



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 243 049 A1

4(51) C 22 B 11/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 22 B / 283 237 7	(22)	26.11.85	(44)	18.02.87
(71)	VEB Berliner Metallhütten und Halbzeugwerke, 1190 Berlin, Schnellerstraße 131–134, DD				
(72)	Bolick, Johannes, Dipl.-Ing.; Schräpler, Lutz, Dipl.-Ing.; Röhnisch, Manfred, Dipl.-Ing.; Schwarz, Michael, Dipl.-Ing.; Herrmann, Sigrid, Dr. Dipl.-Chem.; Zaborowski, Burkhard, Dipl.-Ing. oec., DD				
(54)	Verfahren zur metallischen Abscheidung und Grobtrennung der Platinmetalle aus ihren salzsauren Lösungen				

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur metallischen Abscheidung und Grobtrennung der Platinmetalle aus ihren salzsauren Lösungen. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist ein technisch-ökonomisch unaufwendiges Verfahren zur metallischen Abscheidung und Grobtrennung der Platinmetalle aus ihren salzsauren Lösungen bei bestehenden geringen Standardpotentialunterschieden. Gelöst wird dies dadurch, daß die Fällung der Metalle mittels Hydrazin- oder Hydroxylaminsalzen in saurer Lösung und bei gleichzeitiger Einwirkung von Infrarotstrahlen mit bevorzugtem Wellenlängenbereich von 0,8 bis 3 µm bei Einhaltung eines pH-Wertes ≥ 2 für die Gesamtfällung und ≤ 2 für die Trennung erfolgt.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentanspruch:

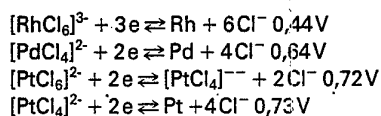
1. Verfahren zur metallischen Abscheidung und Grobtrennung der Platinmetalle aus ihren salzsauren Lösungen, in dem die zu raffinierenden Platin-Rhodium- bzw. Platin-Rhodium-Palladium-Legierungen in Salzsäure und Chlor gelöst, verdünnt und die Unedelmetalle mittels Ionenaustauschverfahren abgetrennt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Fällung der Metalle mittels Hydrazin- oder Hydroxylaminsalzen in saurer Lösung bei gleichzeitiger Einwirkung von Infrarotstrahlen im Wellenlängenbereich von 0,8 bis 10 μm erfolgt.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Fällung der Metalle mit vorzugsweise Hydrazinsulfat erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Infrarotbestrahlung bevorzugt im Wellenlängenbereich von 0,8 bis 3 μm durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gesamtfällung der Platinmetall-Legierungen bei einem pH-Wert ≥ 2 und die Trennung der Platinmetalle bei einem pH-Wert ≤ 2 erfolgen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das Verfahren findet Anwendung zur metallischen Abscheidung und Grobtrennung der Platinmetalle.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

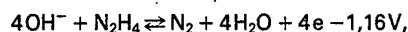
Aufgrund des hohen Preises der Platinmetalle, der bei der Trennung der Metalle entstehenden Verluste und des daraus resultierenden hohen Bearbeitungspreises beschränkt man die Raffination dieser Metalle und Metallegierungen auf die Abtrennung der Unedelmetalle und eine gemeinsame Abscheidung der Platinmetalle. Die Voraussetzung für diese Verfahrensweise ist jedoch, daß der Einsatz der gereinigten Platinmetalle in Form der gleichen Legierung wie die Ausgangslegierung erfolgen muß. Bei der Verwendung des Ausgangsmaterials für Dreistoff- oder Zweistofflegierungen mit anderen Zusammensetzungen als das Ausgangsmaterial selbst reicht oft eine Grobtrennung der gelösten und von Unedelmetallen gereinigten Metalle. Umlaufmittel und Verluste können jedoch eingespart werden, wenn die Grobtrennung durch eine reduktive Metallabscheidung erfolgt. Nachteilig ist, daß die Platinmetalle — Platin, Rhodium und Palladium — gemäß Literaturangaben gering unterschiedliche Standardredoxpotentiale für die komplexe Chlorosäuren zeigen (D. Dobos „Electrochemical Data“, Amsterdam, Oxford, New York 1975).



Nach diesen Standardredoxpotentialen bestehen kaum Möglichkeiten der reduktiven Grobtrennung und gleichzeitigen metallischen Abscheidung. Durch die Zugabe von Säuren können die Potentiale, bedingt durch die unterschiedliche Komplexstabilität des $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, geringfügig verschoben werden. Zusätzlich werden bei der elektrolytischen Abscheidung die Potentiale durch unterschiedliche Überspannungen verschoben, oder man nutzt die elektrolytische Abscheidung zur Abtrennung von Palladium vom Platin. Zur Trennung können jedoch nur hochpalladiumhaltige Legierungen eingesetzt werden, da durch die hohe Konzentration an Palladium die Potentiale so weit verschoben werden, daß eine Trennung möglich ist. Bei einer Palladiumkonzentration von 50%, bezogen auf die Legierungszusammensetzung in der Elektrolyseablösung wird die Elektrolyse abgebrochen (US-PS 4382845).

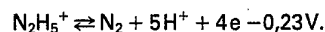
Die elektrolytische Grobtrennung der Platinmetalle ist theoretisch möglich, praktisch jedoch mit hohem Zeit- und Umlaufmittelaufwand verbunden. Eine Trennung bis auf einen Restpalladiumgehalt von 50% ist unwirtschaftlich. Als Reduktionsmittel können auch Wasserstoff- und Stickstoffverbindungen eingesetzt werden. Wasserstoff muß bei höherem Druck eingeleitet werden, was teure Druckapparate voraussetzt. Die Reduktion erfordert längere Zeit und wird mit ansteigendem Säuregrad verlangsamt (Gmelin Syst. Nr. 68, Teil C, S. 85). Darüber hinaus müssen beim Arbeiten mit Wasserstoff besondere Vorsichtsmaßnahmen eingehalten werden.

Die Reduktion mit Hydrazinsulfat erfolgt aus alkalischen Lösungen (Gmelin, Platin, Syst. Nr. 68, Teil C, S. 73; Palladium, Syst. Nr. 65, S. 279; Rhodium, Syst. Nr. 64, S. 59, 75) und bewirkt die gemeinsame Abscheidung von Platin, Rhodium und Palladium als schwarzen Niederschlag, der sich schlecht filtrieren und waschen läßt. In alkalischer Lösung sind die Hydrazinsalze starke Reduktionsmittel. Sie werden bei einem Potential von $-1,16\text{V}$ aufoxydiert.



bewirken also eine schnelle gemeinsame Fällung der Platinmetalle.

In saurer Lösung sind die Hydrazinsalze schwache Reduktionsmittel. Durch Zugabe von Säuren wird die Reduktionswirkung weiter verringert



Im stark sauren Medium kommt es zur Ausbildung von komplexen Hydraziden des Pt, Pd, Rh, aus schwach saurer Lösung findet eine teilweise Fällung von Metallen, Oxid- und Hydrazidgemischen statt. Die Fällung von Metallen wird mit zunehmendem Säuregrad zurückgedrängt.

Es besteht ein Vorurteil insofern, daß sich Platinmetalle mit Hydrazin- und Hydroxylaminverbindungen zwar in die metallische Form überführen lassen, daß für derartige Fällungen aber schwach alkalische Lösungen Voraussetzung sind (Gmelin, Syst. Nr. 68, Teil A, Lieferung 3, S. 365–400).

Die zu reduzierenden Metallösungen müssen entweder vor der Behandlung neutralisiert werden, oder es kommen Salzlösungen der Platinmetalle zum Einsatz. Da sich die Lösungen beim Einsatz der Salze des Hydrazins oder Hydroxylamins bei der Reduktion ansäuern, bleibt ein Teil der Platinmetalle in Lösung. Zur Überführung der nach dem Aufschluß der Platinmetalle vorliegende sauren Lösungen in alkalische Lösungen werden Alkalilaugen oder Karbonate benötigt, wodurch die Lösungen zusätzlich mit Salzen belastet werden. Die Platinmetalle fallen als Mohr aus und schließen die Salze dabei ein. Es wird viel Zeit benötigt, um das Platinmohr salzfrei zu waschen. Die Platinmohre haben darüber hinaus die Eigenschaft, kolloid in Lösung zu gehen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein technisch wie ökonomisch unaufwendiges Verfahren zur metallischen Abscheidung und Grobtrennung von Platin-Rhodium- und Platin-Rhodium-Palladium-Legierungen ohne Zusatz von Hilfschemikalien und ohne erhöhte technologische Anforderungen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die zu lösende technische Aufgabe der Erfindung besteht in der metallischen Abscheidung und gleichzeitigen Grobtrennung der Platinmetalle Platin, Rhodium und Palladium bei bestehenden geringen Standardpotentialunterschieden aus salzsauren Lösungen der Platinlegierungen nach der Abtrennung der Unedelmetalle durch Ionenaustauschverfahren.

Es wurde nun gefunden, daß beim Zusatz von Hydrazin- oder Hydroxylaminsalzen zu den salzsauren Lösungen der Platinmetalle unter gleichzeitiger Einwirkung von Infrarotstrahlen, bevorzugt in Wellenlängenbereichen von 0,8 bis 3 μm , sich die komplexen Platinmetallhydrazin- oder Platinmetallhydroxylaminsalze unter starker Stickstoffentwicklung zum Metall zersetzen. Durch eine Veränderung des Säuregrades kann die Abscheidung des Platins, Palladiums und Rhodiums beeinflusst werden.

Die zu raffinierenden Platin-Rhodium- oder Platin-Rhodium-Palladiumlegierungen werden bekannterweise in Salzsäure und Chlor gelöst, auf 10 bis 100 g/l verdünnt, mittels Ionenaustauschverfahren die Unedelmetalle abgetrennt und die Lösung mit Hydrazin- oder Hydroxylaminsalzen, vorzugsweise mit Hydrazinsulfat, bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Infrarotstrahlen versetzt. Die Bestrahlung erfolgt in Wellenlängenbereichen von 0,8 bis 10 μm , bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 3 μm . Unter Zersetzung der Hydrazide erfolgt die Reduktion zum Metall. Bei einem pH-Wert ≤ 2 kann die Abtrennung des Platin-Palladiums vom Rhodium vorgenommen werden. Durch portionsweise Zugabe von Hydrazinsulfat und Trennung der Edelmetalllösung vom ausgefallenen Metall können zuerst Palladium-Platin, dann eine Fraktion Platin mit einem geringen Anteil an Rhodium abgetrennt werden. Eine verstärkte Mitfällung des Rhodiums tritt bei der Trennung von hochpalladiumhaltigen Legierungen ein, wenn annähernd die Hälfte der Platin-Palladiummenge ausgefällt wurde. Durch Teilausfällung des Platin-Palladiums, Oxydation des Filtrats und anschließende Fällung der restlichen Platin-Palladiummenge wird dies verhindert. Die Einstellung des gewünschten pH-Wertes erfolgt durch Verdünnung mit destilliertem Wasser oder durch Zusatz von Salzsäure.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an einigen Beispielen näher erläutert werden.

1. Abscheidung der Platinmetalle

1.1. 200 ml einer PtRhPd-Lösung (90% Pt, 5% Rh, 5% Pd), (pH 2, Gehalt 40 g/l), wurden mit 5 g Hydrazinsulfat versetzt und auf dem Infrarotstrahler erhitzt. Die in der Lösung enthaltenen Platinmetalle wurde zum Metall reduziert.

1.2. 400 ml PtRh-Lösung (95% Pt, 5% Rh), (pH 2, Gehalt 30 g/l), wurden mit 4 g Hydrazinsulfat versetzt. Beim Erhitzen auf dem Infrarotstrahler fiel die Platin-Rhodium-Legierung metallisch aus.

1.3. Aus einem Liter Lösung der Hexachlorplatinsäure mit einem Gehalt von 10 g/l Platin und einem pH ≥ 2 durch den Zusatz von 10 g Hydrazinsulfat beim Erwärmen auf dem Infrarotstrahler ein gut filtrierbarer Platinniederschlag abgeschieden.

Die Infrarotbestrahlung erfolgt in allen drei Beispielen in einem Wellenlängenbereich von 0,8 bis 10 μm .

2. Trennung der Platinmetalle PtPdRh

2.1. 200 ml einer Lösung mit einem Gehalt von

Pt	Rh	Pd
2,0	8,6	3,2 (g/l)

pH 1,5, wurden mit Hydrazinsulfat versetzt und auf dem Infrarotstrahler erwärmt. Pt und Pd wurden reduziert und damit teilweise metallisch als Pt-Pd-Legierung abgeschieden. In der Rhodiumlösung wurden 1% Pt und 1% Pd, bezogen auf den Rhodiumgehalt, nachgewiesen.

2.2. 100 ml PtRh-Lösung

Pt	Rh
24,7	4,0 (g/l)

pH 0,7, wurden mit 5 g Hydrazinsulfat versetzt und auf dem Infrarotstrahler erwärmt. Aus der Lösung wurde die Hauptmenge des Platins mit einer geringen Menge Rhodium abgeschieden. Die verbleibende Rhodiumlösung hatte einen Gehalt von 3,5 g/l Rhodium.

2.3. Die Abtrennung von Platin/Palladium vom Rhodium erfolgte aus 2l einer Lösung mit einem Gehalt von

Pt	Rh	Pd
27	3	60 (g/l),

pH 0,1, in zwei Stufen.

Die Lösung wurde zuerst mit 60 g Hydrazinsulfat behandelt und das Glasgefäß mit Infrarotstrahlen bestrahlt. Bei der ersten Fällung wird eine Metallegierung mit einer Zusammensetzung von

Pt	Rh	Pd
34,3 %	0,2 %	65,5 %

gewonnen.

Bei der zweiten Fällung wird trotz Ansteigens des Säuregrades ($\text{pH} \leq 0$) Rhodium mitgefällt. Folgende Legierungszusammensetzung fällt an:

Pt	Rh	Pd
12,5 %	14,9 %	72,6 %.

Oxydiert man die Lösung vor der Fällung mit geringen Mengen konzentrierter Salpetersäure auf, dann erhält man bei der anschließenden Reduktion mit Hydrazinsulfat und Infrarotbestrahlung eine Legierung mit folgender Zusammensetzung:

Pt	Rh	Pd
15,4 %	1,8 %	82,8 %.

Das Filtrat enthält Rhodium mit 10% Verunreinigungen an Pt und Pd.

- 2.4. Eine Pt-Pd-Rh-Legierung (73% Pt, 23% Pd, 4% Rh) wurde mit dem Ziel getrennt, reines Platin und eine hochprozentige Platin-Palladiumlegierung mit geringem Rhodiumgehalt zu erhalten. Aus einer salzsauren Lösung mit einem Gehalt von 140g/l PtPdRh wird Platin im Unterschuß mit Ammoniumchlorid ausgefällt. Aus dem Filtrat der Ammoniumchloridfällung wurden mit Hydrazinsulfat unter gleichzeitiger Infrarotbestrahlung Legierungen folgender Zusammensetzung gewonnen:

Pt	Pd	Rh
$\leq 40 \%$	$\geq 60 \%$	$\leq 1 \%$.

Aus dem Filtrat dieser Fällung wird Rhodium dargestellt.

2.5. Aus einer Lösung mit einem Gehalt von

90g/l Pt, 5g/l Rh, 5g/l Pd,

einem pH-Wert von 1,0 wird durch die 1,5fache auf das Palladium berechnete Menge an Hydrazinsulfat Palladium mit Anteilen von Platin ausgefällt und filtriert. Aus dem Filtrat wird anschließend durch erneute Zugabe von Hydrazinsulfat das Platin gefällt. Aus dem Filtrat kann Rhodium gewonnen werden.

Sämtliche Arbeitsgänge verlaufen unter Infrarotbestrahlung.

Bei allen Beispielen betreffs der Trennung der Platinmetalle werden bei der Infrarotbestrahlung Wellenlängenbereiche von 0,8 bis 3µm angewendet.

Der wesentliche Vorteil des vorgeschlagenen Verfahrens besteht darin, daß sich Platinmetalle aus salzsauren Lösungen des Platin-Rhodiums bzw. Platin-Rhodium-Palladiums mit geringem manuellem Aufwand, bei Senkung der Edelmetallverluste, Verbesserung des Gesundheits- und Arbeitsschutzes sowie des Umweltschutzes abscheiden oder trennen lassen.

Die ausgefallten metallischen Niederschläge sind kompakter als die aus alkalischen Lösungen ausgefallten Niederschläge und lassen sich gut auswaschen. Durch die Möglichkeit der Trennung in metallischer Form können Arbeitsstufen umgangen und dadurch Arbeitszeit, Umlaufmittel und Verluste eingespart werden.