



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 01 G 55/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 01 G / 323 023 1	(22)	12.12.88	(44)	13.06.91
(71)	Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk“, Straße des Friedens 8, O - 9200 Freiberg, DE				
(72)	Knothe, Max, Dr. rer. nat.; Dilcher, Herbert, Dr. rer. nat.; Freiberg, Jürgen, Dr. rer. nat.; Grampp, Ursula, DE				
(73)	Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk“, O - 9200 Freiberg; Forschungsinstitut für NE-Metalle, O - 9200 Freiberg; Akademie der Wissenschaften, Zentralinstitut für Organische Chemie, O - 1199 Berlin-Adlershof, DE				

(54) Verfahren zur Darstellung von Rhodium(III)-jodid

(55) Herstellungsverfahren; Rhodium(III)-jodid; Fällung aus wäßriger Lösung; Rhodiumsalz; anorganische Liganden; Temperaturregim; Katalysatorherstellung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung von Rhodium(III)-jodid. Verfahrensgemäß wird eine wäßrige Lösung einer Rhodiumverbindung, die einen oder mehrere anorganische Liganden aufweist, mit 60 bis 90 % der stöchiometrisch erforderlichen Menge einer Jodidlösung bei 60 bis 80 °C versetzt, und anschließend wird die Mischung auf 80 bis 100 °C erhitzt und danach abgekühlt. Das Verfahren gewährleistet, entsprechend der Zielstellung, unter Einsatz handelsüblicher Rhodiumverbindungen (Chlorid, Bromid, Sulfat, Nitrat, Perchlorat) ein Rhodium(III)-jodid herzustellen, das zu hochwirksamen Katalysatoren umgesetzt werden kann.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Darstellung von Rhodium(III)-jodid durch Fällung aus einer wäßrigen Rhodiumsalzlösung mittels eines Jodids, Waschen und Trocknen des Niederschlages, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Lösung einer Rhodiumverbindung, die einen oder mehrere anorganische Liganden aufweist, mit 60 bis 90 % der stöchiometrisch erforderlichen Menge einer Jodidlösung im Temperaturbereich 60 bis 80°C unter Rühren versetzt wird, nach Beendigung der Jodidzugabe die Mischung auf 90 bis 100°C erhitzt und gehalten und danach abgekühlt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Rhodiumverbindung Chloride, Bromide, Sulfate, Nitrate oder Perchlorate verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß mit 80 bis 90 % der stöchiometrisch erforderlichen Menge Jodidlösung gearbeitet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Jodidlösung eine NaJ- oder KJ-Lösung verwendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung von Rhodium(III)-jodid (RhJ_3), das zur Herstellung von rhodiumhaltigen Homogenkatalysatoren in besonderem Maße geeignet ist.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, RhJ_3 durch Umsetzen von wäßrigen Lösungen von Alkalihexachlororhodiaten oder Rh(III)-bromid mit Alkaliiodiden darzustellen (Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nr. 64, Rhodium, 8. Auflage, Verlag Chemie, Berlin 1938, S. 62).

Es ist ferner bekannt, RhJ_3 zur Herstellung von Homogenkatalysatoren einzusetzen, indem RhJ_3 -Suspensionen in organischen Lösungsmitteln mit Kohlenmonoxid und/oder anderen Liganden umgesetzt werden (W. G. Parrshall: Organometallics 6 [1987] 4, S. 687-692; E. C. Constable: Coord. Chem. Rev. 73 [1986], S. 59-112).

Es ist nicht bekanntgeworden, daß die spezifischen Eigenschaften der hergestellten RhJ_3 -Präparate die Wirksamkeit dieser Katalysatoren beeinflussen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Darstellung von hochwirksamem Rhodium(III)-jodid bereitzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Darstellung von hochwirksamem Rhodium(III)-jodid durch Fällung zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß eine wäßrige Rhodiumsalzlösung mit einer wäßrigen Jodidlösung umgesetzt wird, wobei die eingesetzte Jodidmenge geringer als die stöchiometrisch erforderliche Menge gehalten wird. Als rhodiumhaltige Lösungen werden die Lösungen von bekannten Rhodiumverbindungen, die einen oder mehrere anorganische Liganden enthalten, wie Rhodiumchloride, -bromide, -sulfate, -nitrate und -perchlorate eingesetzt. Vorzugsweise wird mit Lösungen der handelsüblichen Rhodiumchloridverbindungen gearbeitet. Als wäßrige Jodidlösungen werden vorzugsweise Lösungen von Natrium- oder Kaliumiodid verwendet. Bedeutsam ist überraschenderweise die eingesetzte Jodidmenge. Es wurde gefunden, daß ein nur geringer Jodid-Unterschuß (z. B. eine Fällung mit 95% der stöchiometrisch erforderlichen Jodidmenge) nicht zu dem gewünschten hochwirksamen RhJ_3 führt. Erfindungsgemäß wird mit 60 bis 90%, vorzugsweise mit 80 bis 90% der theoretisch erforderlichen Jodidmenge im Temperaturbereich von 60 bis 80°C gearbeitet. Nach Beendigung der Zugabe wird die Mischung auf 90 bis 100°C erhitzt, gehalten und dann abgekühlt.

Das ausgefallene RhJ_3 wird dann in bekannter Weise abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Aus der noch Rh-haltigen wäßrigen Phase kann eine zweite Fällung von RhJ_3 durchgeführt werden, indem nach analytischer Bestimmung des Rh-Inhaltes die entsprechende Jodidmenge zudosiert wird. Günstiger ist es jedoch, das Rhodium aus der wäßrigen Phase durch an sich bekannte Verfahren auszubringen und zu einer neuen Ausgangslösung umzuarbeiten. Vorzugsweise wird hierzu Rhodium mittels Alkalilauge als schwerlösliches Rh-Oxidhydrat ausgefällt und daraus durch Lösen mit Salzsäure eine frische Rhodiumchloridlösung hergestellt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachfolgend an Hand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Zu 200 ml einer Lösung von handelsüblichem $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ in 0,01 M Salzsäure, deren Rh-Gehalt ca. 100 g/l betrug, wurden 82 ml einer ca. 1 000 g/l KJ-Lösung zugegeben. Das entsprach ca. 85% der theoretisch benötigten Menge. Die Temperatur betrug

anfangs 70°C und wurde nach Beendigung der KJ-Zugabe auf 95 bis 97°C erhöht und 15 min bei diesem Wert belassen. Das Gemisch wurde heiß filtriert, und der schwarze, feinteilige RhJ_3 -Niederschlag wurde mehrfach mit heißem Wasser ausgewaschen. Anschließend wurde der Niederschlag 3 h bei 100°C getrocknet. Man erhielt 88 g RhJ_3 mit einem Rhodiumgehalt von 18,5%. Das entsprach einer Ausbeute von ca. 81 %. Bei der anschließenden Testung erwies sich dieses Produkt als überraschend gut geeignet für die Herstellung von Rh-haltigen Homogenkatalysatoren. Diese Katalysatoren wiesen eine dreifach höhere Aktivität auf bezüglich solcher Katalysatoren, die unter Einsatz von nach den bekannten Verfahren hergestelltem RhJ_3 erhalten worden waren. Der Rhodiuminhalt der Mutterlauge wurde durch Ausfällen des praktisch unlöslichen Rhodiumoxidhydrates mittels Zusatz von heißer, halbkonzentrierter Natronlauge und durch anschließendes Lösen mit heißer, halbkonzentrierter Salzsäure, wodurch eine wieder einsetzbare Rhodiumchloridlösung erhalten wurde, zurückgewonnen. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen darin, daß in einfacher Verfahrensweise unter Verwendung handelsüblicher Verbindungen ein RhJ_3 -Präparat hergestellt wird, das überraschenderweise zu hochwirksamen Katalysatoren umgesetzt werden kann.