

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 290 546 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 / 333 119 7	(22)	29.09.89	(45)	06.06.91
(71)	siehe (73)				
(72)	Knotha, Max; Leonhardt, Rolf; Uebel, Ernst-Volkmar, Dipl.-Chem.; Wolf, Rudolf, Dipl.-Chem., DE				
(73)	SAXONIA AG, Metallhütten und Verarbeitungswerke Freiberg, Straße des Friedens 8, O - 9200 Freiberg, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Diammindinitropalladium(II)				

(55) Diammindinitropalladium(II); Palladium-P-Salz; Fällung; Tetramminpalladium(II)-chlorid; Natriumnitrit; Mineralsäure; pH-Wert; Temperatur

(57) Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur Herstellung von Diammindinitropalladium(II). Das Verfahren dient der Herstellung von $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$, das vorrangig in der Galvanik eingesetzt wird. Zielstellung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, das ein hohes Ausbringen und eine hohe Produktivität gewährleistet. Erfindungsgemäß wird aus einer Lösung, die $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ enthält, mittels NaNO_2 und indem der pH-Wert der Lösung auf pH 6–6,5 und deren Temperatur auf $\leq 20^\circ\text{C}$ eingestellt und gehalten werden, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ ausgefällt. Das Verfahren gewährleistet die Herstellung eines reinen Produktes mit hoher Produktivität und einer Ausbeute von $> 95\%$.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Diammindinitropalladium(II) durch Umsetzung von Tetramminpalladium(II)-chlorid mit Natriumnitrit in wäßriger Phase, dadurch gekennzeichnet, daß in der wäßrigen Phase der pH-Wert durch Zusatz einer Mineralsäure auf pH 6,0 bis 6,5 und die Temperatur auf einen Wert $\leq 20^\circ\text{C}$ eingestellt und gehalten werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert mittels Salpeter- oder Schwefelsäure eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der wäßrigen Phase im Bereich 5 bis 15°C gehalten wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz an Nitrit in der 1,05- bis 1,5fachen stöchiometrisch erforderlichen Menge erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Diammindinitropalladium(II) – $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$, Palladium-P-Salz –, das insbesondere für galvanische Bäder verwendet wird.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Obwohl galvanische Palladiumbäder auf Basis von $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ schon lange bekannt sind (s. z. B. F. H. Reid in *Plating* 52 [1965], 631), enthält weder die Fach- noch die Patentliteratur Angaben zur Herstellung dieser, üblicherweise als Palladium-P-Salz bezeichneten Verbindung. Die Fachliteratur enthält lediglich Angaben zur Herstellung von cis- bzw. trans- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$. Demnach ist trans- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ durch ein mehrstufiges Verfahren herstellbar, indem $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ zu $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ umgesetzt, dieses Salz isoliert und mit Ammoniak zu $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ umgewandelt wird. Ferner ist dieser trans-Verbindungstyp durch Umsetzen einer Suspension von $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ mit einem großen Überschuß an Natriumnitrit herstellbar, wobei das Gemisch längere Zeit ($> 12\text{ h}$) entweder geschüttelt oder erhitzt werden muß.

Die cis-Verbindung wird erhalten, indem eine Lösung von $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ mit einem großen Überschuß an Natriumnitrit versetzt und dieses Gemisch lange Zeit ($\geq 24\text{ h}$) in einem Exsikkator, der konzentrierte Schwefelsäure enthält, aufbewahrt wird (Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, System Nr. 65, Palladium [1942], S. 372 ff.).

Für die Herstellung technisch relevanter Mengen haben diese Verfahren erhebliche technologische und ökonomische Nachteile, weil erstens bei mehrstufiger Herstellung bekanntermaßen das Ausbringen sinkt, weil zweitens beim Arbeiten mit Suspensionen schwierig ausreichend reine Produkte erzielbar sind und weil drittens die Anwendung eines großen Nitritüberschusses infolge der Bildung leicht löslicher $[\text{Pd}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_3]^-$ - bzw. $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ -Komplexe zu Ausbringungsverlusten führt. Außerdem ist der große Zeitbedarf für die Verfahrensdurchführung nachteilig.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein einstufiges Verfahren zur Herstellung von Diammindinitropalladium(II) bereitzustellen, womit ein hohes Ausbringen und eine hohe Produktivität erzielbar sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Diammindinitropalladium(II) durch Fällung zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß eine Lösung von Tetramminpalladium(II)-chlorid $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, die mit Natriumnitrit versetzt wurde, durch Zusatz von Mineralsäure auf einen pH-Wert von pH 6,0 bis 6,5 eingestellt und ihre Temperatur auf $\leq 20^\circ\text{C}$ gesenkt wird. Vorzugsweise werden als Mineralsäure Salpeter- oder Schwefelsäure verwendet. Die Temperatur der wäßrigen Phase wird vorzugsweise bei 5°C bis 15°C gehalten. Der Nitritzusatz soll in geringem Überschuß erfolgen, in einer Menge, die der 1,05- bis 1,5fachen stöchiometrisch erforderlichen Menge entspricht. Palladium wird hierbei als weißgelbliches Salz ausgefällt. Es wurde gefunden, daß dieses Fällprodukt der Zusammensetzung von Palladium-P-Salz (Diammindinitropalladium(II)) voll entspricht und zur Herstellung galvanischer Bäder zur Abscheidung von Palladium ausgezeichnet geeignet ist.

Vorteilhaft wird zunächst das vorlaufende $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ aus Diammindichloropalladium(II), einem Zwischenprodukt der üblichen Palladiumraffination, in bekannter Weise durch Umsetzung mit Ammoniak bereitgestellt. Um das Fällprodukt mit hoher Ausbeute und in ausreichender Reinheit, in erster Linie frei von störenden Anteilen an Chlorid, zu erhalten, kommt der Dosierung des Nitrits und der Säure besondere Bedeutung zu. Ist die Nitritmenge zu gering, wird ein stark chloridhaltiges und damit unbrauchbares Produkt ausgefällt. Andererseits sinkt die Ausbeute bei zu großem Nitritüberschuß. Der Säurezusatz muß so bemessen sein, daß der pH-Wert der Lösung auch nach einer Rührzeit von 15–30 min im Bereich von pH 6,0 bis 6,5 liegt. Wird der pH-Wert insbesondere unterschritten, wird ebenfalls kein qualitätsgerechtes Produkt erzielt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

110 kg einer ammoniakalischen Lösung mit einem Pd-Gehalt von 11 Masseanteilen in %, die durch Auflösen von $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ mit einem Überschuß an wäßriger NH_3 -Lösung erhalten wurde und in der das Pd als $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ vorliegt, wurden in einem Reaktionsgefäß vorgelegt, das mit einem Rührwerk, einer Kühlschlange sowie einer Absaugung ausgerüstet ist. Unter Rühren wurden 19 kg festes NaNO_2 zugefügt, das entspricht ca. 120 % der stöchiometrischen Menge. Das Gemisch wurde auf 15°C abgekühlt. Anschließend wurde unter kräftigem Rühren gekühlte, halbkonzentrierte Salpetersäure langsam zugegeben, wobei darauf geachtet wurde, daß der pH-Wert der Lösung nicht unter pH 6 absank. Es kam zu einer sofortigen Ausfällung des hellgelben Diammindinitropalladium(II). Die Säurezugabe wurde bei Erreichen eines pH-Wertes von pH 6–6,5 beendet. Unter anhaltender Kühlung wurde das Gemisch weitere 30 min gerührt. Anschließend wurde das ausgefällte Diammindinitropalladium(II) abfiltriert und mit Wasser (15°C) portionsweise ausgewaschen, bis im abfließenden Waschwasser qualitativ kein Chlorid mehr nachweisbar war. Um eine Explosionsgefährdung, die von wasserfreiem $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ ausgehen kann, zu vermeiden, wurde das Fällprodukt lediglich trockengesaugt. Es wurden 33,2 kg Salz mit einem Pd-Gehalt von 35,0 Masseanteilen in % ausgebracht, das entspricht einer Ausbeute bezogen auf die Einsatzmenge an Palladium von 96%. Zur Kontrolle wurde eine Probe bei 80°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und deren Pd- sowie Cl^- -Gehalt bestimmt. Gefunden wurden 45,0 Masseanteil in % Pd (theor. 45,7%) sowie 0,15% Cl^- . Von besonderem Vorteil ist die hohe Produktivität des Verfahrens. Innerhalb von 30 bis 60 min ist eine Charge, die beispielsweise eine technische Größenordnung umfaßt, ausreagiert und kann der Filterstufe zugeführt werden.