

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236577**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **413903**

(22) Data zgłoszenia: **10.09.2015**

(51) Int.Cl.

C25D 3/48 (2006.01)

C01G 7/00 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania beczyjankowej kąpieli do elektrochemicznego złączenia**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

13.03.2017 BUP 06/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

25.01.2021 WUP 02/21

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA
W KRAKOWIE, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MAREK NOCUŃ, Świątniki Górne, PL
JERZY NIEDŹWIEDZKI, Kraków, PL**

PL 236577 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania becyjankowej kąpeli do elektrochemicznego złocenia, przeznaczonej do wykonywania powłok dekoracyjnych oraz technologicznych na powierzchni przedmiotów metalowych wykonanych m.in. z miedzi, niklu i mosiądzu.

Popularną techniką stosowaną do wytwarzania cienkich powłok ze złota na powierzchni przedmiotów metalowych jest elektrochemiczne złocenie w kąpielach alkalicznych, obojętnych lub kwaśnych. Z reguły kąpiele te są oparte na roztworach zawierających cyjanki.

Z opisu patentowego PL78383 B1 znana jest kwaśna kąpiel do elektrochemicznego złocenia zawierająca w składzie złoto pod postacią cyjanozłocianów metali alkalicznych oraz stabilizatory takie jak kwas fosforowy i jego sole, kwas cytrynowy i jego sole, kwas winowy i jego sole, kwas szczawiowy i jego sole a także inne środki pomocnicze takie jak reduktory, a jako stabilizator zawiera jony talawe o stężeniu molowym 0,000004–0,0002.

Z opisu patentowego PL62186 B1 znany jest sposób wytwarzania twardych powłok złotych z polyskiem, który polega na tym, że do standardowej kąpeli kwaśnej zawierającej 10 g/l złota wprowadzonego w postaci cyjanku złotowo-sodowego i 60 g/l kwasu cytrynowego dodaje się 0,6–1,5 g/l kobaltu w postaci soli kwasu cytrynowego. Proces nakładania prowadzi się przy gęstości prądu 0,4–0,8 A/dm³ w temperaturze 20–50°C, przy pH w granicach 4–5.

Kąpiele cyjankowe zawierają złoto na I stopniu utlenienia, dzięki czemu nadają się do pokrycia powierzchni wszystkich metali. Jednakże stosowanie tego typu kąpeli ze względu na toksyczność cyjanków może powodować zagrożeniem dla zdrowia ludzi i zanieczyszczać środowisko, a utylizacja ścieków jest skomplikowana i kosztowna. Istnieje tendencja do eliminowania lub ograniczania stosowania kąpeli cyjankowych w galwanotechnice.

Znane są kąpiele becyjankowe oparte np. na kompleksach siarczanowych złota.

Ze zgłoszenia CN102212854 A znana jest becyjankowa kąpiel do elektrochemicznego złocenia zawierająca 10–20 g/l trichlorku złota, 50–130 g/l siarczynu sodu lub potasu, 50–80 g/l EDTA lub cytrynianu sodu, 50–80 g/l chlorku sodu lub potasu.

Znana z opisu patentowego PL89644 B1 kąpiel do galwanicznego złocenia zawiera 1–200 g/l tiosiarczanu złotawego, 0,05–1,0 mol/l stabilizatora organicznego typu EDTA oraz 2–30 g/l czteroboranu, sodowego jako substancję buforującą.

Ze zgłoszenia CN101734708 A1 znany jest sposób wytwarzania kompleksowego związku złota przeznaczonego do elektrochemicznego złocenia w kąpeli becyjankowej, obejmujący rozpuszczenie złota w roztworze kwasu azotowego i kwasu solnego zmieszanych w stosunku 1 : 4–8 w temperaturze poniżej 100°C, zobojętnienie roztworu za pomocą wodorotlenku sodu, wodorotlenku potasu lub wodnego roztworu amoniaku do pH w granicach 9–11, a następnie dodanie roztworu wodnego siarczynu sodu i wymieszanie składników w temperaturze 50–65°C. Uzyskany bezbarwny lub lekko żółty roztwór odparowuje się w warunkach mieszania, a powstały osad odsącza, suszy i mieli.

W większości znanych kąpeli becyjankowych złoto występuje na III stopniu utlenienia, dlatego nadają się one do złocenia tylko niektórych powierzchni np. stali szlachetnych. Natomiast podczas złocenia metali takich jak miedź, nikiel i mosiądz, ze względu na ich aktywność związaną z położeniem w szeregu napięciowym, w wyniku redukcji autokatalitycznej złoto często zamiast osadzać się na powierzchni, wytrąca się do roztworu w postaci proszku.

Celem niniejszego wynalazku jest wytworzenie becyjankowej kąpeli do elektrochemicznego złocenia, w której złoto występuje na I stopniu utlenienia i dlatego tak jak w przypadku kąpeli cyjankowych nadaje się do złocenia powierzchni wszystkich metali, ale jednocześnie nie zawiera toksycznych związków cyjankowych.

Istota sposobu wytwarzania becyjankowej kąpeli do elektrochemicznego złocenia, w postaci związku zawierającego złoto na I stopniu utlenienia, polega na tym, że do 2–10 g kwasu chlorozłotowego HAuCl₄ zawierającego złoto na III stopniu utlenienia, dodaje się 5–25 g chlorku sodu NaCl, przy czym stosunek HAuCl₄ : NaCl wynosi 1 : 2 oraz wodę. Uzyskany roztwór odparowuje się do sucha i zalewa stężonym kwasem solnym w ilości 10–100 ml otrzymując osad Na₂Au₂Cl₄, w którym złoto występuje na I stopniu utlenienia, po czym zobojętnia go wodorotlenkiem sodu do pH około 7, zatęża przez odparowanie do objętości 25–125 ml i dodaje 5–25 ml stężonego kwasu azotowego, a następnie odparowuje do sucha. Uzyskany osad rozpuszcza w 500–2500 ml wody i neutralizuje wodorotlenkiem sodu do pH około 7, uzyskując kąpiel do elektrochemicznego złocenia, którą można opisać jako związek złota o wzorze NaAu(NO₃)_iCl_{2-i}, w którym 0 ≤ i ≤ 2.

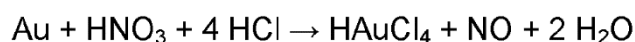
Bezcyankowa kąpiel wytworzona sposobem według wynalazku, w postaci związku o wzorze $\text{NaAu}(\text{NO}_3)_i\text{Cl}_{2-i}$, gdzie $0 \leq i \leq 2$, tak jak w przypadku innych kąpeli cyjanowych nadaje się do elektrochemicznego złocenia powierzchni wszystkich metali. Umożliwia ona uzyskanie powłok dekoracyjnych oraz technologicznych o dobrej przyczepności na powierzchni przedmiotów metalowych wykonanych m.in. z miedzi, niklu i mosiądzu.

Jednocześnie, ponieważ kąpiel nie zawiera w swoim składzie cyjanów spełnia wymagania bhp i ochrony środowiska, a likwidacja ścieków jest bardzo prosta.

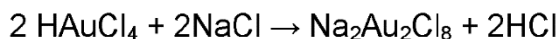
Ponadto zaletą kąpeli według wynalazku jest możliwość pracy przy niskich stężeniach złota w kąpeli od 0,5 g Au/dm³.

P r z y k ł a d 1

W celu uzyskania bezcyjanowej kąpeli do elektrochemicznego złocenia, w pierwszej kolejności rozpuszczono 2 g złota w 100 ml stężonego kwasu solnego zmieszanego ze stężonym kwasem azotowym w stosunku objętościowym 3 : 1 (wodzie królewskiej) o temperaturze 100°C. Roztwór odparowano do sucha w warunkach mieszania i dodano kwas solny w ilości 20 ml, po czym ponownie odparowano i jeszcze raz powtórzono tę procedurę otrzymując osad w postaci kwasu chlorozłotowego HAuCl_4 , według następującej reakcji:



Następnie do 3,5 g osadu HAuCl_4 dodano 7 g chlorku sodu i 200 ml wody destylowanej, uzyskując roztwór o jasno-żółtej barwie zawierający związek $\text{Na}_2\text{Au}_2\text{Cl}_8$, zgodnie z reakcją:



Roztwór odparowano do sucha i zalano 25 ml stężonego kwasu solnego, w wyniku czego wytworzył się osad $\text{Na}_2\text{Au}_2\text{Cl}_4$, a stopień utlenienia złota zmienił się z Au^{III} na Au^{I} , jak przedstawiono w poniższej reakcji:

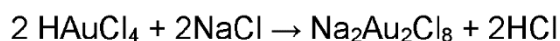


Roztwór odparowano do sucha, a pozostały osad zadano wodą destylowaną w ilości 50 ml i ponownie odparowano do sucha w celu usunięcia resztek HCl. Następnie osad rozpuszczono w wodzie destylowanej i zneutralizowano przez dodatek 1M wodorotlenku sodowego do pH około 7, po czym zatężono roztwór do objętości 25 ml, dodano 5 ml stężonego kwasu azotowego i odparowano do sucha. Uzyskany osad rozpuszczono w 500 ml wody destylowanej i zneutralizowano do pH około 7 przez dodatek 1M wodorotlenku sodu, otrzymując gotową kąpiel, którą można opisać jako związek złota o wzorze $\text{NaAu}(\text{NO}_3)_{0,5}\text{Cl}_{1,5}$, w postaci roztworu wodnego, nadającego się bezpośrednio do przeprowadzenia elektrochemicznego złocenia.

Proces nakładania elektrolitycznego złota na podłoże miedziane prowadzono w wytworzonej kąpeli przy gęstości prądu 0,1–0,5 A/dm², w temperaturze 20°C, przy pH = 7. Uzyskano złotą powłokę o barwie żółtej, charakteryzującą się dobrą przyczepnością do miedzi.

P r z y k ł a d 2

Do 5 g komercyjnego HAuCl_4 dodano 10 g chlorku sodu i 500 ml wody destylowanej, uzyskując roztwór o jasno-żółtej barwie zawierający związek $\text{Na}_2\text{Au}_2\text{Cl}_8$, zgodnie z reakcją:



Roztwór odparowano do sucha i zalano 50 ml stężonego kwasu solnego, w wyniku czego wytworzył się osad $\text{Na}_2\text{Au}_2\text{Cl}_4$, a stopień utlenienia złota zmienił się z Au^{III} na Au^{I} , jak przedstawiono w poniższej reakcji:



Otrzymany roztwór odparowano do sucha, a pozostały osad zadano wodą destylowaną w ilości 100 ml i ponownie odparowano do sucha w celu usunięcia resztek HCl. Następnie osad rozpuszczono w 100 ml wody destylowanej i zneutralizowano przez dodatek 1M wodorotlenku sodowego do pH około 7, po czym zatężono roztwór do objętości 50 ml, dodano 10 ml stężonego kwasu azotowego i odparowano do sucha. Uzyskany osad rozpuszczono w 1000 ml wody destylowanej i zneutralizowano do pH około 7 przez dodatek 1M wodorotlenku sodu, otrzymując gotową kąpiel, którą można opisać jako związek złota o wzorze $\text{NaAu}(\text{NO}_3)_{0,5}\text{Cl}_{1,5}$, w postaci roztworu wodnego, nadającego się bezpośrednio do przeprowadzenia elektrochemicznego złocenia.

Proces nakładania elektrolitycznego złota na podłoże miedziane prowadzono w wytworzonej kąpeli przy gęstości prądu 0,1–0,5 A/dm², w temperaturze 20°C, przy pH = 7. Uzyskano złotą powłokę o barwie żółtej, charakteryzującą się dobrą przyczepnością do miedzi.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania bezcyjankowej kąpeli do elektrochemicznego złocenia, w postaci związku zawierającego złoto na I stopniu utlenienia, **znamienny tym**, że do 2–10 g kwasu chlorozłotowego H₂AuCl₄ zawierającego złoto na III stopniu utlenienia, dodaje się 5–25 g chlorku sodu NaCl, przy czym stosunek H₂AuCl₄ : NaCl wynosi 1 : 2 oraz wodę, a następnie uzyskany roztwór odparowuje się do sucha i zalewa stężonym kwasem solnym w ilości 10–100 ml otrzymując osad Na₂Au₂Cl₄, w którym złoto występuje na I stopniu utlenienia, po czym zobojętnia go wodorotlenkiem sodu do pH około 7, zatęża przez odparowanie do objętości 25–125 ml, dodaje 5–25 ml stężonego kwasu azotowego, odparowuje do sucha, a uzyskany osad rozpuszcza w 500–2500 ml wody i neutralizuje wodorotlenkiem sodu do pH około 7, uzyskując kąpiel do elektrochemicznego złocenia, którą można opisać jako związek złota o wzorze NaAu(NO₃)_iCl_{2-i}, w którym $0 \leq i \leq 2$.