



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 49 521 B4** 2004.11.04

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 49 521.1**  
(22) Anmeldetag: **23.10.2002**  
(43) Offenlegungstag: **19.05.2004**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **04.11.2004**

(51) Int Cl.7: **C22B 11/02**  
**C22B 11/00**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(71) Patentinhaber:  
**W. C. Heraeus GmbH & Co. KG, 63450 Hanau, DE**

(72) Erfinder:  
**Meyer, Horst, Dr., 63674 Altenstadt, DE; Grehl,  
Matthias, Dr., 60388 Frankfurt, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
**DE 199 28 027 C2**  
**DE 101 20 484 A1**  
**DE 699 02 700 T2**  
**=EP 09 31 842 B1**  
**DE 693 17 846 T2**  
**JP 10-1 30 703 AA**  
**JP 03-2 77 706 AA**  
**JP 2002105545 AA;**  
**JP 2000160264 AA;**  
**A. Böje: "Vieweg Lexikon Technik"**  
**Verlagsgesellschaft Fa. Vieweg & Sohn, 1997,**  
**S. 465;**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von zumindest nahezu palladiumoxidfreiem Palladium, insbesondere Palladiumschwamm**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von zumindest nahezu palladiumoxidfreiem Palladium, insbesondere Palladiumschwamm, wobei eine halogenhaltige Palladiumverbindung mittels Hydrazin und/oder deren Derivaten im wesentlichen zu Palladiumschwamm reduziert wird, dadurch gekennzeichnet, dass der erhaltene Palladiumschwamm unter Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur zwischen  $T = + 550^{\circ}\text{C}$  und  $T = + 1.200^{\circ}\text{C}$  erhitzt und anschließend unter Stickstoffatmosphäre abgekühlt wird.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von zumindest nahezu palladiumoxidfreiem Palladium, insbesondere Palladiumschwamm, ein Verfahren zur Reinigung von palladiumoxidhaltigem Palladium, insbesondere Palladiumschwamm, sowie Palladium.

**[0002]** Die Herstellung von Palladiumschwamm ist auf unterschiedliche Weise möglich, wie beispielsweise durch thermische Zersetzung von Diamindichloropalladium(II). Weiterhin ist die Reduktion von Hexa- oder Tetrachloropalladat mit Ameisensäure möglich.

**Stand der Technik**

**[0003]** Gemäß US 3,922,330 kann der entstandene und Palladiumoxid enthaltende Palladiumschwamm bei einer Temperatur von ca.  $T \geq + 1.200^{\circ}\text{C}$  zur Zersetzung des Palladiumoxids in metallisches Palladium und Sauerstoff thermisch behandelt und anschließend mit einem Stickstoffstrom abgekühlt werden.

**[0004]** Nachteilig hieran ist die Tatsache, dass eine relativ hohe Temperatur und damit ein hoher Energieeinsatz zur thermischen Zersetzung des Palladiumoxids eingesetzt werden muss, um die gewünschte Reinigung zu bewerkstelligen.

**[0005]** Weiterhin ist es allgemein bekannt, die oben genannten Palladiumverbindungen mittels Hydrazin zu Palladium zu reduzieren, wobei das Produkt jedoch nicht vernachlässigbare Mengen an Palladiumoxid enthält, die es zu entfernen gilt. Hierbei ist es allgemein üblich, nach der Reduktion den entstandenen und eben Palladiumoxid enthaltenden Palladiumschwamm bei höheren Temperaturen im Wasserstoffstrom zu metallischem Palladium zu reduzieren, wobei als Nebenprodukt Wasser entsteht. Nachteilig an diesem Verfahren sind die verfahrenstechnisch aufwendigen Sicherheitsvorkehrungen hinsichtlich des Wasserstoffs, die mit entsprechend hohen Kosten verbunden sind.

**[0006]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, die oben genannten Nachteile zumindest teilweise zu vermindern, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von zumindest nahezu palladiumoxidfreiem Palladium bereitzustellen, das mit relativ geringen sicherheitstechnischen apparativen Einrichtungen und einem relativ geringen Energieaufwand durchgeführt werden kann.

**[0007]** Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Verfahren nach dem Anspruch 1 gelöst.

**[0008]** Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von zumindest nahezu palladiumoxidfrei-

em Palladium, insbesondere Palladiumschwamm, wird eine halogenhaltige Palladiumverbindung mittels Hydrazin und/oder deren Derivaten, insbesondere die Verbindungen  $\text{PdCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ ,  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ , mittels Hydrazin und/oder deren Derivaten, insbesondere  $\text{N}_2\text{H}_4 \times 2\text{HCl}$ , im wesentlichen zu Palladiumschwamm reduziert. Der erhaltene Palladiumschwamm wird unter Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur zwischen  $T = + 550^{\circ}\text{C}$  und  $T = + 1.200^{\circ}\text{C}$ , insbesondere auf etwa  $T = + 600 - 800^{\circ}\text{C}$ , insbesondere auf etwa  $T = + 600^{\circ}\text{C}$ , erhitzt und anschließend unter Stickstoffatmosphäre abgekühlt. Erfindungswesentlich ist die überraschende Erkenntnis, dass eine thermische Zersetzung von Palladiumoxid nicht erst bei ca.  $1.200^{\circ}\text{C}$  an Luft, sondern unter einer reinen Stickstoffatmosphäre bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen möglich ist, wobei sich  $T = + 600^{\circ}\text{C}$  als optimal herausgestellt hat. Das erhaltene Palladium weist einen Palladiumgehalt von größer 99,95 bis größer 99,96 Gewichts-% auf.

**[0009]** In der Praxis hat es sich besonders als vorteilhaft herausgestellt, wenn es sich bei der Palladiumverbindung um  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  handelt, da mit dieser Palladiumverbindung besonders reines Palladium erhalten wird.

**[0010]** Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Reinigung von palladiumoxidhaltigem Palladium, insbesondere Palladiumschwamm, wird der erhaltene Palladiumschwamm unter Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur zwischen  $T = + 550^{\circ}\text{C}$  und  $T = + 1.200^{\circ}\text{C}$ , insbesondere auf etwa  $T = + 600 - 800^{\circ}\text{C}$ , insbesondere  $T = + 600^{\circ}\text{C}$ , erhitzt und anschließend unter Stickstoffatmosphäre abgekühlt.

**[0011]** Palladium, das nach dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren hergestellt oder nach dem erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren gereinigt worden ist, weist eine sehr hohe Reinheit auf.

**Ausführungsbeispiel**

**[0012]** Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

**Hydrazinreduktion:**

**[0013]** Trockene oder feuchte  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ -Salze mit einem Pd-Gehalt von 30–60 g Pd werden in ein Becherglas überführt und mit so viel heißem, deionisiertem Wasser versetzt, bis sich die Suspension gut rühren lässt. Anschließend gibt man unter weiterem Rühren 5–10 ml Ammoniaklösung (25%ig) hinzu, so dass eine leicht alkalische Lösung entsteht. Anschließend wird langsam und portionsweise 30–60 ml Hydrazinlösung (22%ig) zugesetzt. Während der Hydrazinzugabe schäumt die Suspension. Die Hydrazinzugabe ist an die Schaumentwicklung anzupassen. Es werden nochmals 3 ml Hydrazinlösung als Über-

schuss zugegeben. Anschließend lässt man noch eine Stunde nachrühren und filtriert den entstandenen Pd-Schwamm auf einer Nutsche ab. Der Pd-Schwamm wird mit heißem, deionisiertem Wasser ca. 10 mal gewaschen.

Glühen des Pd-Schwamms:

**[0014]** Der noch leicht feuchte Pd-Schwamm wird in Quarzglasschiffchen überführt und dieses in einen verschließbaren Rohrofen geschoben. Der Ofen ist mit einem Quarzglasinnenrohr ausgestattet. Anschließend wird Stickstoffgas durch das Innenrohr geleitet. Der Ausgang des Rohres ist mit einer Gaswaschflasche verbunden, die mit 2n Schwefelsäure gefüllt ist.

**[0015]** Nach einer Zeit von 10 Minuten, in der der Sauerstoff vollständig aus dem Innenrohr verdrängt wird, wird der Ofen linear innerhalb von zwei Stunden auf eine Temperatur von 250°C aufgeheizt. Diese Temperatur wird für 4 Stunden gehalten, anschließend wird weiter linear auf eine Temperatur von 600–650°C aufgeheizt. Nach einer Haltezeit von 5 Stunden lässt man den Ofen unter Stickstoffspülung auf ca. 50°C abkühlen. Der Pd-Schwamm wird entnommen und mechanisch zerkleinert.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von zumindest nahezu palladiumoxidfreiem Palladium, insbesondere Palladiumschwamm, wobei eine halogenhaltige Palladiumverbindung mittels Hydrazin und/oder deren Derivaten im wesentlichen zu Palladiumschwamm reduziert wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass der erhaltene Palladiumschwamm unter Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur zwischen  $T = + 550^{\circ}\text{C}$  und  $T = + 1.200^{\circ}\text{C}$  erhitzt und anschließend unter Stickstoffatmosphäre abgekühlt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur etwa  $T = + 600 - 800^{\circ}\text{C}$  beträgt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur etwa  $T = + 600^{\circ}\text{C}$  beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Palladiumverbindung um  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  handelt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen