



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 288 065 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 / 319 154 5 (22) 24.08.88 (45) 21.03.91

(71) VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk“, Straße des Friedens 8, O - 9200 Freiberg, DE
(72) Knothe, Max, Dr. rer. nat.; Schlosser, Ludwig, Dipl.-Ing.; Uebel, Ernst-Volkmar, Dipl.-Chem., DE
(73) VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk“, O - 9200 Freiberg; Forschungsinstitut für NE-Metalle, O - 9200 Freiberg, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Palladiumtetrammindihydrogencarbonat

(55) Herstellungsverfahren; Palladiumtetrammindihydrogencarbonat; Kationenaustauscher

(57) Das Verfahren betrifft die Herstellung von Palladiumtetrammindihydrogencarbonat $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ aus beliebigen löslichen Palladiumverbindungen, die zunächst mit NH_3 in einen $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ -Komplex überführt werden. Diese Lösung wird einem Kationenaustauscher aufgegeben. Aus der beladenen Harzpackung wird der Pd-Komplex mittels einer ammoniakalischen Carbonatlösung desorbiert und bei pH 6,5–9,0 zu $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ umgesetzt. Das Verfahren hat einen hohen Raffinationseffekt für Pd und führt zu einem reinen Salz, das vorteilhaft vielfältig einsetzbar ist in der Galvanik, zur Herstellung von Pd-Pulver sowie anderer reiner Pd-Verbindungen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Palladiumtetrammindihydrogencarbonat, dadurch gekennzeichnet, daß eine Palladium-Ammin-Komplex-Verbindung des Typs $[Pd(NH_3)_4]X_n$ in wäßriger Phase einem Kationenaustauscher aufgegeben wird, daß die Elution mittels einer Carbonatlösung erfolgt und daß der pH-Wert der erhaltenen Lösung auf pH 6,5 bis 9,0 eingestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Palladium-Ammin-Komplex-Verbindung Palladiumtetrammindinitrat oder -dichlorid vorgelauften werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kationenaustauscher in der Salzform eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elution mit einer ammoniakalischen Ammoniumcarbonatlösung erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert durch Einleiten von Kohlendioxid eingestellt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von reinem Palladiumtetrammindihydrogencarbonat $[Pd(NH_3)_4](HCO_3)_2$.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In der Fachliteratur (Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, System Nr. 65 Pd, 8. Auflage, Verlag Chemie 1942; J. J. Černjajev, Synthese komplexer Verbindungen der Platinmetalle, Verlag Nauka, Moskau 1964; F. R. Hartley, The chemistry of platinum and palladium, Appl. Sci. Publ. Ltd, London 1973) wurde weder die Existenz von $[Pd(NH_3)_4](HCO_3)_2$ noch dessen Herstellung beschrieben.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von reinem Palladiumtetrammindihydrogencarbonat bereitzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das die Herstellung von reinem $[Pd(NH_3)_4](HCO_3)_2$ auf Basis von Ionenaustauscherstufen gewährleistet.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß bekannte Palladiumverbindungen in wäßriger Lösung zunächst mit Ammoniak, das gasförmig oder in Form einer wäßrigen Lösung zugesetzt wird, in eine Palladium-Ammin-Komplex-Verbindung des Typs $[Pd(NH_3)_4]X_n$ überführt werden, wobei X ein für Palladiumkomplexsalze bekanntes Anion darstellt, insbesondere NO_3^- , Cl^- . Hierbei sind die Reaktionsbedingungen bekanntermaßen so zu wählen, daß das Palladium möglichst vollständig in den obigen Tetrammin-Komplex überführt wird. Das kann am sichersten durch einen Umsatz bei Temperaturen über 50°C sowie durch Anwendung eines Ammoniaküberschusses erreicht werden. Es können auch bekannte Palladiumtetrammin-Komplexe, wie $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ in wäßriger Lösung direkt als Vorlaufmaterial dienen.

Erfindungsgemäß wird die den Pd-Tetrammin-Komplex enthaltende wäßrige Lösung mit einem Kationenaustauscher behandelt. Zweckmäßigerweise arbeitet man im Säulenverfahren, d. h. eine mit Ionenaustauscher beschickte Säule wird mit der palladiumhaltigen Lösung beaufschlagt. Es können beliebige Kationenaustauscher (schwach oder stark saure Typen) benutzt werden, die vorteilhaft in der Salzform eingesetzt werden. Die Harzmenge muß so bemessen sein, daß das gesamte vorlaufende Palladium gebunden wird. Nach erfolgter Beladung wird die palladiumhaltige Harzpackung so lange gewaschen, bis im Ablauf nur noch Spuren des Anions X nachzuweisen sind. Das Waschen erfolgt am besten mit Wasser oder mit verdünnten ammoniakalischen Lösungen. Anschließend wird das Palladium mit einer ammoniakalischen Carbonatlösung desorbiert. Zweckmäßig setzt man eine Ammoniumcarbonatlösung ein. Nach erfolgter Elution wird aus der Lösung, die das Palladium als Tetrammin-Komplex, frei von dem ursprünglichen Anion X, enthält, durch Einstellen des pH-Wertes auf pH 6,5–9,0, die Verbindung $[Pd(NH_3)_4](HCO_3)_2$ ausgefällt. Diese Einstellung des pH-Wertes erfolgt vorzugsweise durch Einleiten von Kohlendioxid in die Lösung.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Beispiel

Durch Lösen von 100g metallischem Palladium durch chlorhaltige Salzsäure wurde eine ungefähr 10%ige Palladiumchloridlösung hergestellt. Diese wurde mit halbkonzentrierter wäßriger Ammoniaklösung im Überschuß versetzt und bis zum Entstehen einer fast farblosen Lösung erhitzt. Gegebenenfalls muß erneut Ammoniaklösung zugesetzt werden. Man ließ

abkühlen und gab diese Lösung bei einer Fließgeschwindigkeit von ca. $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ über eine Säule, die mit 2,5 l des stark sauren Kationenaustauschers Wofatit KPS gefüllt war. Dieses Harz wurde vorher in bekannter Weise durch Behandeln mit ammoniakalischer Lösung und Waschen mit Wasser in die Ammoniumform überführt. Nach beendeter Aufgabe wurde das palladiumhaltige Harz mit Wasser so lange gewaschen, bis im Ablauf kein Chlorid mehr nachzuweisen war. Durchlauf und Waschwasser waren palladiumfrei und konnten verworfen werden. Danach wurde die Hauptmenge des Palladiums mit 4 l einer ca. 10%igen Ammoniumcarbonatlösung, der 40 ml konzentrierter Ammoniaklösung zugefügt wurden, desorbiert. (Da die restlose Pd-Desorption aufwendig ist, war es zweckmäßiger, einen Teil des Palladiums auf der Säule zu belassen und diese Säule für die nächste Charge einzusetzen). Die palladiumhaltige Lösung wurde weitgehend eingedampft. Nach dem Abkühlen wurde der pH-Wert der Lösung durch Einleiten von CO_2 auf ≤ 8 gesenkt. Das ausgefallene $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Man erhielt 229 g Salz mit einem Pd-Gehalt von 35%, entsprechend einer Ausbeute von 80%. Das Salz war völlig chloridfrei.

Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet die Herstellung von reinem Palladiumtetrammindihydrogencarbonat aus bekannten Palladiumverbindungen. Das Verfahren ist gleichermaßen geeignet, Palladium zu raffinieren, indem störende Gehalte anderer Metalle und Nichtmetalle leicht abtrennbar sind.

Das erhaltene reine Palladiumsalz ist vielfältig einsetzbar zur Herstellung galvanischer Bäder oder zur Herstellung anderer technisch wichtiger, reiner Palladiumverbindungen.

Außerdem ist aus Palladiumtetrammindihydrogencarbonat unter Vermeidung schädlicher Abprodukte durch einfache thermische Zerlegung reines Palladiumpulver herstellbar.