



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 288 292 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2  
Patentgesetz der DDR  
vom 27.10.1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 01 G 55/00

DEUTSCHES PATENTAMT

---

(21) DD C 01 G / 319 156 I (22) 24.08.88 (45) 28.03.91

---

(71) VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk“, Straße des Friedens 8, O - 9200 Freiberg, DE  
(72) Knothe, Max, Dr. rer. nat.; Schlosser, Ludwig, Dipl.-Ing.; Uebel, Ernst-Volkmar, Dipl.-Chem., DE  
(73) VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk“, O - 9200 Freiberg; Forschungsinstitut für NE-Metalle, O - 9200 Freiberg, DE

---

(54) Verfahren zur Herstellung von Palladiumtetrammindihydrogencarbonat

---

(55) Herstellungsverfahren; Palladiumtetrammindihydrogencarbonat; Anionenaustauscher

(57) Das Verfahren beinhaltet die Herstellung von Palladiumtetrammindihydrogencarbonat  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$  aus beliebigen löslichen Palladiumverbindungen, die zunächst mit  $\text{NH}_3$  in einen  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_n$ -Komplex überführt werden. Diese Lösung wird einem stark basischen Anionenaustauscher in der  $\text{OH}^-$ - oder  $\text{CO}_3^{--}$ -Form aufgegeben. Aus der durchgelaufenen Lösung wird bei  $\text{pH}$  6,5–9,0  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$  ausgefällt. Das Verfahren hat einen hohen Raffinationseffekt für Pd und führt zu einem reinen Salz, das vorteilhaft vielfältig einsetzbar ist in der Galvanik, zur Herstellung von Pd-Pulver sowie anderer reiner Pd-Verbindungen.

### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Palladiumtetrammindihydrogencarbonat, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Palladium-Amminkomplexverbindung des Typs  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_n$  in wäßriger Phase einem stark basischen Anionenaustauscher aufgegeben wird, daß der erhaltenen Lösung Carbonat- oder Hydrogencarbonationen zugesetzt werden und der pH-Wert der Lösung auf pH 6,5 bis 9,0 eingestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Palladium-Amminkomplexverbindung Palladiumtetrammindinitrat oder -dichlorid vorgelaufen werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anionenaustauscher in der Carbonat- oder Hydroxidform eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Carbonat- oder Hydrogencarbonationen in Form von Ammoniumsalzen zugesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der pH-Wert durch Einleiten von Kohlendioxid eingestellt wird.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von reinem Palladiumtetrammindihydrogencarbonat  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ .

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In der Fachliteratur (Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, System Nr. 65, Pd, 8. Auflage, Verlag Chemie 1942; J. J. Černjajev, Synthese komplexer Verbindungen der Platinmetalle, Verlag Nauka, Moskau 1964; F. R. Hartley, The chemistry of platinum and palladium, Appl. Sci. Publ. Ltd. London 1973) wurde weder die Existenz von  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$  noch dessen Herstellung beschrieben.

### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von reinem Palladiumtetrammindihydrogencarbonat bereitzustellen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das die Herstellung von reinem  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$  auf Basis von Ionenaustauscherstufen gewährleistet.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß bekannte Palladiumverbindungen in wäßriger Lösung zunächst mittels Ammoniak, das gasförmig oder in Form einer wäßrigen Lösung zugesetzt wird, in eine Palladium-Amminkomplexverbindung des Typs  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_n$  überführt werden, wobei X ein für Palladiumkomplexsalze bekanntes Anion darstellt, insbesondere  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ . Hierbei sind die Reaktionsbedingungen bekanntermaßen so zu wählen, daß das Palladium möglichst vollständig in den obigen Tetramminkomplex überführt wird. Das kann am sichersten durch einen Umsatz bei Temperaturen über  $50^\circ\text{C}$  sowie durch Anwendung eines Ammoniaküberschusses erreicht werden. Es können auch bekannte Palladiumtetramminkomplexe, wie  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  in wäßriger Lösung direkt als Vorlaufmaterial dienen.

Erfindungsgemäß wird die den Pd-Tetramminkomplex enthaltende Lösung mit einem stark basischen Anionenaustauscher behandelt, zweckmäßigerweise im Säulenverfahren. Das Harz liegt ursprünglich in der Carbonat- oder Hydroxidform vor. Bei der Aufgabe der palladiumhaltigen Lösung wird das ursprüngliche Anion X in der Lösung gegen  $\text{OH}^-$ - oder  $\text{CO}_3^{2-}$ -Anionen ausgetauscht, während das Palladium vom Austauscher nicht aufgenommen wird und quantitativ durchläuft. Die Harzmenge muß so gewählt werden, daß das Anion X im Prinzip vollständig ausgetauscht wird. Diese Menge ist abhängig von der Art des Harzes und der Natur des Anions X und wird zweckmäßigerweise in einem Vorversuch für das jeweils vorliegende System ermittelt.

Aus der erhaltenen Lösung wird die Verbindung  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$  durch Zugabe von Carbonat oder Hydrogencarbonat sowie durch Absenken des pH-Wertes auf pH 6,5–9,0 ausgefällt. Vorteilhaft wird mit Ammoniumcarbonat oder -hydrogencarbonat gearbeitet. Die Absenkung des pH-Wertes erfolgt durch Einleiten von Kohlendioxid.

### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird an Hand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

**Beispiel**

200 g Palladiumtetrammin-dinitrat  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  wurden in wenig Wasser gelöst, und diese Lösung wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von ca.  $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  über eine Säule gegeben, die mit 3 l des stark basischen Anionenaustauschers Wofatit SN 35 L gefüllt war. (Diese Menge war, wie in Vorversuchen ermittelt wurde, ausreichend, um das Nitrat anion vollständig aufzunehmen). Der Austauscher wurde vorher durch Behandeln mit Natronlauge und Waschen mit Wasser in die  $\text{OH}^-$ -Form überführt. Man entfernte den im Zwischenkornvolumen der Säule enthaltenen Anteil der Palladiumlösung durch Ausblasen und nachfolgendes Waschen mit Wasser. Die durchgelaufene Lösung und das Waschwasser wurden vereinigt, mit 20 ml konzentrierter Ammoniaklösung versetzt und auf ein Volumen von ca. 0,7 l eingedampft. Zu dieser Lösung fügte man nach dem Abkühlen ca. 160 g festes Ammoniumhydrogencarbonat und senkte den pH-Wert der Lösung durch Einleiten von Kohlendioxid auf pH 7,9.

Das ausgefallene  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$  wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Man erhielt 189 g Salz mit einem Pd-Gehalt von 35,1%, entsprechend einer Ausbeute von 92%. Der Nitratgehalt betrug 0,17%.

Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet die Herstellung von reinem Palladiumtetrammindihydrogencarbonat aus bekannten Palladiumverbindungen. Das Verfahren ist gleichermaßen geeignet, Palladium zu raffinieren, indem störende Gehalte anderer Metalle und Nichtmetalle verfahrensgemäß leicht abtrennbar sind.

Das erhaltene reine Palladiumsalz ist vielfältig einsetzbar zur Herstellung galvanischer Bäder oder zur Herstellung anderer technisch wichtiger reiner Palladiumverbindungen.

Außerdem ist aus Palladiumtetrammindihydrogencarbonat unter Vermeidung schädlicher Abprodukte durch einfache thermische Zerlegung reines Palladiumpulver herstellbar.