DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **228 975 A3**

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

4(51) **C 22 B 11/04**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 22 B / 250 564 4	(22)	04.05.83	(45)	23.10.85

(71) VEB Mansfeld-Kombinat Wilhelm Pieck, 4250 Lutherstadt Eisleben, Markt 57, DD
(72) Herrmann, Sigrid, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Abtrennung von Palladium und/oder Silber aus Gold

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur chemischen Raffination von Gold aus wäßrigen Lösungen mit Palladium und Silber als Verunreinigungen. Ziel und Aufgabe der Erfindung bestehen also darin, Verunreinigungen von Palladium und Silber aus Goldlösungen bei geringem Zeit- und Arbeitsaufwand und Vermeidung von Verlusten effektiv bis an die Nachweisgrenze abzureichern. Erfindungsgemäß erfolgt dies dadurch, daß der durch Palladium und/oder Silber verunreinigten salzsauren Goldlösung eine dem Palladium äquivalente Menge Silber in Form von Silbernitrat bzw. dem Silber eine äquivalente Menge an Palladium in Form von Palladiumchlorid und nachfolgend ein Überschuß an Dimethylglyoxim zugesetzt wird.

ISSN 0433-6461

8 Seiten

Titel der Erfindung

Verfahren zur chemischen Raffination von Gold

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur chemischen Raffination von Gold aus wäßrigen Lösungen, welches als Hauptverunreinigung Palladium und/oder Silber enthält.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der Elektronikindustrie ist man infolge des hohen Goldpreises dazu übergegangen, anstelle von Gold verstärkt Legierungen des Goldes mit dem dem Gold in seinen Eigenschaften ähnelnden, im Preis wesentlich niedrigerer liegenden Palladium und Silber einzusetzen. Da solche Rückläufe zur Darstellung von Reinstgold verwendet werden, treten infolge der chemischen Ähnlichkeit von Gold, Palladium und Silber Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung dieser stark palladium- und silberhaltigen Rückläufe auf.
Nach dem Stand der Technik (Gmelin - Palladium) läßt sich Palladium mit bekannten Fällungsmitteln wie Dimethylglyoxim, α-Nitroso-β-Naphthol und Oxime bis zur Löslichkeitsgrenze des jeweiligen Palladiumnie-

derschlages abreichern. Die dabei im Gold verbleibenden Restgehalte an Palladium liegen über den im TGL-Gold angegebenen Grenzen, das heißt, Restverunreinigungen in der Größenordnung von ca. 0,04 % können nicht mehr abgetrennt werden. Silber kann als AgCl ausgefällt werden. Ein Teil des AgCl geht in der sauren Lösung als $H[AgCl_2]$ in Lösung oder kann, da es kolloid anfällt, erst nach mehrtägigem Stehen abgetrennt werden.
Infolge der dicht zusammenliegenden Normalpotentiale dieser Metalle treten bei der Trennung auf elektrolytischem Wege oder durch Reduktionsmittel Schwierigkeiten auf (Gmelin, System Nr. 62, Weinheim 1954, S. 511 ff., S. 657 - 659, Gmelin, System Nr. 65, Weinheim 1942, S. 87, S. 275, S. 278 - 281, G. Jander und H. Wendt, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, Hirzel-Verlag Leipzig 1960, S. 264, S. 267, S. 270 - 271). Sie bestehen darin, daß auf elektrolytischem Wege nicht die gewünschte Trennung erreicht wird und bei der Anwendung von Reduktionsmitteln die Metalle gemeinsam ausfallen. Gemäß dem bekannten Stand der Technik soll sich besonders die Abtrennung von Spuren von Palladium und Silber aus konzentrierten Lösungen schwierig gestalten. So ist die Abtrennung beider bis zur spektralanalytisch nachweisbaren Grenze nach Brauer 'Präparative anorganische Chemie', Stuttgart 1978, S. 1010 - 1011, erst nach mehreren Umfällungsstufen mit schwefliger Säure und Oxalsäure möglich. Die Abtrennung des Silbers erfolgt nach Gmelin, System Nr. 62, S. 346, durch 14-tägiges Stehen der verdünnten salzsauren Lösung und Filtration des sich in dieser Zeit gebildeten Silberchlorids. Diese Verfahren besitzen außerdem den Nachteil, daß sie nur in kleinen Mengen im Labormaßstab durchgeführt werden können, da die im halbtechnischen und technischen Maßstab entstehenden Verluste sowie die hohe Umlaufmittelbindung nicht tragbar sind.
Im DD-WP 160 397 wurde fernerhin ein Verfahren zur

0206348

Darstellung von Reinstgold vorgeschlagen, mittels welchem sich zwar die Unedelmetalle auch bei Anwesenheit größerer Mengen sowie Edelmetalle, deren Gehalte im TGL-Bereich liegen, gut abtrennen lassen. Liegt jedoch der Palladium- und Silbergehalt des Ausgangsgoldes über der gemäß TGL angegebenen Norm, dann treten beim Ionenaustauschprozeß nicht die gewünschten und erforderlichen Endreinheiten auf. Zur Lösung dieses Problems wäre es erforderlich, die Säulen wesentlich zu verlängern oder mehrere Umfällungsstufen durchzuführen, was eine Erhöhung der Umlaufmittel bzw. neben höheren Umlaufmitteln auch höhere Metallverluste bedingt.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht deshalb darin, ein Verfahren zu entwickeln, mittels welchem die im Ausgangsgold für die Reinstgolddarstellung auftretenden Verunreinigungen an Palladium und Silber mit geringen Mengen an Hilfsmaterial sowie geringem Zeit- und Arbeitsaufwand effektiv abgetrennt werden können und eine Zusatzbelastung durch Umlaufmittelerhöhung und durch Metallverluste vermieden wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die zu lösende technische Aufgabe der Erfindung besteht darin, aus einem zur Reinstgoldherstellung dienenden und äquivalente Mengen Palladium und Silber enthaltenden Goldausgangsmaterial beide Edelmetalle in einer Stufe bis unter die spektralanalytisch erfaßbare Grenze abzureichern.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß dem Palladium-und/oder Silberverunreinigungen enthaltenden Goldausgangsmaterial Silber bzw. Palladium in

Form von Silbernitrat bzw. Palladiumchlorid zugesetzt und nachfolgend das Palladium bzw. Silber mittels Dimethylglyoxim abgetrennt werden. Der Zusatz erfolgt, bis äquivalente Mengen an Palladium und Silber vorhanden sind.

Zur Durchführung des Verfahrens wird das verunreinigte Goldausgangsmaterial bekannterweise in Königswasser oder Salzsäure und Chlor gelöst. Nach der Entfernung des Säure- und Chlorüberschusses durch Abdampfen wird die Lösung auf eine 7 bis 12%ige Lösung verdünnt und eine beispielsweise dem enthaltenen Palladium äquivalente Menge an Silber in Form von Silbernitrat zugesetzt. Die Bestimmung der Gehalte erfolgt durch spektralanalytische Ausgangsanalyse. Der anfangs entstehende Niederschlag von Silberchlorid löst sich in der schwach salzsauren Lösung als Chlorokomplex ($H[AgCl_2]$).

Der salzsauren Goldlösung wird im Überschuß Dimethylglyoxim zugesetzt, gut durchmischt, und nach dem Absetzen des Palladium-Silber-Niederschlages wird die klare Lösung abgesaugt und dem weiteren Raffinationsprozeß zugeführt. Reste von kolloidem Silber und Silberoxid werden vom im Überschuß vorhandenen Dimethylglyoxim aufgenommen. Soweit die Goldlösung nur Silber-Palladium-Verunreinigungen enthält, wird das Gold nach Abtrennung dieser Verunreinigungen sofort ausgefällt, während beim Vorliegen weiterer Verunreinigungen die Raffination über den Ionenaustauscher erfolgt. Der Fällungsprozeß kann beim Ionenaustauschprozeß im Vorratsbehälter für die verdünnte Goldlösung vorgenommen werden. Der Silber-Palladium-Dimethylglyoximniederschlag, der geringe Mengen an Gold enthält, wird gesondert aufgearbeitet. Das Verfahren läßt sich auch gleichfalls zur Abtrennung von Silberverunreinigungen im Gold anwenden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an einigen Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Eingesetzt wird eine Goldlösung mit einem Gehalt von 70 g/l Gold in Form der Tetrachlorgoldsäure mit Verunreinigungen von 0,0105 g Palladium in Form von Palladiumchlorid und 0,0105 g Silber in Form von Silbernitrat. Die Lösung wird gut durchmischt und 50 ml der Lösung mit 0,1 g Dimethylglyoxim versetzt. Nach dem Absetzen des Dimethylglyoximniederschlages wird filtriert und das in der Lösung enthaltene Gold mit schwefliger Säure gefällt. Der Gehalt an Silber liegt bei $\leqq$ 1 ppm, der Gehalt an Palladium bei $\leqq$ 5 ppm.

Beispiel 2

Verwendet wird eine Goldlösung mit einem Gehalt von 90 g/l Gold in Form von Tetrachlorgoldsäure und mit Verunreinigungen in Höhe von 0,0135 g Palladium in Form von Palladiumchlorid und 0,0135 g Silber in Form von Silbernitrat. 50 ml der Lösung werden mit 0,10 g Dimethylglyoxim versetzt. Nach einer Stunde wird der Niederschlag filtriert und aus dem Filtrat Gold mit schwefliger Säure gefällt. Der Silbergehalt liegt bei $\leqq$ 3 ppm und der Palladiumgehalt bei $\leqq$ 10 ppm.

Beispiel 3

Einer Goldlösung mit einem Gehalt von 70 g/l Gold in Form der Tetrachlorgoldsäure werden Verunreinigungen in Höhe von 0,0105 g Silber in Form von Silbernitrat und 0,0105 g Palladium in Form von Palladiumchlorid zugesetzt. Die Lösung wird mit 0,05 g Dimethylglyoxim versetzt, nach einer Stunde filtriert und das Gold aus der klaren Lösung mit schwefliger Säure gefällt. Der

Silbergehalt des Goldes liegt bei $\leq$ 3 ppm, der Palladiumgehalt bei 10 ppm.

Beispiel 4

500 g Gold mit einer Verunreinigung von 200 ppm Palladium werden in Königswasser gelöst. Die überschüssige Salpetersäure wurde mit Salzsäure zerstört. Der Goldlösung werden 0,05 g Silber in Form von Silbernitrat zugesetzt und anschließend gut durchmischt.
Die Goldlösung wurde auf einen Gehalt von 80 g/l verdünnt und 18 g festes Dimethylglyoxim zugesetzt. Nach einer Stunde kann der abgesetzte Dimethylglyoximniederschlag abfiltriert werden, und die klare Goldlösung wird über ein mit 0,3-n-Salzsäure beladenes Kationenaustauscherharz gegeben. Nach dem Durchgang durch das Kationenaustauscherharz wird das Gold mit schwefliger Säure ausgefällt. Die spektralanalytische Untersuchung ergab folgende Gehalte an Silber und Palladium:
Silber $\leq$ 1 ppm, Palladium $\leq$ 1 ppm.

Das Verfahren ist im Vergleich zum bekannten Stand der Technik durch verschiedene Vorteile gekennzeichnet. Der wesentlichste Vorteil besteht darin, daß Palladium aus aufzuarbeitendem Goldausgangsmaterial bis zur Nachweisgrenze abgereichert werden kann, und zwar bei geringen Anlagekosten und technologischem Aufwand. Es werden Umfällungsstufen eingespart bei gleichzeitiger Verringerung der Umlaufmittelbelastung und Vermeidung von Edelmetallverlusten. Ein weiterer entscheidender Vorteil besteht darin, daß, soweit noch andere Verunreinigungen vorliegen, dieses Verfahren in andere bekannte Verfahren einbezogen werden kann.

Patentanspruch

1. Verfahren zur Abtrennung von Palladium und/oder Silber aus Gold durch Lösen der Metalle in Königswasser oder Salzsäure und Chlor, Entfernen des Säure- und Chlorüberschusses, Herstellen einer 7 bis 12%igen Lösung und Ausfällen des Palladiums und Silbers als schwerlöslichen Niederschlag, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Bestimmen des Gehalts an Palladium und/oder Silber der Lösung so viel Palladium in Form von Palladiumchlorid oder so viel Silber in Form von Silbernitrat zugesetzt wird, daß äquivalente Mengen an Palladium und Silber in der Lösung vorhanden sind, und dann mit einem Überschuß von Dimethylglyoxim Silber-Palladium-Dimethylglyoxim ausgefällt und anschliessend abgetrennt wird.