

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

## Extraktiv-photometrische Bestimmung von Rhodium unter Verwendung von Diphenylselenoxid

Von

Max Ziegler und Hartmut Schroeder

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 30. September 1966)

Rhodium(III)-chlorid bildet in wäßriger Lösung verschiedenartig aufgebaute Ionen; daher treten auch variante Färbungen auf. Nach den Untersuchungen von Meyer und Kawczyk<sup>1</sup> treten in der braunen wäßrigen Lösung des Chlorids Gleichgewichte folgender Art auf:



bzw.



(Himbeer)-rote Lösungen des Chlorids enthalten nach Grube und Kesting<sup>2</sup> vorwiegend den Komplex  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ , gelbe Lösungen nach Meyer und Kawczyk das Ion  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

Durch Erwärmen beliebig gefärbter Lösungen gelingt es zwar im deutlich salzsauren  $\text{pH}$ -Bereich rasch, rote, und unter Pufferung mit Ammonium- oder Natriumacetat, gelbe Lösungen zu erhalten, doch ergeben sich keine sehr sauberen Spektren.

### Die Extraktionsverhältnisse

Der Komplex  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  bzw.  $[\text{RhCl}_4]^-$  ist zwar unter Verwendung von Tributylammoniumsalz in geringerem Ausmaß, durch Verwendung von Triphenylselenoniumsalz bereits recht gut extrahierbar, jedoch erscheinen die erreichbaren Spezifitäten nicht sehr günstig. Oben erwähnte Aquo- bzw. Hydroxokomplexe sind wegen ihres hydrophilen Charakters nicht extrahierbar. Mit Diphenylselenoxid reagieren diese Komplexe nur langsam. Die reinen Chlorokomplexe setzen sich jedoch mit diesem Reagens rasch um unter Bildung der unten beschriebenen Verbindung des Rhodiumchlorids mit einem Mol des substituierten

Selenoxids. Im sauren Bereich besteht aus Lösungen, die 1 bis 6 ml konz. Salzsäure/100 ml enthalten und sonst nach der unten gegebenen Arbeitsvorschrift behandelt werden, quantitative Extrahierbarkeit des Rhodiums. Dabei wird ein Verteilungskoeffizient von  $\alpha = 110$  erreicht (Abb. 1: 5 ml Reagenslösung).

*Darstellung und Eigenschaften der Verbindung*  $\text{RhCl}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeO}$ . Oberflächlich trockenes  $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (Dr. Th. Schuchardt) ist in Methanol gut löslich. Eine Lösung von 250 mg des Chlorids in 100 ml Methanol wird tropfenweise mit 3 ml gesättigter methanolischer Lösung von Diphenylselenoxid versetzt. Von dem sogleich ausfallenden Produkt

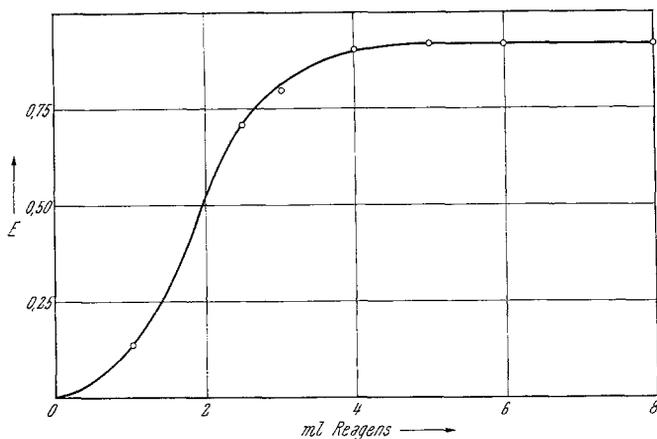


Abb. 1. Reagensabhängigkeit der Extraktion

dekantiert man ab. Aus der Mutterlauge scheiden sich innerhalb von 24 Stunden gut ausgebildete rote Kristalle ab. Beide Produkte zeigen nach dem Waschen mit 15 ml eines Gemisches Methanol—Petroläther 1 : 1 und erfolgtem Trocknen den Schmelzpunkt  $212^\circ \text{C}$ . Die Analyse der Produkte ergibt die Zusammensetzung  $[\text{RhCl}_3 \cdot \text{OSe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ . Die Untersuchung der kernmagnetischen Resonanz zeigt die Abwesenheit von Protonen, die auf das Vorliegen einer Oniumverbindung hindeuten würden. Das IR-Spektrum zeigt keine Banden einer HO-Absorption.

*Die Verhältnisse der spektralen Absorption* im Sichtbaren und nahen UV-Bereich werden in Abb. 2 wiedergegeben. Oben beschriebene Verbindung in Methylenchlorid gelöst zeigt Absorptionsmaxima bei 512 und im kurzwelligen Bereich um 400 nm (Kurve I). In Extrakten des Rhodiums bei Reagensüberschüssen bleibt die Lage des erstgenannten Maximums erhalten, während das zweite Maximum in den langwelligen Bereich verschoben ist (Kurve II). Kurve III zeigt die Absorption einer wässrigen Lösung von  $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , Kurve IV die einer Lösung

von Diphenylselenoxid in Methylenchlorid. Aus den Spektren ergibt sich, daß in nichtwäßrigen Lösungen der dargestellten Rhodiumverbindung Dissoziation des Diphenylselenoxids erfolgt. Da das substituierte Selenoxid oberhalb von 450 nm nur eine recht geringe Absorption aufweist, kann die photometrische Bestimmung des Rhodiums bei 512 nm erfolgen, und man kann gegen Methylenchlorid photometrieren, so daß sich zumeist die Herstellung eines Blindextraktes erübrigt.

Die IR-Absorption der SeO-Bindung des Diphenylselenoxids bei 826 und  $\sim 811 \text{ cm}^{-1}$  ist in der Verbindung  $[\text{RhCl}_3 \cdot \text{OSe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$  in das

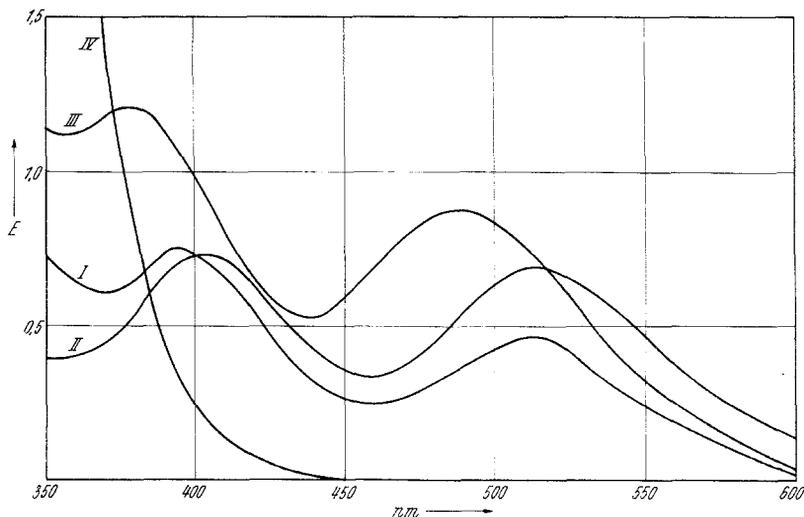


Abb. 2. Die spektralen Verhältnisse der Absorption

Gebiet um  $740 \text{ cm}^{-1}$  verschoben, und koinzidiert offenbar mit der Bindungsfrequenz  $\text{H}_5\text{C}_6\text{—Se}$ .

#### Arbeitsvorschrift

Die von Salpetersäure freie Probelösung wird auf 10 bis 20 ml eingeeengt, und mit soviel konz. Salzsäure versetzt, daß ihr Gehalt an konz. Säure 1 bis 5 ml ausmacht. Dann erhitzt man die Lösung 5 Minuten lang bis zum Sieden. Nach erfolgtem Abkühlen überführt man in den Schütteltrichter und füllt mit Wasser auf 100 ml auf. Die Extraktion erfolgt mit 5 ml Reagenslösung in Methylenchlorid durch 3 Minuten langes Schütteln. Nach erfolgter Klärung der nichtwäßrigen Phase läßt man diese durch ein Filterflocken-Stopffilter in einen 10-ml-Meßkolben ab. Dann schüttelt man die wäßrige Phase mit 2 ml Methylenchlorid nach und benutzt diese zum Nachspülen des Filters. Vollständiges Ausspülen des

letzteren erfolgt mit der Menge an Methylenchlorid, die zum Auffüllen der nichtwäßrigen Phase auf 10 ml benötigt wird. Die Extinktionsmessung erfolgt bei 512 nm gegen Methylenchlorid. Farbkonstanz ist für 3 Stunden gegeben. Der Meßbereich liegt für 5 cm Schichtlänge bei 0,1 bis 1,5 mg Rhodium.

### *Diphenylselenoxidreagens*

20%ige Lösung von Diphenylselenoxid in Methylenchlorid.

### *Darstellung von Diphenylselenoxid*

Diphenylselenoxid kann durch Hydrolyse von Diphenylseldibromid ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>SeBr<sub>2</sub> oder auch von Diphenylseldichlorid hergestellt werden. Letzteres entsteht durch Reaktion von Diphenylselen mit Chlor. Diphenylselen kann nach *Krafft* und Mitarb.<sup>3</sup> durch Friedel-Crafts'sche Reaktion neben  $(C_6H_5)_2Se-Se-(C_6H_5)_2$  aus Selentetrachlorid und Benzol gewonnen werden. Bessere Ausbeuten erhält man durch Arbeiten mit einer Lösung von Selen in Selentetrachlorid.

#### a) *Diphenylselen*

79 g Selen (Selen, schwarz, Pulverform Merck Nr. 7714) und 221 g Selentetrachlorid, in etwa 300 ml Benzol suspendiert, werden auf dem Wasserbad unter Rückfluß solange erwärmt, bis möglichst alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Abkühlen werden 1,7 l Benzol (über Natriumdraht getrocknet) hinzugefügt. Diese Lösung kühlt man gut in einem 3-l-Becherglas mit Eis—Kochsalz. Unter Rühren mit einem V-2-A-Stahlrührer gibt man nun portionsweise 550 g wasserfreies Aluminiumchlorid hinzu, wobei stets das Aufhören der HCl-Entwicklung abzuwarten ist, und keine stärkere Erwärmung des Reaktionsgemisches eintreten soll. Nach beendeter Reaktion gießt man vorsichtig in ein 5-l-Becherglas ein, das 1 l Wasser und 1 kg Eisstückchen enthält, eventuell unter Zugabe weiterer Portionen Eis. Vom Reaktionsgemisch trennt man im Scheidetrichter die Benzolphase ab und entfernt hieraus durch Destillation unter Normaldruck das Benzol. Zum braunen öligen Destillationsrückstand setzt man pro 50 ml 30 g Kupferpulver und destilliert im Wasserstrahlpumpen-Vakuum das Diphenylselen vorsichtig ab (etwa 160° C). Das Destillat ist meist schwach braun gefärbt.

#### b) *Diphenylseldichlorid*

Diphenylselen, in dem zwei- bis vierfachen Volumen Methanol gelöst, wird unter Rühren mit einem mäßigen Chlorstrom behandelt. Das Dichlorid fällt in weißen Kristallen aus. Das Einleiten des Chlors setzt man solange fort, bis die überstehende Lösung schwach grünlich gefärbt

ist. Das Diphenylselenidchlorid wird nach scharfem Absaugen weiter verarbeitet.

c) *Diphenylselenoxid*

Nach obiger Vorschrift gewonnenes Diphenylselenidchlorid wird in kleinen Portionen in der Reibschale mit 10%iger Natronlauge verrieben. Dann erwärmt man einige Zeit mit überschüssiger Natronlauge auf 50° C, und läßt auskristallisieren. Nach dem Abfiltrieren erwärmt man das Produkt noch einige Zeit mit wenig Wasser auf 50° C. Diphenylselenoxid schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 80° C und zeigt nach viertägigem Trocknen bei 70 bis 80° den Schmelzpunkt von 108/109° C.

*Spezifität des Verfahrens*

Mit Palladium- und Gold(III)-ionen bildet Diphenylselenoxid in salzsaurer Lösung ebenfalls extrahierbare Verbindungen. Palladium ist vor Durchführung der Arbeitsvorschrift als Palladium-Phenylacetylid<sup>4</sup>, Gold als Polyäthylenglykol-Tetrachloraurat<sup>5</sup> abtrennbar. Neben den Ionen  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  und  $Ni^{2+}$  läßt sich Rhodium nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift bis zu folgenden Verhältnissen bestimmen  $Rh^{3+} : Zn^{2+} : Al^{3+} : Mn^{2+} : Co^{2+} : Ni^{2+} = 1 : 10000 : 800 : 10000 : 2500 : 2500$ . Kupfer(II)- und Eisen(III)-salz werden unter den genannten Arbeitsbedingungen ebenfalls in etwas stärkerem Maße extrahiert. Sie können jedoch in eine phosphorsäurehaltige, wäßrige Phase quantitativ rückverteilt werden. Zu diesem Zweck schüttelt man die gesammelte nichtwäßrige Phase mit folgendem Gemisch: 15 ml Wasser, 2 ml konz. Phosphorsäure, 0,5 ml Diphenylselenoxidreagens. Nach erfolgtem Abtrennen der nichtwäßrigen Phase füllt man diese mit Methylenchlorid zur Marke auf und photometriert. Auf diese Weise kann Rhodium neben 500fachem Eisenüberschuß und neben der 100fachen Menge Kupfer bestimmt werden. Iridium und Osmium stören in Mengen über 1 mg.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeit durch Sachbeihilfen.

**Zusammenfassung**

Innerhalb der substituierten Selenoxide eignet sich Diphenylselenoxid, das in salzsaurer Lösung die Verbindung  $RhCl_3 \cdot OSe(C_6H_5)_2$  bildet, zur extraktiv-photometrischen Bestimmung des Rhodiums besonders neben  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  und  $Fe^{3+}$ .

**Summary**

Among the substituted selenium oxides, diphenylselenium oxide, that in hydrochloric acid solution yields the compound  $RhCl_3 \cdot OSe(C_6H_5)_2$ , is especially suitable for the extractive-photometric determination of rhodium, particularly in the presence of  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Fe^{3+}$ .

### Résumé

Dans le cadre des oxydes de sélénium substitués, le diphényloxyde de sélénium qui forme le composé  $\text{RhCl}_2 \cdot \text{OSe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  en solution chlorhydrique se prête au dosage photométrique par extraction du rhodium, en particulier en présence de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

### Literatur

- <sup>1</sup> *J. Meyer* und *M. Kawczyk*, *Z. anorg. Chem.* **228**, 298 (1936).
- <sup>2</sup> *G. Grube* und *E. Kesting*, *Z. Elektrochem.* **39**, 953 (1933); *G. Grube* und *H. Authenrieth*, *Z. Elektrochem.* **43**, 880, 885 (1937).
- <sup>3</sup> *W. Krafft* und *H. Kaschau*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **29**, 429 (1896).
- <sup>4</sup> *M. Ziegler* und *W. Buchholz*, *Z. analyt. Chem.* **210**, 344 (1965).
- <sup>5</sup> *M. Ziegler*, *Z. analyt. Chem.* **182**, 166 (1961).