



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

260918

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 25 D 3/48

(22) Přihlášeno 26. 07. 85
(21) PV 5520-85

(44) Zveřejněno 15. 06. 88

(45) Vydáno 14. 04. 89

(75)

Autor vynálezu

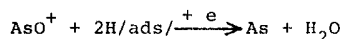
BEČKA MILOSLAV dr., LUČANY nad Nisou, BLAŽEK ZDENĚK, JABLONEC nad Nisou,
DUCHÁČEK VÁCLAV ing., PIEŠTANY, KOPECKÝ KAREL ing., JABLONEC nad Nisou,
MIŠKECH JÁN, PIEŠTANY

(54) Lázeň pro galvanické vylučování zlata s obsahem arzenu

Galvanická lázeň pro vylučování zlata s obsahem arzénu složená z vodných roztoků kyanokomplexu zlata, solí organických, nebo anorganických kyselin, která může dále obsahovat také sloučeniny odvozené od hydrazinu, aminů a iminů kovů, ve které jsou sloučeniny arzénu odvozené od alkyl-, nebo arylarzonových kyselin obecného vzorce $RAsO_3H_2$ nebo $R_1R_2AsO_2H$. Vyloučené povlaky se vyznačují jemnozrnnou strukturou a vynikají svažitelností s jinými materiály. Rovněž rozšiřují oblast pracovních proudových hustot.

Vynález se týká lázně pro galvanické vylučování zlata s obsahem arzenu.

Dosud známé lázně pro galvanické vylučování zlata s obsahem arzenu obsahovaly mimo obvyklé základní složky arzén ve formě arzenitanu. V patentové literatuře často doporučované arzeničnany se funkčně neprojevují. Požadovaný účinek arzenu se projevuje jemnozrnnou strukturou povlaku, který vyniká snadnou pájitelností a zvláště svařitelností s hliníkem, za pomoci ultrazvuku. Arzén rovněž výrazně rozšiřuje oblast použitelných proudových hustot. Při přeměně arzenu byla předpokládána dvojestupňová přeměna, kdy v prvním stupni vzniká nestálý kation AsO^+ a v dalším stupni probíhá na katodě redukce adsorbovaným vodíkem na kovový arzén, podle reakce

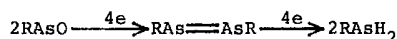


Za přebytku arzenitanu v lázni probíhá také při vysokých proudových hustotách redukce arzenu na arsin. Snadná tvorba kationtu AsO^+ z arzenitanu, jeho rychlá oxidace kyslíkem a také přímá oxidace arzenitanů na arzeničnany, které jsou neúčinnou formou, vede ke snižování koncentrace arzenitanů s dobou. Tím je vyloučena možnost stanovení koncentrace účinné složky arzenu, ve smyslu jeho obsahu v lázni i v povlaku. Způsoby komplexace arzenu thiomocovinou a thiosíranem podle USP 3 753 874 s použitím citrátu As podle USP 3 764 489, eventuálně vínanu podle Švýc. patentu 615 464, rovněž nevedly ke zlepšení. V praktické aplikaci bylo zvoleno řešení metodou častých přísadků arzenitanů v empiricky určených koncentracích. Při delším přerušení provozu bylo nutné dávku plně obnovit. Oxidace arzenitanů na arzeničnany nebyla potlačena ani přísadkem dalších redukcujících látek.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje vynález, jehož podstata spočívá v tom, že lázeň pro galvanické vylučování zlata s obsahem arzenu je tvořena kyanokomplexy zlata, alkalickými solemi organických i anorganických kyselin, které mají pH 3 až 9, obsahují povrchově aktivní látky, nebo také komplexotvorné látky, a které dále obsahují alespoň jednu sloučeninu z řady alkyl-, nebo arylarzonových kyselin, obecného vzorce RASO_3H_2 , nebo $\text{R}_1\text{R}_2\text{AsO}_2\text{H}$. Organické arzonové kyseliny, kde arzén je jako pětivalentní, podléhá, na rozdíl od anorganické arzeničnanové formy, katodické redukci na arsinoxidy podle reakce



Arsinoxidy mohou podléhat v dalších stupních katodické redukci podle reakce



a některá z uvedených forem podléhá také katodické redukci na kovový arzén, dosud nepopsaným mechanismem. Proti dosud používaným sloučeninám arzenu dovolují organické arzonové kyseliny svojí stabilitou a relativně malou reaktivitou zvolení vysokých nasazovacích koncentrací. Tím jsou omezeny výkyvy ve složení elektrolytu a vzhledem k omezené rozpustnosti arzonových kyselin je možno volit samoregulační způsob doplňování roztoku umístěním přebytku sloučeniny do porézních sáčků. V obecných vzorcích jsou R , R_1 , R_2 organické zbytky $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, fenyl, 3-amino-4-hydroxyfenyl, nebo $-\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$, kde X, přednostně v poloze 2-, nebo

4-, je $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NHR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{RCOOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{Br}$, $-\text{Cl}$, $-\text{AsO}_3\text{H}_2$, $-\text{NH}-\text{NH}_2$ ($=\text{NH}$) CNH_2 . Jako příklady obecně popsaných sloučenin je možné uvést alkalické sole nebo kyseliny: methylarzonová, fenylarzonová, 4-oxifenylarzonová, arzonoctová, guanidarzonová, diethylarzonová, 2-(1,8-dihydroxy-3,6-disulfo-2-naftylazo)-benzenarzonová, 4'-dimethyl-amino-azobenzen-4-arzonová, acetofenon-4-arzonová, 2-methoxy-5-vinylbenzenarzonová, 4-poly-ethylenimin-fenylarzonová, 4-arzonfenylhydrazin.

Popsané sloučeniny arzenu jsou aplikovány v koncentraci 0,01 až 30 g/l v lázni, která obsahuje dále 1 až 50 g/l zlata jako komplexní kyanozlatnan, 10 až 300 g/l solí organických, nebo anorganických kyselin, a pracuje nejlépe při pH 5 až 6,5. Lázeň může dále obsahovat

hydrazin, hydroxylamin, nebo jejich alkyl- i aryl-deriváty, aminy, polyaminy, iminy, polyiminy, nebo kvarterní báze od nich odvozené. Používá se při teplotě 20 až 80 °C, obvykle při 50 až 70 °C, při proudové hustotě 1 až 20 A/dm², s vynikající proudovou účinností.

Alkyl-, nebo arylarzonové kyseliny podle vynálezu nepodléhají další oxidaci ve zlatíci lázni a zaručují tak stabilitu lázně i složení povlaku. Obsah arzenu v povlaku je dán stabilitou zvolené sloučeniny, prostředím, přídavnými látkami a pracovními podmínkami. Lázeň nachází hlavní uplatnění v elektronice, a to pro vylučování povlaku vysoké ryzosti, hlavně tam, kde jsou kladeny mimořádné nároky na pájecí vlastnosti. Alkyl-, nebo arylarzonové sloučeniny také zvyšují lesk povlaků, které obsahují další kovové ionty, například Pb²⁺ nebo Tl⁺, nebo také další přídavky arzenu ve formě jiných známých sloučenin, například arzenitanu. Při spoluvylučování jmenovaných kovů je sledována hlavně tvrdost a porozita povlaku. Vliv nežádoucích kovových nečistot, například Ni, Co, Cu, Fe může být potlačen komplexotvornými látkami, které nemají negativní účinek na přidávané sloučeniny arzenu, kupříkladu ethylen-diamintetraoctovou nitrilotrioctovou, ethylendiamintetramethylenfosfonovou kyselinou.

Vynález je objasněn na čtyřech příkladech, jimiž není předmět vynálezu ani omezen, ani vyčerpán.

P ř í k l a d 1:

kyanozlatnan draselný	30	g/l
dusičnan draselný	50	g/l
kyselý fluorid draselný	20	g/l
kyselina 2-aminobenzenarzonová	0,15	g/l
dihydrazooxaldiimin	0,2	g/l
arzenitan sodný	10	mg/l
pH upraveno KOH	8	
teplota (°C)	70	
proudová hustota D _k (A/dm ²)	15	

P ř í k l a d 2:

kyselina amidosulfonová	20	g/l
kyselina boritá	80	g/l
ethylendiamin	20	ml/l
kyanozlatnan draselný	9	g/l
kyselina methylarzonová	5	g/l
fenylhydrazin	0,5	g/l
pH upraveno amoniakem	7	
teplota (°C)	50	
proudová hustota D _k (A/dm ²)	4	

P ř í k l a d 3:

kyanozlatnan draselný	12	g/l
kyselina citronová	100	g/l
kyselina ethylendiamintetra- methylenfosfonová	30	g/l
3-nitro-4-oxyfenylarsinoxid	0,075	g/l
hydrazinhydrát 40%	20	ml/l
pH upraveno KOH	5,5	

P ř í k l a d 4

kyselina fosforečná 85%	120	g/l
-------------------------	-----	-----

kyanozlatan draselný	18 g/l
4-(polyethylenimin)-fenyl- arzonová kyselina	0,05 g/l
pH upraveno KOH	6,2
teplota (°C)	60
proudová hustota D_k (A/dm ²)	8

Povlaky vylučované z lázní s uvedenými složkami vykazují dokonalou svařitelnost všemi známými metodami, mají vysokou tepelnou stabilitu, otěruschopnost, duktilitu a jsou pololesklé až lesklé, s minimální porozitou.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Lázeň pro galvanické vylučování zlata s obsahem arzenu, která obsahuje kyanokomplexy zlata, organické nebo anorganické kyseliny, nebo jejich alkalické sole, nebo aminy, polyaminy, iminy, polyiminy, nebo také hydrazin, deriváty od hydrazinu odvozené, nebo kvarterní báze od nich odvozené, vyznačené tím, že obsahuje alespoň jednu sloučeninu arzenu v množství 0,01 g/l až 30 g/l, odvozenou od alkyl-, arylarzonových kyselin obecného vzorce $RAsO_3H_2$, nebo $R_1R_2AsO_2H$, ve kterých R , R_1 , R_2 jsou organické zbytky $-CH_3$, $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2COOH$, fenyl, nebo _X, kde X, přednostně v poloze 2-, nebo 4-, je $-NH_2$, $-NO_2$, $-CN$, $-SH$, $-OH$, $-NHR$, $-COOH$, $-RCOOH$, $-SO_3H$, $-CONH_2$, $-SR$, $-OR$, $-Br$, $-Cl$, $-AsO_3H_2$, $-NH-NH_2$, $-/(=NH)CNH_2/$.