DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 144 279

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int. Cl.[3]
(11)	144 279	(44)	08.10.80	3(51) C 22 B 11/04
(21)	WP C 22 B / 213 515	(22)	11.06.79	

(71) siehe (72)

(72) Knothe, Max, Dr.rer.nat., DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Bergbau- und Hüttenkombinat ,,Albert Funk'', Leitbüro für Neuererwesen und Schutzrechte, 9200 Freiberg, Straße des Friedens 8

(54) Verfahren zur Trennung von Platin, Iridium und Rhodium

(57) Das Verfahren betrifft die Trennung der Platinmetalle Platin, Iridium und Rhodium aus insbesondere platinmetallreichen Lösungen durch Flüssig-Flüssig-Extraktion mit dem Ziel, mit niedrigem Aufwand eine schnelle und vollständige Trennung der Platinmetalle zu erreichen. Es wurde gefunden, daß Pt, Ir und Rh mit einem sehr hohen Trenneffekt mittels Tributylphosphat (TBP) als Extraktionsmittel aus salzsaurer Lösung getrennt werden können, indem man die Platinmetalle in die Wertigkeitsstufen Pt(IV), Ir(III), Rh(III) ihrer Chlorokomplexe überführt und die Lösung mit einem Gemisch aus TBP und einem organischen Verdünner, der eine hohe Dielektrizitätskonstante aufweist, kontaktiert, nach Abtrennung der mit Pt beladenen organischen Phase Ir(III) zu Ir(IV) aufoxydiert und mit einer weiteren Menge organischer Phase Ir aufnimmt und von Rh trennt. Die Gewinnung der Platinmetalle aus den getrennten Phasen erfolgt in bekannter Weise. Als Verdünner mit hoher Dielektrizitätskonstante sind vorzugsweise β-β'-Dichlordiäthyläther; 1,2-Dichloräthan oder Nitrobenzol in Mengen von 10 bis 25 Vol.-% in der organischen Phase geeignet.

Verfahren zur Trennung von Platin, Iridium und Rhodium

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung von Platin, Iridium und Rhodium durch Flüssig-Flüssig-Extraktion. Das Verfahren dient zur Gewinnung und Reinigung der Platinmetalle.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Platin, Iridium und Rhodium durch Flüssig-Flüssig-Extraktion zu trennen. Zu diesem Zweck wird in der sauren wäßrigen Lösung Iridium in die 3-wertige Form gebracht und Platin(IV) an eine stickstoffhaltige organische Verbindung aus der Gruppe der sekundären oder tertiären Amine oder der quaternären Ammoniumverbindungen, die in einer organischen Phase gelöst ist, gebunden, damit in die organische Phase übergeführt und von der wäßrigen Phase getrennt. Das mit dem Rhodium in der wäßrigen Phase verbleibende Iridium(III) wird zu Iridium(IV) aufoxydiert, worauf die Lösung mit einer weiteren Menge an organischer Phase behandelt wird, um Iridium(IV) in die organische Phase zu überführen und damit vom Rhodium zu trennen (DE-OS 2.457.672).

Nach einer Modifizierung des Verfahrens ist es auch möglich, aus der sauren wäßrigen Lösung, die das gesamte Iridium in 4wertiger Form enthält, Platin und Iridium in die aminhaltige organische Phase zu überführen und nach deren Trennung von der wäßrigen Phase Iridium mit der wäßrigen Phase eines Reduktionsmittels aus der organischen Phase zu reextrahieren und damit vom Platin zu trennen (DE-OS 2.459.098).

Organische Phasen mit Aminen haben den Nachteil, daß sie nur eine geringe Kapazität für die Beladung besitzen, da die Amingehalte nur etwa 5 Vol.-% betragen und höhere Gehalte bereits zu Störungen der Extraktion führen. Dadurch werden zur Erzielung eines hohen Trenneffektes eine große Anzahl von Trennstufen benötigt, die zu einer großen Menge beladener organischer Phase führen, insbesondere dann, wenn der Prozeß im technischen Maßstab durchgeführt wird.

Es ist auch bekannt, als organische Phase ein Gemisch aus Tributylphosphat (TBP) und n-Heptan zur Trennung der Gruppe der Platinmetalle einzusetzen. Allerdings ist die Extraktionskraft dieses Solvens für Platinmetalle relativ gering, so daß zur vollständigen Trennung ein vielstufiger Prozeß durchgeführt werden muß. So wurde beispielsweise die Trennung nach einer zehn- bis fünfzehnstufigen Craig-Verteilung durchgeführt (Berg, E.; Senn, W. - Analyt. Chim. Acta 19 (1958) S. 12 - 17).

Die Realisierung einer derart hohen Anzahl von Trennstufen stellt für die Verfahrensdurchführung in technischem Maßstab sehr hohe Ansprüche an die Extraktionsapparatur und ist mit erheblichen Aufwendungen verbunden.

Ziel der Erfindung

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren soll eine schnelle, vollständige und mit möglichst niedrigem Aufwand verbundene Trennung von Platin, Iridium und Rhodium erreicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Ursache der Mängel des Standes der Technik besteht im wesentlichen darin, daß die für die Flüssig-Flüssig-Extraktion verwendeten Extraktionsmittel entweder eine geringe Extraktionskraft besitzen oder daß die organische Phase durch einen hohen Anteil an Verdünner nur eine geringe Aufnahmefähigkeit aufweist.

Es wurde gefunden, daß Platin, Iridium und Rhodium mit wesentlich höherem Trenneffekt durch Flüssig-Flüssig-Extraktion aus salzsaurer Lösung getrennt werden können, indem man die Platinmetalle in die Wertigkeitsstufen Pt(IV), Ir(III) und Rh(III) ihrer Chlorokomplexe überführt und die Lösung mit einem Gemisch aus Tributylphosphat und einem organischen Verdünner, welcher eine hohe Dielektrizitätskonstante aufweist, kontaktiert, nach Abtrennung der mit Platin beladenen organischen Phase Ir(III) zu Ir(IV) aufoxydiert und mit einer weiteren Menge an organischer Phase Iridium aufnimmt und von Rhodium trennt.

Die Gewinnung der Platinmetalle aus den erhaltenen getrennten Phasen erfolgt dann in bekannter Weise.

Als Verdünner mit großer Dielektrizitätskonstante sind vorzugsweise $\beta-\beta'$-Dichlordiäthyläther (DK 21,2); 1,2-Dichloräthan (DK 10,8) oder Nitrobenzol (DK 34,8) geeignet, wobei der Anteil an Tributylphosphat in der organischen Phase 75 bis 90 Vol.-% beträgt. Die Verdünner besitzen selbst keinerlei Extraktionsvermögen. Das Verfahren ist insbesondere für platinmetallreiche Lösungen geeignet, so daß der Gehalt des Platinmetalls mit der höchsten Konzentration 50 bis 100 g/l bei einer Azidität von 3 bis 5 m salzsauer betragen kann.

Es wurde gefunden, daß die Extraktionskraft von Tributylphosphat erfindungsgemäß auf ein Vielfaches gesteigert werden kann bei einer hohen Selektivität für den Pt(IV)-Chlorokomplex in Gegenwart der Ir(III)- und Rh(III)-Chlorokomplexe und für Ir(IV) in Gegenwart von Rh(III).

Ausführungsbeispiel

Vorgegeben sind wäßrige Lösungen, die Pt(IV), Rh(III) und/oder Ir(III) in einer Konzentration von jeweils bis 100 g/l enthalten und deren Azidität 3 bis 5 m salzsaurer beträgt. Diese Lösungen werden in einem ersten Trennschritt mit einem Gemisch von Tributylphosphat und β-β'-Dichlordiäthyläther oder Tributylphosphat und 1,2-Dichloräthan oder Tributylphosphat und Nitrobenzol, wobei der Tributylphosphatgehalt 75 bis 90 Vol.-% beträgt, bei Raumtemperatur in einer Extraktionsapparatur kontaktiert. Rhodium und Iridium verbleiben in der wäßrigen Lösung, während Platin vollständig in die organische Phase überführt wird. Wird eine Abtrennung des Platins von Rhodium und Iridium mit dem Faktor 10^4 gefordert, so genügt hierzu eine vierstufige Extraktion, wobei in der ersten Stufe das Volumen der organischen Phase dem Volumen der wäßrigen Phase gleich sein soll, in den folgenden drei Stufen jeweils die halbe Menge organische Phase bezogen auf das Volumen der wäßrigen Phase ausreichend ist. In einem zweiten Trennschritt werden Iridium und Rhodium getrennt. Zu diesem Zweck wird in der aus der ersten Stufe verbliebenen wäßrigen Lösung Ir(III) zu Ir(IV) mittels Chlor aufoxydiert. Die so vorbereitete Lösung wird analog der ersten Stufe mit frischem, erfindungsgemäßem Gemisch aus Tributylphosphat und Verdünner behandelt, wodurch vollständig und selektiv Iridium von der organischen Phase aufgenommen wird.

Aus den erhaltenen organischen Phasen sind die extrahierten Platinmetalle durch im Prinzip bekannte Methoden, wie Behandeln mit schwach alkalischen Lösungen, reextrahierbar und können in reiner Form gewonnen werden.

Aus den Tabellen ist der erfindungsgemäß erzielte wesentlich höhere Trenneffekt durch die überraschend starke Erhöhung der Verteilungskoeffizienten für Pt(IV) und Ir(IV) ersichtlich:

Element	Verteilungskoeffizient Vk	
	TBP/n-Heptan	TBP/Dichloräthan
Rh(III)	0,0038	0,0041
Ir(III)	0,0027	0,004
Ir(IV)	13	71
Pt(IV)	12	135

Trennaufgabe	Trenneffekt β	
	TBP/n-Heptan	TBP/1,2-Dichloräthan
Rh(III)/Pt(IV)	$3{,}2 \cdot 10^3$	$3{,}3 \cdot 10^4$
Rh(III)/Ir(IV)	$3{,}4 \cdot 10^3$	$1{,}7 \cdot 10^4$
Ir(III)/Pt(IV)	$4{,}4 \cdot 10^3$	$3{,}3 \cdot 10^4$

z.B. $\beta = \frac{V_{kPt(IV)}}{V_{kRh(III)}}$

Die Tabelle zeigt, daß bei erfindungsgemäßer Arbeitsweise die Extraktionskraft von Tributylphosphat für Ir(IV) und Pt(IV) auf ein Vielfaches gesteigert wird.
Das Maximum der Verteilungskoeffizienten liegt bei Gemischen Tributylphosphat/Verdünner mit hohen Tributylanteilen von 75 bis 90 Vol.-%, so daß vorteilhafterweise die Aufnahmefähigkeit der organischen Phase auch bei Zusatz des Verdünners nahezu erhalten bleibt.
Durch die Überlagerung der beiden Effekte - hohe Extraktionskraft und hohe Aufnahmefähigkeit - wird im Vergleich zu unverdünntem Tributylphosphat und zu einem Tributyl-

phosphat/n-Heptan-Gemisch sowohl eine wesentliche Senkung der Anzahl benötigter Trennstufen als auch des Volumens an beladener organischer Phase erzielt. Das Verfahren der Trennung der Platinmetalle wird damit entscheidend vereinfacht.

Von besonderem Vorteil ist, daß sich dieses Trennverfahren insbesondere für edelmetallreiche Lösungen eignet. Es kann mit kleinen Volumina gearbeitet werden, und es sind nur relativ kleine Extraktionsapparaturen erforderlich.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Trennung von Platin, Iridium und Rhodium durch Flüssig-Flüssig-Extraktion ihrer Chlorokomplexe aus salzsaurer Lösung mittels Tributylphosphat als Extraktionsmittel aus insbesondere platinmetallreichen Lösungen dadurch gekennzeichnet, daß man die Platinmetalle in wäßriger Phase in die Stufen Pt(IV), Ir(III), Rh(III) überführt, die wäßrige Phase mit einem Gemisch aus Tributylphosphat und einem organischen Verdünner, der eine große Dielektrizitätskonstante besitzt, kontaktiert und damit Platin in die organische Phase aufnimmt, in der verbleibenden wäßrigen Phase Ir(III) zu Ir(IV) aufoxydiert und diese erneut mit einem Gemisch aus Tributylphosphat und einem organischen Verdünner, der eine große Dielektrizitätskonstante aufweist, zur Aufnahme von Iridium kontaktiert.

2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als organischer Verdünner $\beta - \beta'$-Dichlordiäthyläther; 1,2-Dichloräthan oder Nitrobenzol verwendet werden.

3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus Tributylphosphat und organischem Verdünner einen Anteil von 75 bis 90 Vol.-% Tributylphosphat besitzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der vorlaufenden wäßrigen Phase die Konzentration des Platinmetalls mit der höchsten Konzentration 50 bis 100 g/l beträgt.