



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 290 865 A5

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 / 323 022 3	(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.; Uebel, Ernst-Volkmar, Dipl.-Chem., 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 Herstellung von Rhodium(III)-jodid

(55) Herstellungsverfahren; Rhodium(III)-jodid; Fällung aus wäßriger Lösung; Rhodiumkomplexverbindung; Aquo- und/oder Oxogruppen; monomere und/oder polymere Rh-Komplexe; Katalysatorherstellung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Rhodium(III)-jodid. Verfahrensgemäß wird aus einer wäßrigen Lösung einer Rhodiumkomplexverbindung, die neben anderen Liganden Aquo- und/oder Oxogruppen enthält und in der Rhodium in Form von monomeren und/oder polymeren Komplexen vorliegt, durch Umsetzung mit einer Jodidlösung Rhodium(III)-jodid (RhJ_3) gefällt. Das Verfahren gewährleistet, entsprechend der Zielstellung, unter Einsatz handelsüblicher Rhodiumverbindungen (Na_3RhCl_6) mit hohem Ausbringen ein gut filtrierbares, reines RhJ_3 herzustellen, das insbesondere für die Fertigung hochaktiver Katalysatoren geeignet ist.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Rhodium(III)-jodid durch Fällung aus einer wäßrigen Rhodiumsalzlösung mittels eines Jodids, Waschen und Trocknen des Niederschlages, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine wäßrige Jodidlösung mit einer wäßrigen Lösung einer Rhodiumverbindung, die neben anderen Liganden komplex gebundene Aquo- und/oder Oxogruppen enthält und in der Rhodium in Form von monomeren und/oder polymeren Komplexen vorliegt, umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß wäßrige Lösungen von Rhodiumsulfat, -nitrat oder -perchlorat, eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Lösung von modifizierten Rhodiumchloro- oder -bromoverbindungen eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei Raumtemperatur eine Rhodiumchlorid- oder -bromidlösung kurzzeitig auf einen pH-Wert von $\text{pH} \geq 8$ und anschließend auf einen pH-Wert von $\text{pH} 1$ bis 3 gebracht wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Jodidlösung eine NaJ- oder KJ-Lösung verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Jodidlösung in einem stöchiometrischen Überschuß von 5 bis 20% verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung von Jodidlösung und rhodiumhaltiger Lösung bei Siedehitze erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Rhodium(III)-jodid (RhJ_3). Diese Verbindung wird insbesondere für die Herstellung von Katalysatoren verwendet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, Rhodium(III)-jodid durch Umsetzen von wäßrigen Lösungen von Alkali-Hexachlororhodiaten, beispielsweise Na_3RhCl_6 oder K_3RhCl_6 , mit Alkaliiodid zu erhalten. Es ist ferner bekannt, RhJ_3 durch Einwirken von Kaliumiodidlösungen auf Rh(III)-bromidlösungen herzustellen.

(Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nr. 64, Rhodium, 8. Auflage, Verlag Chemie, Berlin 1938, S. 62.)
Nachteilig ist, daß das so hergestellte Rhodium(III)-jodid sehr feinteilig ist, so daß beim Filtrieren und Auswaschen des ausgefallenen RhJ_3 erhebliche Schwierigkeiten bestehen. Es gelingt praktisch nicht, das RhJ_3 vollständig von der wäßrigen Phase abzutrennen, wodurch die Ausbeute sinkt. Außerdem ist das Auswaschen des Niederschlages im erforderlichen Umfang nicht möglich, da merkliche Anteile des RhJ_3 in kolloiddisperser Form ausgewaschen werden. Dadurch werden stets verunreinigte Produkte erhalten. So wurden beispielsweise in derart hergestellten RhJ_3 -Präparaten Gehalte an Chlorid zwischen $1,5$ und $2 \text{ Gew.}\% \text{ Cl}^-$ gefunden.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von gut filtrierbarem Rhodium(III)-jodid, das weitgehend von Verunreinigungen frei ist und eine hohe Ausbeute ermöglicht, zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

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

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß eine wäßrige Jodidlösung, vorzugsweise eine Lösung von Alkaliiodid, mit einer wäßrigen Lösung einer Rh-Verbindung, die neben anderen Liganden komplex gebundene Aquo- und/oder Oxogruppen enthält und in der das Rh als monomerer und/oder polymerer Komplex vorliegt, umgesetzt wird. Allgemein kann die Komplexzusammensetzung wie folgt angegeben werden: $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_m(\text{L})_o]_p$, wobei L ein weiterer Ligand bedeutet. Für die Größen n , m , o , p können keine genauen Werte angegeben werden, ebenso für die Ladungszahl der vorliegenden Komplexe. Solche Rh-Verbindungen liegen z. B. in wäßrigen Lösungen von Rhodiumsulfat, -nitrat oder -perchlorat vor. Sie können auch in Rhodiumchlorid- oder -bromidlösungen in erforderlichem Umfang in an sich bekannter Weise gebildet werden, indem beispielsweise eine Rh-Chloridlösung kurzzeitig auf einen pH-Wert ≥ 8 und anschließend auf einen Wert von $1-3$ gebracht wird. Die Fällung des Rhodium(III)-jodids kann sowohl mit Unter- als auch mit Überschuß an Alkaliiodid erfolgen. Zweckmäßigerweise wird mit einem $5-20\%$ igen Überschuß gearbeitet, um praktisch das gesamte vorlaufende Rhodium umzusetzen. Die Fällungstemperatur soll möglichst hoch liegen; bevorzugt wird die Fällung am Siedepunkt des Gemisches vorgenommen. Nach

der erfindungsgemäßen Verfahrensweise erhält man das RhJ_3 in Form eines gut kristallinen, schnell absetzbaren Niederschlages. Der Hauptteil der wäßrigen Phase läßt sich durch Dekantieren, der Rest problemlos durch Filtrieren in bekannter Weise abtrennen. Der Niederschlag läßt sich leicht und vollständig auswaschen. Die wäßrige Phase sowie die Waschlösungen enthalten nur sehr geringe Anteile des vorlaufenden Rhodiums, die durch bekannte Verfahren, vorzugsweise durch Reduktion mit Unedelmetallen (Zementieren), vollständig rückgewinnbar sind.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird nachfolgend an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Zu 110 ml einer 1000 g KJ/l enthaltenden Lösung, die sich in einem beheizbaren Kolben befand, wurden 450 g einer handelsüblichen Rhodium(III)-Sulfatlösung unter Rühren langsam zugesetzt. Diese Rh-Sulfatlösung enthielt 4,44 g Rh je 100 g Lösung, so daß die vorgelegte KJ-Menge ca. 114% der stöchiometrisch benötigten Menge entsprach. Die Temperatur der Mischung betrug ca. 100°C. Nach der Zugabe der Rhodiumsulfatlösung, wozu ca. 45 min benötigt wurden, wurde das Gemisch 1 h bei leichtem Sieden unter fortwährendem Rühren belassen. Danach wurde das Rühren unterbrochen. Der schwarze Niederschlag von RhJ_3 setzte sich nach kurzer Zeit ab. War die überstehende Lösung noch dunkel gefärbt, wurde das Erhitzen fortgesetzt, bis die Lösung deutlich aufgehellt war. Man ließ den Niederschlag ca. 10 min absitzen, entfernte den größten Teil der überstehenden Lösung durch Dekantieren und überführte dann den Niederschlag auf einen Glasfilter. Der Niederschlag wurde mit heißem Wasser so lange gewaschen, bis der Ablauf sulfatfrei war. Abfiltrieren und Waschen gingen schnell vonstatten, die durchlaufenden Lösungen waren klar. Sie enthielten insgesamt 0,58% des eingesetzten Rhodiums. Dieser Rhodiumanteil wurde durch Zementation mit Aluminium restlos zurückgewonnen. Der RhJ_3 -Niederschlag wurde bei 100°C getrocknet. Man erhielt 98 g RhJ_3 mit einem Rh-Gehalt von 19,1% Masseanteil, entsprechend einer Ausbeute von 94%. Der S-Gehalt im RhJ_3 betrug 0,015%.

Beispiel 2

200 ml einer Lösung von Na_3RhCl_6 in 0,05 M Salzsäure mit einem Rh-Inhalt von 20 g wurden unter Rühren langsam mit 3,5 M NaOH-Lösung versetzt, bis ein pH-Wert von 10,8 erreicht war. Man ließ das anfangs rotbraune, dann gelbbraun gefärbte Gemisch 30 min stehen und setzte dann langsam unter Rühren und Kühlen 4 M Salzsäure zu, bis ein pH-Wert von ca. 1 erreicht worden war. Die erhaltene Lösung, die überwiegend Rh(III)-Aquoverbindungen enthielt, wurde von geringen ungelösten Anteilen durch Filtrieren befreit und langsam zu 100 ml einer 1000 g KJ/l enthaltenden Kaliumiodidlösung unter Rühren zugesetzt. Das entsprach ca. 105% des stöchiometrischen Wertes. Die Temperatur der Mischung betrug 95°C, die Zugabezeit 35 min. Anschließend wurde das Gemisch auf ca. 100°C erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Einstellen des Rührens hatte sich innerhalb weniger Minuten der schwarze Niederschlag von RhJ_3 abgesetzt. Man dekantierte die schwach bräunliche Lösung ab und überführte den Niederschlag auf einen Glasfilter. Der RhJ_3 -Niederschlag wurde mehrfach mit heißem Wasser ausgewaschen. Die anfallenden Waschlösungen waren klar und enthielten <0,5% des eingesetzten Rhodiums. Nach dem Trocknen des Niederschlages bei 100°C erhielt man 92 g RhJ_3 mit einem Rhodiumgehalt von 19,8% Masseanteil, entsprechend einer Ausbeute von 91%. Der Cl⁻-Gehalt betrug <0,1%.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist einfach durchführbar und liefert gut reproduzierbare Ergebnisse.

Unter Einsatz handelsüblicher Rhodiumverbindungen wird mit hohem Ausbringen ein gut filtrier- und auswaschbares RhJ_3 ausgebracht, das weitgehend frei von anderen Komponenten ist. Damit wird ein Produkt bereitgestellt, das insbesondere für die Herstellung von hochaktiven Katalysatoren geeignet ist.