu. Dochází k částečnému nebo úplnému znehodnocení základního materiálu. Současně dochází v důsledku znečištění roztoku rozpouštěnými kovy k porušení funkce lázně a k její rychlé likvidaci. Řada komerčních přípravků považuje za únosnou míru selektivity snížení rozpustnosti podkladových kovů na 15 až 30 % ve vztahu k rozpouštění zlata.

Obohacením roztoku cizími ionty, zvláště stříbra, mědi a kadmia je snižována rozpustnost zlata a postupně dojde k úplnému přerušení rozpouštěcího procesu "zablokováním" povrchu zlata.

Uvedené nedostatky odstraňuje vynález, jehož podstatou je aplikace komplexních sloučenin olova v disperzní soustavě, a to v koncentraci 0,01 až 100 g/l, optimálně 0,1 až 10 g/l, do roztoku, který obsahuje 1 až 500 g/l organické nitrosloučeniny a 0,1 až 100 g/l alkalického nebo komplexního kyanidu. Pro zvýšení stability mohou být aplikovány stabilizátory disperzní soustavy, a to typu organických povrchově aktivních látek. Schopnost rozpouštění stoupá s teplotou. Lázeň pracuje při teplotě 30 až 80 °C, nejlépe ale 50 až 60 °C, hodnota pH 9 až 14, optimálně 11,7 až 12,2.

Použití stabilních, komplexně vázaných sloučenin olova v pravých roztocích nebo kineticky stabilních disperzních systémech, umožňuje zvýšení rozpustnosti zlata hlavně ve slitinách s jinými kovy a působí tak jako aktivátor rozpouštění. Lázeň nepodléhá rychlým změnám. Dalším dosud neznámým účinkem olovnatých sloučenin je schopnost potlačení rozpustnosti podkladových kovů, zvláště niklu, stříbra a mědi. To znamená, že vhodné sloučeniny olova účinkují jako inhibitory rozpouštění těchto kovů. Volba inhibičního systému souvisí se specifickými vlastnostmi podkladových kovů.

Rozpustnost stříbra, mědi a jejich slitin se přidávkou sloučenin olova zvyšuje, podobně jako rozpustnost zlata. Přidávkou Pb^{II} sloučenin a alifatickými merkaptokyselinami a merkptoalkoholy a s disulfidy od nich odvozenými, v koncentraci, která nepřesahuje ekvimolární poměr Pb^{II} , je rozpustnost stříbra a mědi zcela nebo částečně potlačena. Jako merkaptokyseliny mohou být například použity: kyselina merkptooctová, α -merkptopropionová, β -merkptopropionová, thiojablečná, γ -merkptomásečná, α -merkptomásečná apod.

Jako disulfidy od merkptokyseliny odvozených je vhodné použít například: kyselinu dithioglykolovou, dithiopropionovou, dithiojablečnou, dithiomásečnou, které jsou odvozeny od svých α - nebo β -forem a podobně. Jako merkptoalkoholy jsou vhodné dimerkptoethanol, 3-merkpto-1,2-propandiol, dithiothreitol, β -D-thiglukosa, 2,3-dimerkpto-1-propanol a pod.

Z roztoku obsahující merkptosloučeninu Pb^{II} se vylučuje nerozpustný PbS, a to v závislosti na teplotě a čase. Po odstranění sloučeniny síry z roztoku dochází k napadení základního materiálu a je nezbytný další přírůstek. Srážení PbS může být zpomaleno přidávkou stabilizátorů disperzní soustavy. Přidávky těchto stabilizátorů zpomalují agregaci a další sedimentaci kondenzovaných, analyticky disperzních soustav, a tak zvyšují kinetickou stabilitu systému. Jako stabilizátory jsou vhodné organické povrchově aktivní látky, např. soli kyseliny polyakrylové, metylen-bis-naftylsulfonové, metylen-bis-krezylsulfonové, polyvinylsírany, polyakrylamid v koncentraci 0,1 až 20 g/l, optimálně 1 až 5 g/l.

Adsorpční vrstvy povrchově aktivních látek snižují povrchové pnutí na hranici obou fází, tj. částice-prostředí, spojují část disperzního prostředí a tvoří kolem částice ochranný hydrátovaný obal.

Podobně mohou být využity, a to se zvláštní výhodou pro slitiny mědi jako podkladového materiálu sloučeniny olova s mastnými kyselinami o počtu uhlíku alespoň C_{12} , např. kyselina olejová, palmátová a ricinátová. Na stabilitu roztoku mají vliv anionty, které snižují koncentraci olovnatých solí, např. sírany, přítomné jako nečistoty v chemikáliích, nebo uhličitany vznikající rozkladem alkalických kyanidů vzdušným kyslíkem uhličitým apod. Ze známých hodnot produktu rozpustnosti olovnatých solí vyplývá, že použitím komplexotvorných látek, kte-

ré snižují koncentraci disociovaných Pb^{2+} iontů je možné částečně nebo úplně potlačit vliv nežádoucích aniontů. Komplexy olova, definované publikovanými hodnotami konstant stability $\log K = 5$ až 12, jsou tak vhodným zdrojem olovnatých iontů. Pro podkladový materiál nikl, kde ochranný inhibiční účinek není podmíněn specifickou koloidní disperzní soustavou, ale prostou aplikací olovnatých iontů, jsou použity komplexy Pb^{II} přímo.

Vhodnou komplexotvornou složkou jsou hydroxylové ionty, které tvoří komplexy typu $Pb_2/OH/2^+$, $Pb_3/OH/4^+$, $Pb/OH/2^+$, s dalšími anionty pak směsné komplexy, například $Pb_3/OH/4/CH_3COO/2$, $NaPb/CH_3COO/3 \cdot 3H_2O$, nebo $Pb_3/OH/2/CO_3/2$, $Pb_2/OH/2CrO_4$, $Pb[OH/NO_3/2]^{2-}$, $[Pb_2/OH/2Fe/CN/6]^{2-}$, $K_2[Pb/C_2O_4/2]$, dále kyselina aminoocetová, α -aminopropionová, methylinodiocetová, kyseliny citrónová, o-aminofenol, histidin, nitrilotriocetová, ethylendiamin- N,N' -diocetová, 2-methoxyethyleniminodiocetová, N,N,N',N' -tetra-bis-2-hydroxypropyl-ethylendiamin, N,N -bis-/hydroxyethyl/aminoocetová, N -hydroxyethylglycin, 8-oxychinolin-5-sulfonová a podobně, a to samotné nebo ve směsi. V roztoku, který obsahuje Pb^{II} v nekomplexní formě, může docházet k tvorbě červeného krystalického povlaku PbO_2 , který pasivuje povrch zlata a tím potlačuje jeho rozpouštění. V roztocích použitých pro odstranění povlaků zlata z podkladových materiálů z mědi, stříbra a jejich slitin jsou komplexy olova donorem iontů Pb^{2+} pro zvolené disperzní systémy. Významně zvyšují stabilitu systému ve srovnání s roztoky, kde olovo je přítomno v nekomplexní formě.

Rychlost rozpouštění zlata obecně závisí na koncentraci složek, hlavně kyanidů, které je vhodné udržovat analyticky. Relativně malý vliv má změna koncentrace metanitrobenzensulfonové kyseliny na 6 g/l, z výchozí koncentrace 25 g/l, znamená 50% snížení rozpustnosti. Výrazný vliv má teplota, při 20 °C rozpouštění probíhá pomalu, změna teploty ze 40 °C na 80 °C znamená dvojnásobnou rychlost rozpouštění. S ohledem na stabilitu roztoku, zvláště tehdy, kdy olovo je v dispergované fázi, je výhodná teplota 50 až 60 °C.

P ř í k l a d 1

Do 500 ml roztoku obsahujícího 25 g metanitrobenzensulfonové kyseliny a 10 g aminoocetové kyseliny bylo přidáno 100 ml roztoku s obsahem 1 g octanu olovnatého a 7 g hydroxidu sodného. Po přidání 10 g kyanidu sodného byl roztok doplněn na 1 liter. Při 50 °C se rozpustilo 10,40 až 11,90 g/m² . min zlata vyloučeného galvanicky z kyselé lázně a pouze 0,04 g/m² . min niklu. Za stejných podmínek, v lázni neobsahující olovo, byla rozpustnost niklu 0,80 g/m² . min. Koncentrace NaCN v lázni byla udržována analyticky, po dosažení koncentrace 15 až 22 g/l zlata krystaloval za studena kyanozlatnan sodný. Po rozpouštění asi 25 g/l zlata bylo přidáno základací množství kyseliny metanitrobenzensulfonové ve formě sodné soli. V rozpouštění bylo pokračováno do dosažení koncentrace 50 g/l zlata, kdy byl roztok zpracován s cílem získání kovového zlata. Redukce zlata kovovým hliníkem nebo zinkem se provádí po přidání 50 g/l NaOH a 10 až 20 g/l octanu olovnatého při 80 °C. Po třech hodinách byla zbytková koncentrace zlata 0,06 g/l.

P ř í k l a d 2

Ukazuje vliv sloučeniny olova na urychlení rozpouštění zlata a snížení rozpustnosti podkladové vrstvy stříbra. K roztoku 25 g/l sodné soli metanitrobenzensulfonové kyseliny a 10 g/l NaCN byly při 50 °C přidány složky působící aktivačně a inhibičně.

$[Pb/OH/3]^-$ koncentrace [M]	kys. thioglykolová koncentrace [M]	Au Rozp. [g/m ² . min]	Ag
-	-	4,00	0,93
$3 \cdot 10^{-3}$	-	11,15	1,86
$3 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	9,30 až 12,00	0,0 až 0,16
$3 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	10,30	0,02
$3 \cdot 10^{-4}$	10^{-2}	0,56	0,11

P ř í k l a d 3

25 g/l metanitrobenzoové kyseliny jako Na soli

10 g/l NaCN

1 g/l octan olovnatý

0,08 g/l kyselina thioglykolová

V lázni bylo při 50 °C rozpouštěno zlato vyloučené na stříbrném zboží. Během jedné hodiny se začne vylučovat černá sraženina PbS, po 8 hodinách provozu je patrná zvýšená rozpustnost stříbra. Doplnění inhibitoru bylo provedeno přidavkem výchozí koncentrace kyseliny thioglykolové. Přidavkem 5 g/l methylen-bis-naftalensulfonanu sodného bylo srážení PbS značně omezeno a zvýšená rozpustnost stříbra byla zjištěna až po 72 hodinách stálého zahřívání roztoku.

P ř í k l a d 4

20 g/l sodné soli kyseliny metanitrobenzoové

10 g/l sodné soli kyseliny aminooctové

10 g/l NaCN

0,04 g/l octanu olovnatého

1 g/l ricinolátu sodného

V roztoku uvedeného složení byla při 50 °C rozpouštěna vrstva zlata na podkladovém materiálu ze slitiny měď-zinek s obsahem 70 % mědi. Povrch slitiny mědi zůstal po odstranění zlata lesklý a hmotnostně nebyl zjištěn žádný úbytek. Roztok bez přidavku ricinolátu nebo roztok, který obsahuje ricinolát a neobsahuje olovo, napadá povrch základního materiálu. Dochází k naleptání povrchu, hmotnostním úbytkům a postupně "zablokování lázně" vlivem rozpouštěné mědi, zlato se dále nerozpouští.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Lázeň pro selektivní, bezproudové odstraňování vrstev zlata z výrobků zhotovených z niklu, stříbra, mědi, železa a jejich slitin nebo opatřených mezivrstvou z těchto kovů, která je tvořena ve vodném roztoku přítomnou organickou nitrosloučeninou v koncentraci 1 až 500 g/l a kyano-sloučeninou v koncentraci 0,1 až 100 g/l, která má pH 9 až 14, vyznačená tím, že v roztoku je dále přítomna jedna nebo více komplexních sloučenin olova Pb^{II}, definovaných publikovanými hodnotami konstant stability Log K = 5 až 12, a to v pravém roztoku, nebo disperzní soustavě, jako aktivátor rozpouštění zlata a současně inhibitor rozpouštění základního materiálu z niklu, stříbra nebo mědi a ve které je koncentrace olova 0,1 až 100 g/l.

2. Lázeň podle bodu 1, vyznačená tím, že uvedenou sloučeninou olova Pb^{II} je sloučenina obsahující hydroxylový iont, nebo kyselinu aminooctovou, iminodioctovou, nitrilotrioctovou, nebo glukonovou a kde koncentrace olova v roztoku je 0,1 až 10 g/l.

3. Lázeň bodu 1, vyznačená tím, že uvedenou sloučeninou olova je merkaptosloučenina Pb^{II} nebo směs merkaptosloučeniny Pb^{II} s další sloučeninou Pb^{II} a ve které je koncentrace Pb 0,01 až 10 g/l.

4. Lázeň podle bodu 3, vyznačená tím, že jako merkaptosloučenin použitých k přípravě merkaptosloučeniny Pb^{II} jsou použity alifatické merkaptokyseliny, alifatické merkaptoalkoholy a disulfidy od nich odvozené, a to jednotlivě nebo ve směsi.

5. Lázeň podle bodu 1, vyznačená tím, že sloučenina Pb^{II} je přítomna v koncentraci 0,01 až 10 g/l a dále je přítomna vyšší mastná kyselina s počtem uhlíků C₁₂ až C₂₆.

6. Lázeň podle bodu 5, vyznačená tím, že jako vyšší mastná kyselina je použita kyselina olejová, palmitová nebo ricinolová, a to jednotlivě nebo ve směsi.

7. Lázeň podle bodů 1 a 3 až 6, vyznačená tím, že v roztoku jsou přítomny stabilizátory dispergované fáze, a to sloučeniny odvozené od kyseliny polyakrylové, metylen-bis-kresylsulfonové, metylen-bis-naftyl-sulfonové, dále polyvinylsírán, polyakrylamid, a to jednotlivě nebo ve směsi, v koncentraci 0,1 až 100 g/l, optimálně 1 až 10 g/l.

8. Lázeň podle bodů 1 až 7, vyznačená tím, že obsahuje metanitrobenzensulfonovou kyselinu v koncentraci 5 až 50 g/l pro rozpouštění zlata ze slitin niklu, nebo metanitrobenzoové

kyseliny, nebo jejich deriváty jako halogen substituovaných nebo aminoderivátů, a to jednotlivě nebo ve směsi v koncentraci 5 až 20 g/l pro odstranění zlata ze slitin mědi nebo stříbra a kde koncentrace alkalického kyanidu je 1 až 20 g/l, nebo komplexního kyanidu zinečnatého 1 až 50 g/l, nebo směs obou donorů kyanidových iontů v koncentraci 1 až 50 g/l a která má pH 11,7 až 12,2.