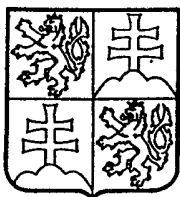


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 455

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. 4
C 01 G 55/00

(21) PV 6824-88,0
(22) Přihlášeno 17 10 88

(40) Zveřejněno 12 09 89
(45) Vydáno 16 01 91

(75) Autor vynálezu

KISS FRANTIŠEK ing.,
NOVOTNÝ JIŘÍ ing.,
BOHUMINSKÝ LADISLAV,
ZÁVODNÁ IVANKA RNDr.,
BOHUMINSKÁ MONIKA ing.,
HÁJEK EDUARD RNDr.,
KUDLÁČEK ALEŠ ing.,
KAŠPÁREK JAN,
ŠUJAN JIŘÍ, BRNO

(54) Způsob přípravy kyseliny hexachloroplatičité

(57) Řešení se týká způsobu přípravy kyseliny hexachloroplatičité rozpouštěním platiny v kyselině chlorovodíkové za přítomnosti peroxidu vodíku při zvýšené teplotě a za působení mechanickoakustické energie a kavitačních jevů v ultrazvukovém poli. Ve srovnání s dosud používanými metodami je příprava mnohem rychlejší, technicky schůdnější, bezpečnější a je bez negativního vlivu na životní prostředí.

Vynález se týká způsobu přípravy kyseliny hexachloroplatičité vhodné pro syntézu dalších koordinačních sloučenin platiny, např. platinových cytostatik, používaných v humánní medicíně.

Nejznámějším způsobem přípravy kyseliny hexachloroplatičité je rozpouštění platiny v lučavce královské podle rovnice:



avšak vlastní příprava se provádí za velkého nadbytku kyseliny chlorovodíkové i dusičné, použité jako oxidačního činidla.

Výhodou postupu je možnost poměrně rychlého rozpouštění platiny vyskytující se v jakémkoliv fyzikální formě, nevýhodou je nutnost nejméně třináásobného odkouření roztoku kyseliny hexachloroplatičité v koncentrované kyselině chlorovodíkové při teplotě do 140 °C za účelem odstranění oxidů dusíku. Tato operace bývá navíc doprovázena částečnou redukcí produktu až na platinovou čern v důsledku místního přehřátí při nedostatečném míchání většího množství viskózního roztoku. Z hlediska bezpečnosti práce, ochrany zařízení a výrobních prostor před korozními účinky unikajících plynů se jen velmi obtížně nalézají přijatelná technická řešení a tento postup nachází uplatnění v praxi spíše na úrovni experimentální.

Z výrobního hlediska je mnohem schůdnější postup využívající jako oxidačního činidla plynný chlor, jímž je sycena reakční směs, obsahující suspenzi platiny v koncentrované kyselině chlorovodíkové. Rychlost rozpouštění platiny velmi závisí na velikosti povrchu rozpouštěných částic (porozitě, granulometrii), na intenzitě míchání reakční směsi a teplotě, které však snižují koncentraci rozpouštěného chloru. Ve výrobním měřítku trvá zpracování jedné šarže řádově desítky hodin. Spotřeba chloru je velmi vysoká, dlouhodobá manipulace s ním naráží na technické problémy, úplné zachycení a deaktivace vyžaduje použití vysoceúčinného skrubru s roztokem NaOH.

V literatuře je dále popsána metoda rozpouštění platiny v kyselině chlorovodíkové za mírného zahřívání a dlouhodobého zavádění roztoku peroxidu vodíku (Chem. Zeitung 40, 449, 1916; J. Am. Soc. 43, 2576, 1921), která je však použitelná pro rozpouštění jemně disperzní platiny v nežíhané formě (platinová čern), zatímco při rozpouštění žíhané formy (platinová houba) nebo kovové platiny k jejímu rozpouštění prakticky nedochází.

Výsledkem našeho studia účinků ultrazvuku na různé heterogenní systémy obsahující platinu je však mimo jiné i zjištění mnohonásobného zrychlení tvorby kyseliny hexachloroplatičité rozpouštěním platiny ve směsi kyseliny chlorovodíkové a peroxidu vodíku.

Postup podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že se 1 hmot. díl platiny míchá při teplotě 20 až 100 °C a za působení zvukových vln o frekvenci 10 až 100 kHz rozpouští ve směsi obsahující 1 až 10 hmot. dílů chlorovodíku, 0 až 1 hmot. dílů peroxidu vodíku a 2,5 až 10 hmot. dílů vody, získaný roztok se čistí a podle potřeby zpracuje na krystalický produkt. Při tomto způsobu syntézy lze s výhodou použít platinu ve formě jemných částic a/nebo aglomerátů, jako jsou čern, houba nebo kovová platina. Při syntéze se postupuje s výhodou tak, že se peroxid vodíku ve formě vodného roztoku dávkuje do reakční směsi po částech anebo kontinuálně rychlostí udržující teplotu směsi v rozmezí 40 až 90 °C. S výhodou se dále postupuje tak, že se ke konci reakce k 1 hmot. dílu reakční směsi přidá 0,01 až 0,1 hmot. dílů koncentrovaného roztoku kyseliny chlorovodíkové a roztok produktu se izoluje ultrafiltrací.

Dále v závislosti na kvalitě výchozí platiny a účelu použití kyseliny hexachloroplatičité se její vodný roztok čistí přídavkem 0,005 až 0,1 hmot. dílu sorbentu, např. aktivního uhlí a/nebo iontoměniče a ultrafiltrací. V případě potřeby se vodný roztok kyseliny hexachloroplatičité s výhodou zahustí odpařením vody a produkt se získá ve formě krystalického hexahydrátu kyseliny hexachloroplatičité.

Výhodou postupu podle tohoto vynálezu je značná a přitom snadno regulovatelná rychlost rozpouštění platiny a to teplotou, ultrazvukovým polem a rychlostí přidávání peroxidu vodíku, dále možnost použití různých fyzikálních forem platiny včetně regenerátu a vý-

razné snížení spotřeby oxidačního činidla, z čehož vyplývá malý reakční objem a zejména malé množství odpadních látek.

Schůdnost, technická realizovatelnost, bezpečnost a další výhody nového způsobu přípravy kyseliny hexachloroplatičité jsou níže dokumentovány příklady, které jej však nikterak neomezuji.

Příklad 1

K suspenzi 100 g koloidní platiny a 100 g vody se přidá 380 g 35% kyseliny chlorovodíkové a za míchání v ultrazvukovém poli o frekvenci 100 kHz se postupně přidává během asi 15 minut 150 g 30% vodného roztoku peroxidu vodíku, přičemž reakční teplota se pohybuje v rozmezí 60 až 80 °C. Reakční směs se zfiltruje a vakuově zahustí na tmavě červenou kašovitou hmotu, která po vychladnutí ztuhne. Získá se 265,16 g hexahydrátu kyseliny hexachloroplatičité s obsahem 37,63 % Pt (teorie 37,67 %) a 20,82 % H₂O (teorie 20,85 %).

Příklad 2

50 g rozetřené termočláňkové platinové houby o velikosti částic aglomerátů max. 2 mm a 160 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové se rozsuspenduje za míchání a působení ultrazvukových vln o frekvenci 20 kHz. Po 10 minutách se do směsi začne přidávat 30% vodný roztok peroxidu vodíku rychlostí 5-10 ml/min v celkovém množství 90 ml. Suspenze mírně pění a zahřívá se na teplotu kolem 65 °C. Reakce se ukončí přidávkou 10 ml konc. HCl a krátkým vymícháním směsí.

Prakticky čirá reakční tekutina se čistí ultrafiltrací, přičemž zachycené velmi malé množství nerozpuštěné platiny se použije v zásadě další šarže.

Čirý roztok kyseliny hexachloroplatičité se zahustí obdobně jako v příkladu 1 a získá se 132,58 g hexahydrátu.

Příklad 3

1 kg platinové houby se rozetře v třecí misce na částice menší než 2 mm a v sulfo-nační baňce rozsuspenduje v 3,8 l koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Směs se za míchání zahřeje v ultrazvukové lázni o teplotě 50 °C a při frekvenci pole 20 kHz se k ní přikapává rychlostí 10 ml/min celkem 1,8 l 28% vodného roztoku peroxidu vodíku. Reakční směs mírně pění, zahřívá se samovolně reakčním teplem až na 80 °C, postupně červená a houstne. Nadbytek H₂O₂ se odstraní přidávkou 200 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové za stálého míchání a chladnutí reakční směsi pod 50 °C.

Čirý roztok kyseliny hexachloroplatičité se izoluje ultrafiltrací v množství 5850 ml, obsahující 169 mg Pt/ml, tj. výtěžek na nasazenou platinu představuje 98,9 %.

Na filtru zachycené a vodou promyté částice nerozpuštěné platiny v množství asi 10 g se zpracují v další šarži.

Příklad 4

500 g rozetřené regenerované platiny, znečištěné stopami těžkých kovů, hliníkem, hořčíkem a uhlíkem se zpracuje přidávkou 1,9 l koncentrované kyseliny chlorovodíkové a 0,9 l roztoku peroxidu vodíku postupem podle příkladu 3 s tím, že se k reakční směsi před ultrafiltrací přidá 50 g aktivního uhlí, po 10 minutách míchání 25 g katexu, po dalších 3 minutách se směs ultrafiltruje a koláč promyje 150 ml vody. Získá se čirý, tmavě červený roztok, obsahující 164 mg Pt/ml, tj. výtěžek kyseliny hexachloroplatičité na nasazenou znečištěnou regenerovanou platinu představuje 95,12 %. K takto získanému roztoku se za míchání během 5 minut přidá 3650 g 10% vodného roztoku chloridu draselného, reakční směs se přes noc v ledničce ochladí na 2 °C. filtrací se izoluje oranžový žlutý hexachloroplatičitan draselný, který se promyje vodou a suší do konstantní hmotnosti. Získá se 1086 g K₂PtCl₆, tj. 96,5 % na použitou kyselinu hexachloroplatičitou. Obsah těžkých kovů v produktu je nižší než 1.10⁻³ %, obsah hliníku a hořčíku je méně než 1.10⁻⁴ %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy kyseliny hexachloroplatičité rozpouštěním platiny ve vodném roztoku chlorovodíku a peroxidu vodíku, vyznačující se tím, že se 1 hmot. díl platiny míchá při teplotě 20 až 100 °C a za působení zvukových vln o frekvenci 10 až 100 kHz ve směsi obsahující 1 až 10 hmot. dílů chlorovodíku, 0,01 až 1 hmot. dílů peroxidu vodíku a 2,5 až 10 hmot. dílů vody, načež se získaný roztok čistí a případně zpracuje na krystalický produkt.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použije platina ve formě jemných částic a/nebo aglomerátů, jako např. čern, houba nebo kovová platina.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se peroxid vodíku ve formě vodného roztoku dávkuje do reakční směsi po částech anebo kontinuálně rychlostí udržující teplotu směsi v rozmezí 40 až 90 °C.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se ke konci reakce k 1 hmot. dílu reakční směsi přidá 0,01 až 0,1 hmot. dílů koncentrovaného roztoku kyseliny chlorovodíkové a roztok produktu se izoluje ultrafiltrací.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se vodný roztok kyseliny hexachloroplatičité čistí přidávkou 0,005 až 0,1 hmot. dílu sorbentu, např. aktivního uhlí a/nebo iontoměniče, a ultrafiltrací.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že se vodný roztok kyseliny hexachloroplatičité zahustí odpařením vody a chlorovodíku a produkt se získá ve formě krystalického hexahydrátu kyseliny hexachloroplatičité.