

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 288 293 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 / 319 157 8	(22)	24.08.88	(45)	28.03.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(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 Palladiumverbindungen

(55) Herstellungsverfahren; Palladiumverbindungen; naßchemisch; Palladiumbasisverbindung; Palladiumtetrammindihydrogencarbonat

(57) Das Verfahren beinhaltet die Herstellung von reinen Palladiumverbindungen. Die Aufgabe besteht darin, ausgehend von einer Basisverbindung, die Herstellung jeder beliebigen Palladiumverbindung zu ermöglichen. Erfindungsgemäß wird als Basisverbindung Palladiumtetrammindihydrogencarbonat verwendet. Das Verfahren gewährleistet die Herstellung der ganzen Palette von reinen Palladiumsalzen aus nur einem Vormaterial, das im technischen Maßstab einfach herstellbar ist und einen nur geringen technologischen und apparativen Aufwand für die Umsetzung zur gewünschten Pd-Verbindung erfordert.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Palladiumverbindungen in wäßriger Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß als Palladiumbasisverbindung Palladiumtetrammindihydrogencarbonat verwendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von reinen Palladiumverbindungen. Diese Verbindungen, wie Palladiumtetrammin-, Palladiumdiammin- oder Palladiumacidoverbindungen werden u. a. zur Herstellung von galvanischen Bädern oder von Katalysatoren eingesetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für technische Zwecke, wie z. B. zur Durchführung der galvanischen Palladinierung oder zur Herstellung von Katalysatoren, werden eine Vielzahl von Palladiumverbindungen eingesetzt. Diese müssen in erforderlicher Reinheit und mit möglichst hoher Ausbeute hergestellt werden. Im technischen Rahmen kommen dafür als Ausgangsstoffe letzten Endes nur metallisches Palladium oder das daraus leicht herstellbare Palladiumchlorid in Betracht.

Geht man vom metallischen Palladium aus, besteht das Hauptproblem darin, das Palladium zu lösen, da Pd als Edelmetall nur in oxydierenden Säuren löslich oder durch oxydierende Schmelzen aufschmelzbar ist. Daher sind viele Palladiumverbindungen auf direktem Wege nicht darstellbar. Ferner sind die Aufschlüsse mittels oxydierender Schmelzen aufwendig und verlaufen selten vollständig.

Geht man vom Palladiumchlorid aus, sind in vielen Fällen zusätzliche Arbeitsschritte erforderlich, um die anwesenden Chloridionen zu entfernen, die gewöhnlich schon in relativ niedrigen Gehalten bei der Anwendung dieser Salze störend wirken. Die erforderliche Chloridabtrennung kann z. B. dadurch geschehen, daß man das schwerlösliche Pd-Oxidhydrat ausfällt, möglichst weitgehend auswäscht und dann das Pd-Oxidhydrat in dem gewünschten System in Lösung bringt. Die weitgehende Chloridabtrennung ist aber schwierig, da das Oxidhydrat hartnäckig Chloridionen adsorbiert. Ferner löst sich das Oxidhydrat in vielen Fällen nur schlecht, insbesondere dann, wenn die Fällung in der Hitze erfolgte, um gut filtrierbare Niederschläge zu erhalten. Ein weiterer Weg der Chloridabtrennung besteht darin, das Chlorid mit Silbersalzen als unlösliches AgCl auszufällen. Diese Arbeitsweise beschränkt sich auf die Systeme, in denen die entsprechenden Silbersalze vorhanden sind und ist außerdem für eine technische Anwendung viel zu aufwendig.

(Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie, System Nr. 65, Pd, 8. Auflage, Verlag Chemie, 1942; I. I. Černjaev: Synthese komplexer Verbindungen der Platinmetalle, Verlag Nauka, Moskau 1964; G. Brauer: Handbuch der präparativen anorg. Chemie, Bd. 3, S. 1704-1751, Stuttgart 1981)

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von reinen Palladiumverbindungen zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung unterschiedlicher Palladiumverbindungen in reiner Form und mit hoher Ausbeute unter Bildung einer Palladiumbasisverbindung und deren Umsetzung in die gewünschte Palladiumverbindung zu entwickeln.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß eine an sich bekannte Palladiumverbindung zunächst durch Einwirken von gasförmigen Ammoniak oder mittels wäßriger Ammoniaklösung und nachfolgendem Zusatz von Carbonat- oder Hydrogencarbonatanionen in die Verbindung Palladiumtetrammindihydrogencarbonat $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ umgesetzt wird.

Erfindungsgemäß wird Palladiumtetrammindihydrogencarbonat als Palladiumbasisverbindung für die Herstellung von Palladiumverbindungen verwendet.

Zu den erfindungsgemäß herstellbaren Palladiumverbindungen zählen Salze des Typs $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_n$ (wobei X das Anion einer Säure ist, die stärker saure Eigenschaften als die Kohlensäure besitzt), Verbindungen des Typs $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Y}_2]$, aber auch Acidoverbindungen wie $\text{Me} \cdot [\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ und andere Verbindungen des Palladiums.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Zur Darstellung von $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$, das z. B. als Metallträger in galvanischen Bädern einsetzbar ist, werden 200 g $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ in 3 l Wasser aufgeschlämmt. Man erhitzt solange, bis keine Gasblasen mehr entweichen und alles Salz in Lösung gegangen ist. Dabei wandelt sich $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ in $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$ um. Für galvanische Zwecke ist bereits diese Lösung verwendbar. Um das feste Salz zu erhalten, wird die Lösung mit wenigen ml NH_3 -Lösung versetzt und unter gelegentlicher Zugabe von etwas NH_3 -Lösung auf dem Wasser- oder Dampfbad bis nahe zur Trockne eingedampft. Man läßt erkalten, entfernt den Rest der Mutterlauge und trocknet das Salz an der Luft. Ausbeute: 148 g Salz mit 45,0% Pd. Das entspricht einer Ausbeute von 93% Pd.

Beispiel 2

Zur Darstellung von $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ werden ca. 100 g $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NCO}_3)_2$ in 2 l Wasser aufgeschlämmt und bis zum Lösen des Salzes erhitzt. Dann wird unter Rühren halbkonzentrierte Salpetersäure in kleinen Anteilen zugesetzt. Dabei sollte der pH-Wert nicht unter 5,5 absinken. Wenn die Gasentwicklung beendet ist und ein konstanter pH-Wert im Bereich pH 5,5–6,0 auch bei längerem Rühren bestehen bleibt, wird die Säurezugabe beendet. Um das feste $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ zu gewinnen, wird die Lösung bis nahe zur Trockne eingedampft. Um störende Hydrolyseprozesse zu vermeiden, ist es erforderlich, vorher einige ml NH_3 -Lösung zuzusetzen und beim Eindampfen gelegentlich NH_3 -Lösung zuzusetzen. Man erhält nach dem Trocknen 95 g Salz mit einem Pd-Gehalt von 35,8%. Das entspricht einer Ausbeute von ca. 95% Pd.

Beispiel 3

Zur Darstellung von $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ werden 200 g $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NCO}_3)_2$ in 3 l Wasser aufgeschlämmt und bis zum Lösen des Salzes erhitzt. Dann wird unter Rühren sowie Kontrolle des pH-Wertes verdünnte Schwefelsäure zwecks Zerstörung des Carbonates zugesetzt. Die Säurezugabe wird abgeschlossen, wenn die Gasentwicklung beendet ist und ein konstanter pH-Wert von ca. pH 6,0 erreicht wurde. Anschließend wird durch Zugabe von NH_3 -Lösung ein pH-Wert von ca. 9 eingestellt und die Lösung bis zu einem Volumen von ca. 700 ml eingedampft. Man läßt abkühlen, fügt 96 g NaNO_2 in Form einer möglichst konzentrierten, ca. 40–50%igen Lösung hierzu und läßt einige Zeit durchrühren. Dann wird mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig der pH-Wert auf ca. 6 abgesenkt. Der entstehende gelbliche Niederschlag von $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Man erhält 133 g Salz mit einem Pd-Gehalt von 45,0% entsprechend einer Ausbeute von 84% Pd.

Beispiel 4

Zur Herstellung von Diammoniumdioxalatopalladat $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ werden 50 g $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ in 700 ml heißem Wasser gelöst und mit 107 g Oxalsäure, gelöst in wenig Wasser, versetzt. Man läßt 1 h bei ca. 60°C rühren, dann abkühlen und filtriert den hellgelben Niederschlag ab. Nach dem Trocknen erhält man 47 g Salz mit einem Pd-Gehalt von 31% entsprechend einer Ausbeute von 83%.

Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet die gut reproduzierbare Herstellung von definierten Palladiumverbindungen auf einfache Weise. Da im allgemeinen nur wenige Verfahrensstufen benötigt werden, erhöht sich im Vergleich zu anderen Darstellungsweisen die Ausbeute wesentlich.

Der besondere Vorteil besteht darin, daß aus nur einem Vormaterial (Palladiumtetrammindihydrogencarbonat), das im technischen Maßstab in einfacher Verfahrensweise und mit hoher Reinheit herstellbar ist, eine ganze Palette von Palladiumsalzen hergestellt werden kann. Dadurch wird der technologische und apparative Aufwand für die Produktion von Palladiumverbindungen erheblich gesenkt.