



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.I.1970 (P 138 479)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.II.1973

Kl. 12n,55/00

MKP C01g 55/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Panajotis Papageorgios, Jerzy Wachniew, Marian Płonka

Właściciel patentu: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe „Polskie Odczynniki Chemiczne”, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania roztworu azotanu palladowego z palladu metalicznego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania roztworu azotanu palladowego z palladu metalicznego. Roztwór ten jest używany między innymi do produkcji katalizatora, stosowanego przy dysproporcjonowaniu kalafonii i otrzymywaniu mydła kalafoniowego które jest półproduktem do wytwarzania kauczuku kalafoniowego.

Znany sposób roztwarzania palladu w wodzie królewskiej lub chlorowanym roztworze kwasu azotowego prowadzi do otrzymania roztworu, który jest mieszaniną chlorku palladowego, azotanu palladowego i kwasu chloropalladowego. Znane są również wzmianki w literaturze na temat roztwarzania palladu w 1,8—5,7 n HNO_3 albo w stężonym kwasie azotowym.

Niedogodnością przy roztwarzaniu palladu w wodzie królewskiej jest to, że otrzymuje się mieszaninę związków, z której nie można wyodrębnić azotanu palladowego dopóki obecne są jony chlorowe, a roztwarzanie metalicznego palladu bezpośrednio w kwasie azotowym jest tak powolne, że nie ma praktycznego znaczenia.

Celem wynalazku jest usunięcie tych niedogodności przez opracowanie sposobu wytwarzania czystego roztworu azotanu palladowego.

W sposobie według wynalazku, roztwór zawierający mieszaninę związków palladowych, otrzymanych przez rozтворzenie palladu metalicznego w wodzie królewskiej lub w chlorowanym roztworze kwasu azotowego zobojętnia się roztworem

2

wodorotlenków, korzystnie sodu i/lub potasu, po czym dodaje się 80% kwas mrówkowy w trzykrotnym nadmiarze w przeliczeniu na zawarty w roztworze pallad. Następnie roztwór ten ponownie zobojętnia się wodnym roztworem wodorotlenków metali alkalicznych w temperaturze poniżej 80°C i strąca się czerń palladową przy pH około 4, którą przemywa się wodą z dodatkiem kwasu mrówkowego w celu usunięcia zanieczyszczeń (między innymi chlorków). Tak otrzymaną czerń palladową roztwarza się w co najmniej 20% kwasie azotowym. Wytrącona czerń palladowa ma dużą aktywność i dlatego roztwarza się łatwo w kwasie azotowym. Roztworzenie musi przebiegać w ten sposób, aby czerń palladowa nie stykała się z powietrzem.

Do zobojętnienia roztworu mieszaniny związków palladowych stosuje się powyżej 30% wodny roztwór wodorotlenków metali alkalicznych, natomiast do zobojętnienia nadmiaru kwasu mrówkowego i strącenia czerni palladowej stosuje się poniżej 30% wodny roztwór wodorotlenków metali alkalicznych. Czerń palladową strąca się 10% niedomiarem wodorotlenków metali alkalicznych w przeliczeniu na obecny w roztworze kwas mrówkowy. Czerń palladową przemywa się co najmniej 0,5% roztworem wodnym kwasu mrówkowego w temperaturze poniżej 50°C.

Wytrącona czerń palladowa ma dobrze rozwiniętą powierzchnię, jest aktywna i dobrze roz-

twarzalna w kwasie azotowym nawet rozcieńczonym, co umożliwia wytwarzanie azotanu palladowego o dużym stopniu czystości. Czerń palladowa otrzymana sposobem według wynalazku ze względu na dużą aktywność musi być chroniona od dostępu powietrza, gdyż w przeciwnym przypadku nastąpiłoby utlenienie jej do tlenków nieroztwarzalnych w kwasie azotowym.

Przykład. Do 2 kg palladu metalicznego w postaci blachy lub proszku wlewa się 19 l kwasu solnego 36%, dodaje 2,6 l kwasu azotowego 63% i ogrzewając w temperaturze 50°C dodaje się powoli 5,2 l kwasu azotowego 63%. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze 60°C do całkowitego rozтворzenia palladu. Do roztworu soli palladowej dodaje się przy mieszaniu powoli 14,5 l 40% roztworu wodorotlenku sodowego do pH około 4 i następnie w temperaturze 50—60°C dodaje się 1,8 l 80% kwasu mrówkowego. Roztwór zadaje się w dalszym ciągu 6,4 l 40% roztworu wodorotlenku sodowego do uzyskania pH około 4,0.

Czerń palladowa wytrąca się w roztworze stanowiącym mieszaninę roztworów różnych soli: NaCl, NaNO_3 , NaHCOO . Roztwór rozcieńcza się dwukrotną ilością wody w stosunku do objętości pierwotnej i pozostawia czerń palladową do opadnięcia. Następnie z roztworu oddziela się czerń palladową i przemywa ją na drodze dekantacji 2% roztworem wodnym kwasu mrówkowego w temperaturze 50°C do zaniku jonów chlorkowych. Po odmyciu jonów chlorkowych, czerń palladową przemywa się jeszcze wodą bez dodatku kwasu mrówkowego. Do przemytej czerni palladowej znajdującej się w 28,5 l wody dodaje się 9 l 63% kwasu azotowego i ogrzewa w temperaturze 80°C do całkowitego rozтворzenia.

Otrzymany roztwór azotanu palladowego zawiera 10% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ oraz około 12% wolnego kwasu azotowego. Kwas azotowy stabilizuje azotan pal-

ladawy w roztworze zapobiegając jego hydrolizie do wodorotlenku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania roztworu azotanu palladowego z palladu metalicznego przez jego rozтворzenie w wodzie królewskiej lub w chlorowanym roztworze kwasu azotowego, **znamienny tym**, że po rozтворzeniu palladu otrzymany roztwór związków palladowych zobojętnia się wodorotlenkami metali alkalicznych do pH około 4, następnie do roztworu dodaje się nadmiar kwasu mrówkowego w stosunku do ilości palladu, ponownie zobojętnia wodorotlenkami metali alkalicznych do pH około 4 i w temperaturze nie wyższej niż 80°C strąca czerń palladową, którą po przemyciu wodą zakwaszoną kwasem mrówkowym roztwarza się w nadmiarze co najmniej 20% wodnego roztworu kwasu azotowego w temperaturze poniżej 80°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do roztworu związków palladowych dodaje się kolejno powyżej 30% roztwór wodorotlenku sodowego i/lub potasowego, 80% roztwór kwasu mrówkowego i następnie poniżej 30% roztwór wodorotlenków sodowego i/lub potasowego.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że 80% roztwór kwasu mrówkowego dodaje się w ilości co najmniej trzykrotnie większej od ilości palladu znajdującego się w roztworze.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że aktywną postać czerni palladowej strąca się 10% niedomiarem roztworu wodorotlenków metali alkalicznych w stosunku do wprowadzonej ilości kwasu mrówkowego.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że aktywną czerń palladową przemywa się co najmniej 0,5% roztworem kwasu mrówkowego w temperaturze poniżej 50°C.