

*На правах рукописи*

**Долженко Владимир Дмитриевич**

*Вуз*

**Комплексы родия в щелочных  
растворах и твердой фазе**

*Специальность: 02.00.01 – неорганическая химия*

**Автореферат**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Москва 2003**

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Химического факультета Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель:

доктор химических наук  
Киселев Юрий Михайлович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор, чл.-кор. РАН  
*Мелихов Игорь Витальевич*  
доктор химических наук, профессор  
Буслаева Татьяна Максимовна

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической химии РАН им.  
Н.С. Курнакова

Защита состоится « 19 » сентября 2003 года в 15:30 часов на заседании Диссертационного Совета Д 501.001.51 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу 119992, Москва, ГСП-2, Ленинские горы, д. 1/3, МГУ, химический факультет, ауд. 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Автореферат разослан « 5 » августа 2003 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета Д 501.001.51  
кандидат химических наук



Л.Н. Решетова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Для современной неорганической химии одной из фундаментальных является проблема стабилизации высоких состояний окисления (с.о.) переходных металлов. Наиболее актуально изучение валентных возможностей и методов стабилизации элементов восьмой группы, в частности родия, о чем свидетельствуют периодически появляющиеся в литературе публикации на эту тему.

Для родия в настоящее время достоверно доказано существование гексафторида, однако это соединение малоустойчиво. Для кислородных соединений ожидается большая устойчивость за счет уменьшения стерических затруднений. Однако по данным литературы с.о. +5 для родия достигнуто только в двух соединениях состава:  $MSr_3RhO_6$ , где  $M=Li, Na$ . Столь малое число данных связано с жесткими условиями синтеза, которые применяются при получении сложных оксидов. В мягких условиях, например, в щелочных растворах, следует ожидать получение комплексов в более высоких зарядовых состояниях. Работы в этом направлении ведутся с середины девятнадцатого века, но достоверных данных о числе комплексов, образующихся при окислении родия в щелочных средах, их строении и даже о зарядовом состоянии металла в этих соединениях, в литературе нет. Проблема стабилизации для этих соединений ранее в литературе не рассматривалась.

**Цель работы:** установление строения и свойств комплексов, образующихся при окислении гидроксокомплексов родия(III) и поиск методов их стабилизации.

В процессе работы нами решались следующие задачи:

Во-первых, устанавливали последовательность процессов, протекающих при окислении родия в щелочной среде в различных условиях: выясняли число комплексов, образующихся на различных стадиях, определяли факторы, влияющие на глубину протекания процесса окисления.

Во-вторых, выявляли строение комплексов, образующихся на различных стадиях окисления и условия образования комплексов родия в индивидуальном виде или, по крайней мере, определяли число комплексов, одновременно присутствующих в растворе, и их химические свойства.

В-третьих, определяли возможность выделения комплексов родия в высоких с.о. в твердую фазу, в частности, в виде матричных систем и изучали свойства полученных образцов.

Работа проводилась при поддержке РФФИ (99-03-32488, 02-03-33010) и «Программы Университеты России».

**Научная новизна.** Впервые установлена схема процессов, протекающих при действии различных окислителей (озон, гипохлорит- и гипобромит ионы, персульфат ион, электрохимическое окисление) на растворы гексагидрохлорокомплекса родия(III) в щелочах (LiOH, NaOH и CsOH) различной концентрации (0.5 – 20 моль/л).

Показано, что при окислении образуется не менее 7 комплексов ранее не описанных в литературе. Впервые доказано образование комплекса родия(VI) при окислении в щелочной среде.

Впервые доказано строение гидрохлорокомплекса родия(IV) на основании данных ЭПР и электронной спектроскопии.

Предложено строение биядерного гидрохлорокомплекса родия(IV), образующегося в щелочной среде. Впервые доказано образование биядерного комплекса родия(III) с мостиковой супероксо-группой. Получены экспериментальные подтверждения существования комплекса родия(V) в растворе.

Впервые показана возможность перевода комплексов родия в высоких с.о. в твердую фазу путем сорбции из раствора на поверхности различных соединений и с использованием метода соосаждения, на примере вольфраматов, молибдатов, сульфатов щелочноземельных металлов, фосфата, телурата лития.

Впервые показана возможность стабилизации комплекса родия(VI) в матрице фторида лития и комплекса родия(V) в матрице фторида натрия.

**Практическая значимость.** Предложена иодометрическая методика определения концентрации родия в растворе. Разработана методика количественного определения содержания парамагнитных комплексов в растворе с использованием метода ЭПР спектроскопии. На примере комплексов меди проведено сравнение этой методики с классическими, показана возможность безэталонового определения содержания парамагнетика.

Предложены методики количественного извлечения малых количеств родия из щелочных растворов различной концентрации, основанные на соосаждении с LiF и сорбции на молибдатах и вольфраматах щелочноземельных элементов. Они могут использоваться для концентрирования родия и при анализе на содержание родия в сильнощелочных растворах.

**Апробация работы.** Результаты работы обсуждались на международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов-98”, “Ломоносов-99”, “Ломоносов-2000”, “Ломоносов-2001”, «Ломоносов-2002» (Москва, МГУ 1998-2002), научной конференции «Ломоносовские чтения» (Москва, МГУ), VII международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 1998), XVII Международном Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Москва, 2001), XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001).

**Публикации по работе.** По материалам диссертационной работы опубликовано 2 статьи в «Журнале неорганической химии» и 2 статьи в «Докладах академии наук» (серия «Химия»), тезисы 12 докладов на различных конференциях.

**Методы исследования и использованное оборудование.**

Твердые соединения изучали рентгенографически с помощью дифрактометров ДРОН-3 (CuK $\alpha$  – излучение) и STOE (Ge – монохроматор, CuK $\alpha$  или CoK $\alpha$  – излучение). Электронные спектры растворов получали на двухлучевых спектрофотометрах “SPECORD UV VIS” (область 200-800 нм), “SHIMADZU UV-315 PC” (область 200–1350 нм) и однолучевом “СФ-2000” (область 190-1100) ( $l = 10,0$  мм). Спектры ЭПП регистрировали на радиоспектрометрах “RADIOPAN SE/X-2544” в X- диапазоне при температуре 77К и “VARIAN E4” в X- диапазоне при температуре от 77К до 298К. Спектры КР растворов получены на приборе ДФС-24 в области спектра 600–1200 см<sup>-1</sup>, длина волны возбуждающего излучения 5145Å. Спектры КР твердых образцов получали на КР-спектрометре с Фурье-анализатором Raman-950 фирмы Nicolet в диапазоне от 0 до 4000см<sup>-1</sup> (Ge- детектор, охлаждаемый жидким азотом). Электронную дифракцию и микрофотографии твердых образцов изучали с помощью электронного микроскопа JEM – 2000 FXII.

Интерпретацию спектров ЭПР, включая определение экспериментальных значений  $g$ -факторов и расчет параметров поля лигандов, проводили с использованием пакета программ *EPR-D5* версии 3.0 (Комозин П.Н., Э. Бернгардт *ГЕОХИ РАН*, 1996). Разработана методика определения концентрации парамагнитных комплексов в растворе на примере аквакомплексов меди(II) с применением метода ЭПР. Полученные данные (ЭПР) хорошо согласуются с иодометрической методикой.

Квантово-химические расчеты кластеров  $K_{10}(WO_4)_4(MO_4)$  (где  $M = W, Rh$ ) выполнены неэмпирическим методом с применением пакета программ PC GAMESS с использованием ограниченного метода Хартри-Фока в сочетании с приближением эффективного остоного потенциала.

#### **На защиту выносятся:**

1. Результаты исследования процессов, протекающих при окислении родия в щелочной среде в различных условиях.
2. Результаты установления строения комплексов, образующихся на различных стадиях окисления и изучения химических свойств этих комплексов.
3. Результаты изучения возможности выделения комплексов родия в высоких с.о. в твердую фазу и свойств полученных образцов.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов. Работа изложена на 152 страницах машинописного текста и содержит 63 рисунка и 27 таблиц. Список цитируемой литературы включает 120 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

## Исследование процессов, протекающих при окислении родия в щелочной среде

Таблица 1

## Условия окисления гидроксокомплекса родия(III)

Щелочь	Концентрация щелочи	Окислитель
1. LiOH	1-5M	O <sub>3</sub> , LiOCl, LiOBr
2. NaOH	1-20M	O <sub>3</sub> , NaOCl, NaOBr, Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , э/х
3. KOH	1-17M	O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , KOCl, KOBBr, э/х
4 CsOH	5, 10M	O <sub>3</sub> , CsOBr

В работе изучались процессы окисления производных родия(III) в литиевой, натриевой, калиевой и цезиевой щелочах. В качестве окислителей использовались озон, персульфат-ион, гипобромит, гипохлорит, электрохимическое окисление (табл. 1). Варьировалась также температура, при которой проводили эксперименты. На основании данных ЭПР и электронной спектроскопии установлено, что в растворе в присутствии окислителей существует сложная система превращений, в которой участвуют, по крайней мере, семь комплексов (далее для простоты они обозначаются римскими цифрами). Магниторезонансные параметры комплексов, дан-

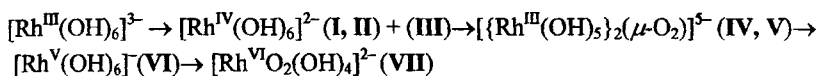
ные электронной спектроскопии и спектроскопии КР представлены в табл. 2.

Таблица 2

## Комплексы родия, образующиеся при окислении щелочных растворов гидроксокомплекса родия(III)

N	Параметры g - тензоров комплексов				Полосы поглощения в ЭСП см <sup>-1</sup>	Линии в спектре КР см <sup>-1</sup>
	g <sub>x</sub>	g <sub>y</sub>	g <sub>z</sub>	g <sub>max</sub>		
I	2,358(1)	2,358(1)	1,810(1)	2,175	22800	
II	2,458(2)	2,269 (1)	1,806(3)	2,178	22800	
III	2,128(2)	2,128(2)	2,260(2)	2,170	26500	
IV	2,130(4)	2,060(3)	1,976(3)	2,055	23400 14900 13200	1062
V	2,098(1)	2,052(1)	2,016(1)	2,055		
VI					16100	разл.
VII	2,349(1)	2,194(1)	1,973(1)	2,172	18900	разл.

В соответствии с полученными данными, предлагается следующая схема процессов, протекающих при окислении:



### Окисление персульфат-ионом

При окислении персульфат-ионом существует зависимость природы продуктов окисления от соотношения  $[\text{Rh}(\text{III})]:[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$  (рис.1). При недостатке окислителя ( $[\text{Rh}(\text{III})]:[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] < 1:2$ ), вне зависимости от концентрации щелочи, на начальной стадии в ЭПР спектре фиксируется сигнал комплекса **III**, при длительной экспозиции образуется соединение **IV**. Добавление избытка персульфата ( $[\text{Rh}(\text{III})]:[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \gg 1:2$ ) приводит к быстрому образованию комплекса **IV** (зеленая окраска раствора), а затем примерно через сутки соединений **VI** и **VII** (в зависимости от преобладания одного из комплексов - синяя или фиолетовая окраска).

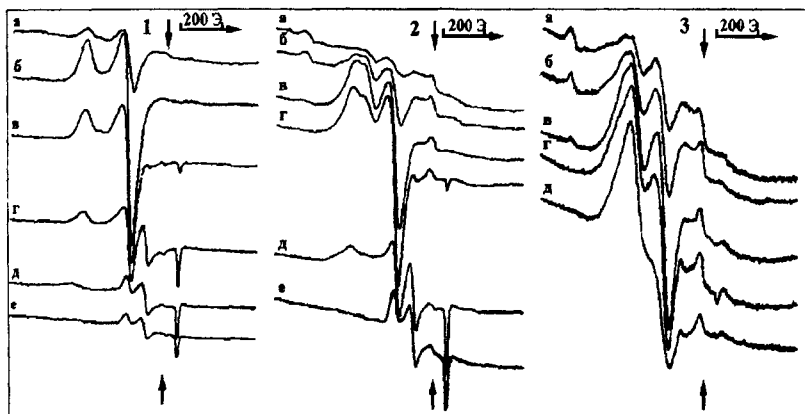


Рис 1. Серии ЭПР спектров замороженных растворов, полученных при окислении гидросокомплекса родия(III) в 1 моль/л NaOH персульфат-ионом при комнатной температуре, при различных мольных соотношениях:

1.  $[\text{Rh}]:[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 1:2$  в течение 2(а), 10(б), 20(в), 45(г), 80(д) и 240(е) минут;
2.  $[\text{Rh}]:[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 1:1$  в течение 2(а), 5(б), 20(в), 45(г), 120(д) и 240(е) минут;
3.  $[\text{Rh}]:[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 2:1$  в течение 5(а), 10(б), 45(в), 150(г), минут и 22(д) часа.

### Окисление озоном

По данным ЭПР и электронной спектроскопии при барботировании через раствор гидросокомплекса родия(III) озон-кислородной смеси (~10%  $\text{O}_3$ ) в растворах NaOH и KOH (при концентрации  $> 1$  моль/л) на первой стадии окисления (в течение 5-10 мин) происходит образование комплексов **I** и **II**, а в качестве побочного продукта фиксируется присутствие бесцветного комплекса **III**. Дальней-



шее барботирование приводит к получению соединений **IV** и **V**. После этого длительное ( $> 3$ ч) озонирование при охлаждении, при нагревании или при комнатной температуре не приводит к изменениям. В результате озонирования горячих (выше  $40^{\circ}\text{C}$ ) растворов выпадает зеленый, рентгеноаморфный осадок, представляющий собой по данным ЭПР супероксосоединение родия(III). Озонирование растворов гидроксокомплекса родия в насыщенном растворе  $\text{LiOH}$  позволяет получить в качестве конечного продукта окисления соединение **VII**, однако при прекращении озонирования происходит его разложение до комплекса **IV** с выделением кислорода. При концентрации щелочи  $\sim 0.5$  моль/л на начальной стадии окисления по данным ЭПР образуется комплекс **III**, хотя видимых изменений не наблюдается. Дальнейшее окисление приводит к появлению слабого сигнала комплекса **IV** в ЭПР спектре и постепенному изменению окраски раствора на зеленую.

#### Окисление гипохлорит- и гипобромит-ионами

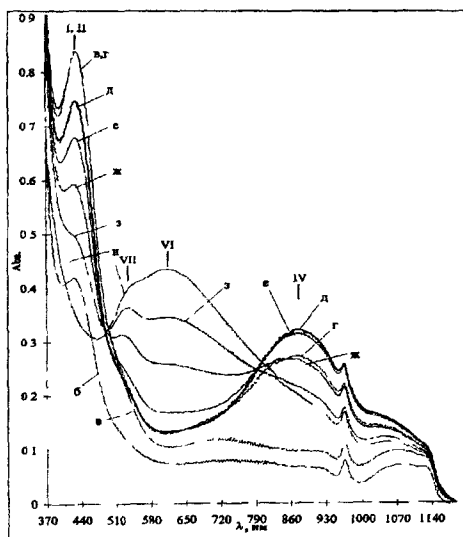


Рис.2. Серия электронных спектров растворов, полученных при окислении гидроксокомплексов родия(III) гипохлоритом в 10моль/л  $\text{NaOH}$ , в течение: 2(б), 5(в), 12(г), 20(д), 30(е) 60(ж), 120(з) минут и 1 суток(и).

При недостатке окислителя ( $[\text{Rh}]:[\text{XO}^-] \ll 1$ , где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) образуется бесцветный комплекс **III**. При соотношении  $[\text{Rh}]:[\text{XO}^-] \sim 1$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) удается получить соединения **I** и **II** с небольшой примесью комплекса **IV**. При небольшом избытке окислителя  $1 < [\text{Rh}]:[\text{XO}^-] < 4$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), образуется в основном диамагнитный комплекс **VI**, а при большем содержании окислителя происходит последовательное образование всех комплексов **I–VII**, однако концентрации комплексов **III** и **V** в этом случае незначительны (рис. 2).

### *Электрохимическое окисление*

Растворы комплекса  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{2+}$ , полученного растворением гидроксида родия(III) в растворах щелочей, подвергали анодному окислению в условиях технического электролиза ( $U \approx 2+2.5\text{В}$ ,  $I \sim 0.4\text{А}$ , длительность электролиза до 3ч). При этом удастся получить комплексы **I**, **II**, **IV**. В некоторых опытах был получен комплекс **VI**, однако выяснить условия его воспроизводимого образования не удалось. Интересно, что зависимости от концентрации и природы щелочи при электрохимическом окислении не наблюдается. Преимущественно образуется комплекс **IV**, который является конечный продуктом при варьировании потенциала в указанных выше пределах.

Нами предпринимались попытки окисления производных родия в растворах с концентрацией щелочи выше 20 моль/л, что может быть достигнуто лишь при повышении температуры. Проведена большая серия экспериментов по окислению (электрохимическому, а также с применением озона) родия(III) в расплаве  $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Изменить механизм окисления при повышении концентрации щелочи не удастся. Конечным продуктом окисления является только соединение **IV**.

### **Строение комплексов, образующихся при окислении**

#### *Комплексы I и II*

ЭПР спектры растворов на начальной стадии окисления представляют собой суперпозицию трех сигналов. Два из них характеризуются аксиальной анизотропией  $g$ -тензора, а один - относительно небольшой ромбической анизотропией (рис. 26а). Параметр  $g_x$  одного из анизотропных сигналов **I** в пределах ошибки измерения совпадает со значением  $(g_x + g_y)/2$  ромбического **II**. Соотношение интенсивности сигналов этих комплексов практически неизменно во всех опытах. В комплексах **I** и **II** родий находится в с.о. +4. Это следует из характерных для низкоспиновой  $d^5$ -конфигурации значений параметров  $g$ -тензора и большой ширины линии в спектрах ЭПР. Для комплексов **I** и **II** в рамках теории  $g$ -тензора низкоспиновой  $d^5$ -конфигурации рассчитаны параметры поля лигандов: **I** ( $k = 0.84$ ,  $\Delta/\lambda = 4.3$ ) и **II** ( $k = 0.83$ ,  $\Delta/\lambda = 3.46$ ,  $V/\lambda = 1.48$ ), где  $k$  - фактор орбитального сокращения, отражающий степень ковалентности связи металл-лиганд. Данные ЭПР спектроскопии и условия образования позволяют предполагать, что **I** и **II** представляют собой гидроксокомплексы родия(IV). Близость параметров кристаллического поля для **I** и  $[\text{Ru}(\text{OH})_6]^{3+}$  ( $k = 0.85$ ,  $\Delta/\lambda = 2.95$ ) позволяет утверждать, что

он является гексагидрохсокомплексом родия(IV). Более низкая симметрия комплекса II, а также данные литературы о строении гидрохсокомплексов родия(III) позволяют считать, что II является биядерным смешановалентным гидрохсокомплексом родия(III, IV) с двумя мостиковыми гидрохсогруппами.

#### Комплекс III

Этому соединению соответствует сигнал в ЭПР спектре ( $g_{\perp} = 2,128(2)$ ,  $g_{\parallel} = 2,260(2)$ ), причем параметр  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ , что свидетельствует об обращении орбиталей (энергия  $d_{xy} < d_{xz} = d_{yz}$ ). Полученных данных недостаточно для выяснения строения, однако, факт образования на первой стадии окисления (еще до начала генерации  $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{2+}$ ) позволяет предположить, что комплекс III является промежуточным соединением при окислении гидрохсокомплекса родия(III) до родия(IV).

#### Комплекс IV

Среднее значение параметров g-тензора ( $g_{\text{iso}} = 2.055$ ) для формы IV характерно для суперохсокомплексов. О том, что сигнал в ЭПР спектре относится к суперохсогруппировке, свидетельствует также малая ширина линии. В спектре КР раствора присутствует линия при  $1062 \text{ см}^{-1}$ , что однозначно свидетельствует о наличии суперохсогруппы в комплексе. По данным литературы концевая суперохсогруппа дает две линии в КР спектре, а мостиковая только одну, это дает основания полагать, что суперохсогруппа в комплексе IV имеет мостиковую природу. В электронном спектре рассматриваемого соединения наблюдается несколько полос. Наличие полосы поглощения при  $14900 \text{ см}^{-1}$  (670 нм), по данным литературы указывает на биядерное строение комплекса с мостиковой суперохсогруппой. Тот факт, что параметры g-тензора этого комплекса не зависят от концентрации щелочи ( $[\text{MOH}] > 5 \text{ моль/л}$ ), позволяет считать, что в координационной сфере родия присутствуют только гидрохсогруппы. Таким образом, совокупность данных полученных с использованием различных методов указывает на следующий состав комплекса:  $[\{\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OH})_3\}_2(\mu - \text{O})]^{5-}$ .

#### Комплекс V

Особенностью этого соединения является то, что все компоненты g-тензора больше  $g_e = 2.0023$  ( $g_1 = 2.098(1)$ ,  $g_2 = 2.052(1)$ ,  $g_3 = 2.016(1)$ ). Узкие линии в спектре ЭПР и значение  $g_{\text{iso}} = 2.055$  свидетельствует о наличии суперохсогруппы в этом соединении.

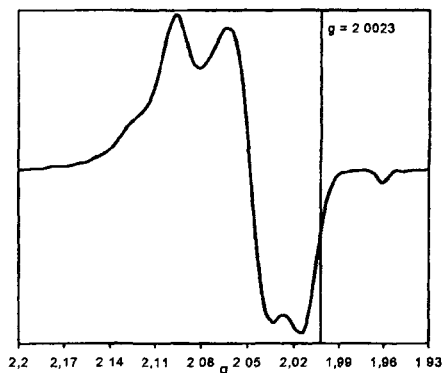


Рис. 3 ЭПР спектр комплекса V с небольшой примесью супероксокомплекса.

В литературе приводятся параметры  $g$ -тензора ( $g_1 = 2.094$ ,  $g_2 = 2.025$ ,  $g_3 = 2.004$ ,  $g_{\text{iso}} = 2.041$ ) для комплекса  $[\{\text{Rh}(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2)]^{2+}$ , которые близки к наблюдаемым для комплекса V; биядерный комплекс с мостиковыми супероксо- и гидроксогруппой известен и для платины(IV). Это позволяет полагать, что в щелочной среде и для родия также возможно существование соединения аналогичного строения:  $[\{\text{Rh}(\text{OH})_4\}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2^-)]^{4-}$ .

#### Комплекс VI

Исчезновение сигнала в спектре ЭПР растворов, образующихся при восстановлении комплекса VII, и наличие в электронных спектрах полосы поглощения с энергией  $16100 \text{ см}^{-1}$  (620 нм), которая не относится к другим соединениям родия, позволяют утверждать существование комплекса VI. Условия его образования, факт восстановления этого соединения до супероксокомплекса, а так же отсутствие сигнала в спектре ЭПР позволяют предполагать, что этот комплекс является соединением родия(V). О его строении судить сложно из-за невозможности получения дополнительных экспериментальных данных.

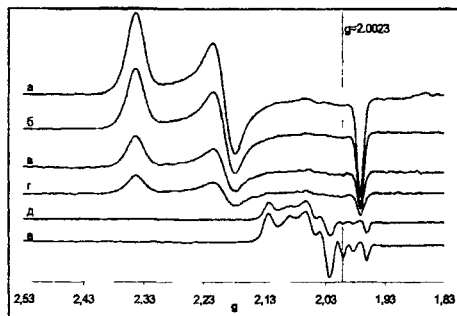


Рис. 4 Серия спектров ЭПР замороженных растворов, полученных при последовательном добавлении раствора перекиси водорода к раствору комплекса VII в 5M LiOH.

#### Комплекс VII

Согласно данным ЭПР спектроскопии в этом комплексе металл находится в низкоспиновой  $d^3$ -конфигурации. Это подтверждается данными, полученными при изучении восстановления перекисью водорода (рис. 4). Низкоспиновая  $d^3$ -конфигурация возможна только при сильном искажении комплекса, что может реализоваться

в анионе  $[\text{RhO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ . Аналогом этого комплекса выступает оксогидроксиокомплекс осмия(VI) такого же строения  $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ . В электронном спектре формы VII присутствует полоса поглощения при  $18900 \text{ см}^{-1}$  (529 нм). Различие в электронном строении Os(VI) и Rh(VI) должно приводить к красному смещению полосы с переносом заряда в случае родия, что и наблюдается.

#### Матричные системы для стабилизации комплексов родия в высоких с.о.

В связи со сравнительно низкой устойчивостью комплексов родия в высоких с.о. в растворе актуальна проблема их стабилизации. Попытки получения твердых родатов щелочных и щелочноземельных металлов из раствора не увенчались успехом. Метод матричной стабилизации здесь является одним из наиболее перспективных. Поэтому нами проводилось изучение возможности стабилизации родия в различных матрицах. Проблема выбора матриц для стабилизации комплексных ионов, образующихся в растворе, в литературе не рассматривалась.

#### Квантово-химические расчеты

Нами проводились квантово-химические расчеты кластеров

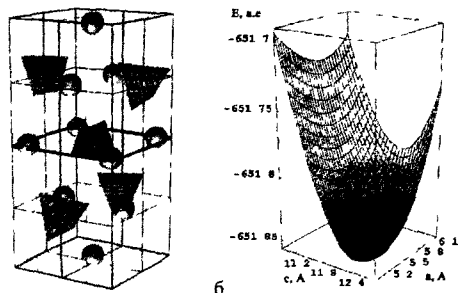


Рис. 5. (а) - Результаты полной оптимизации модельного кластера  $\text{K}_{10}[(\text{WO}_4)_5]$ ; (б) - поверхность потенциальной энергии кластера  $\text{K}_{10}[(\text{WO}_4)_5]$ , полученная методом условной оптимизации,  $a$  и  $c$  - параметры элементарной ячейки.

$\langle \text{K}_{10}(\text{WO}_4)_4(\text{MO}_4) \rangle$ , где  $M = \text{W}, \text{Rh}$  (рис. 5а) с целью моделирования замещения тетраэдрического иона  $\text{WO}_4^{2-}$  на  $\text{RhO}_4^{2-}$  в структуре шеелита и изучение влияния такого замещения на изменение структурных параметров решетки. Для оценки изменения структурных параметров кристаллической решетки при замещении родием использовали две процедуры. Первая состояла в сравнении

конфигураций исходного и замещенного комплексов, полученных прямой оптимизацией геометрии. В соответствии со вторым подходом атомы располагали в соответствии с их относительными координатами в ячейке, а энергию системы рассматривали как функцию параметров элементарной ячейки (рис. 5б). Результаты обоих подходов качественно хорошо согласуются.

Полученные результаты свидетельствуют о существовании минимума на потенциальной поверхности, соответствующего замещенному кластеру. Это под-

тверждает возможность замещения иона  $\text{WO}_4^{2-}$  на  $\text{RhO}_4^{2-}$ . Кроме того из расчетов следует, что замещение должно приводить к значительному увеличению параметра  $c_0$  элементарной ячейки.

Мы полагали, что замещение может быть достигнуто путем соосаждения из раствора. Однако, как было показано в работе, в случае молибдатов и вольфраматов щелочноземельных элементов и ряда других соединений при соосаждении наблюдается концентрирование родия вблизи поверхности кристаллитов, и не наблюдается внедрения в кристаллическую решетку. Также было показано, что механизм захвата имеет, по-видимому, сорбционную природу.

### *Сорбция из раствора*

Рассматривали возможность сорбционного захвата комплексов родия (V) и (VI) на поверхности большой серии малорастворимых солей щелочных и щелочноземельных металлов. Для определения локализации парамагнитных комплексов родия твердые образцы обрабатывали раствором перекиси водорода. При расположении парамагнетика вблизи поверхности сигналы в спектре ЭПР мгновенно исчезают. Показано, что использованные субстраты можно разделить на несколько групп.

К первой группе относятся  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ ,  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{JO}_6$ ,  $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ ,  $\text{KBF}_4$ ,  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ; эти соединения не сорбируют комплексы родия.

К второй группе относятся  $\text{Ca}(\text{JO}_4)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{JO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ . Помещение порошков этих веществ в раствор комплексов VI и VII приводит к количественному извлечению родия из раствора, однако по данным ЭПР спектроскопии на поверхности после сорбции происходит образование нового соединения, отличающегося от тех, что присутствуют в растворе.

Остальные же изученные вещества, к ним относятся  $\text{MMoO}_4$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ),  $\text{MWO}_4$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ),  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , сорбируют комплекс родия(VI), при этом не наблюдается значительного восстановления родия(VI). Большая часть данных получена при изучении вольфраматов и молибдатов бария.

### *Сорбция на поверхности молибдатов и вольфраматов ЦЗМ*

Для образцов молибдатов и вольфраматов щелочноземельных металлов изучали влияние метода получения (сорбция или соосаждение) на свойства системы и содержания родия на параметры элементарных ячеек; кроме того, изучали ус-

тойчивость во времени. Определяли возможность использования этих соединений для количественного извлечения родия из щелочных растворов.

Данные ЭПР спектроскопии и результаты восстановления перекисью водорода для образцов, полученных в результате соосаждения и сорбции, совпадают, что позволяет полагать сходную природу захвата при использовании двух этих методов. Следует отметить, что параметры  $g$ -тензора зависят от природы катиона (табл. 3).

**Таблица 3**

**Характерные значения параметров  $g$ -тензора комплекса родия(VI) на поверхности соединений  $MЭО_4$  (где  $Э = S, Mo, W$ ;  $M = Ca, Sr, Ba$ )**

	$g_1$	$g_2$	$g_3$
<b>Rh(VI)<sub>ср</sub></b>	2,349(1)	2,194(1)	1,973(1)
<b>Ba</b>	2,379(3)	2,218(2)	1,961(1)
<b>Sr</b>	2,355(4)	2,206(3)	1,962(1)
<b>Ca</b>	2,348(2)	2,211(2)	1,966(1)

Из полученных данных можно сделать следующие заключения.

Во-первых, изменение параметров  $g$ -тензора при переходе их раствора на поверхность различных соединений свидетельствует о некотором изменении электронного строения, которое вызвано, скорее всего, образованием новых связей и, как следствие, изменением геометрии комплекса.

Во-вторых, различия в параметрах  $g$ -тензора не столь велико, чтобы можно было говорить о значительном изменении ближнего координационного окружения. Т.е. данные ЭПР соответствуют предположению о сорбции комплекса на поверхности и образовании слабых связей, т.е. вероятнее всего – о хемосорбции.

В-третьих, зависимость параметров  $g$ -тензора от природы катиона (табл. 3) позволяет считать, что именно катионы, расположенные вблизи поверхности и обладающие некомпенсированными связями, являются “центрами сорбции”. Это вполне закономерно, если принять во внимание, что в щелочной среде комплексы переходных металлов, как правило, находятся в анионной форме.

Важным результатом, полученным в данной части работы, является установление факта количественного соосаждения и сорбции всех существующих в растворе комплексов родия. Это позволило предложить сорбционную методику извлечения родия из щелочных растворов.

### Матричные системы на основе LiF и NaF

При помещении в раствор порошков LiF и NaF по данным ЭПР и электронной спектроскопии отражения сорбции на них не наблюдается. Тем не менее, в случае соосаждения происходит захват комплексов родия образцами на стадии роста кристаллов. Согласно полученным данным время формирования осадка не влияет на захват. На рис. 6 представлена зависимость содержания комплекса родия(VI) в образце LiF от объема добавленного раствора перекиси водорода, аналогичная картина наблюдается и для NaF.

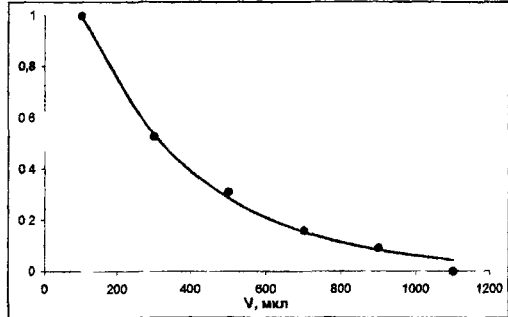


Рис. 6. Относительное изменение интенсивности сигнала Rh(VI) в спектре ЭПР матричной системы на основе LiF от объема введенного раствора  $H_2O_2$

Перекись водорода вызывает немедленное восстановление комплекса родия (VI), поэтому постепенное исчезновение сигнала свидетельствует о восстановлении родия по мере растворения образца. Это позволяет утверждать, что родий находится в объеме образцов, а не концентрируется на их поверхности.

В случае фторида лития сигнал ЭПР родия(VI) в образце фиксируется и через год с момента получения. Изучение термической устойчивости (рис. 7) показало, что

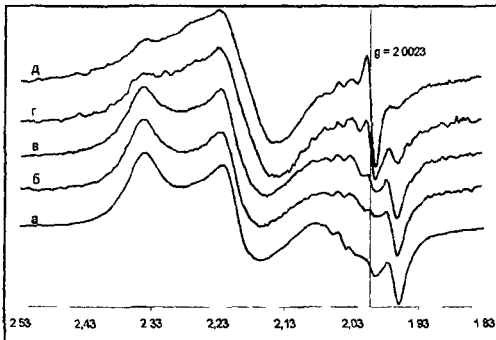


Рис. 7. Серия спектров ЭПР образцов фторида лития, содержащих комплекс родия(VI), выдержанных при различных температурах: (а) 20°C, (б) 55°C, (в) 80°C, (г) 100°C, (д) 120°C.

при нагревании все комплексы, разлагаются, причем температура начала разложения в случае фторида лития составляет 80- 90°C, а в случае фторида натрия – 50-60°C. Для матричных систем на основе LiF, NaF наблюдается значительное повышение устойчивости комплексов родия по сравнению с растворами и рассмотренными ранее твердыми системами.



Параметры  $g$ -тензора сигнала комплекса родия(VI) в матрице LiF ( $g_1=2.353(2)$   $g_2=2.205(1)$   $1.959(1)$ ) близки к наблюдаемым для комплекса в растворе, что позволяет предполагать одинаковое строение. Отличительной особенностью матричных систем на основе NaF является то, что сразу после осаждения образцы диамагнитны. При их хранении или нагревании наблюдается появление двух сигналов в ЭПР спектре, причем один из них относится к комплексу родия(VI) ( $g_1=2.337(4)$   $g_2=2.196(3)$   $1.961(1)$ ), а второй ( $g_1=2.088(2)$ ,  $g_2=2.041(1)$ ,  $g_3=2.028(1)$ ) близок по форме и значениям параметров  $g$ -тензора к супероксокомплексу родия(III) (соединение V), образуемому в растворе при восстановлении родия(V). Это позволяет предполагать наличие процесса диспропорционирования.

На основании полученных данных, мы считаем, что при осаждении из щелочного раствора, содержащего комплексы родия(V) и родия(VI), NaF селективно захватывает комплекс родия(V), который способен к диспропорционированию.

В матрицах на основе LiF и NaF родий распределен в объеме образца, что может быть объяснено несколькими механизмами внедрения.

Во-первых, окклюзией, т.е. захватом раствора кристаллами на стадии роста. (Это предположение однако не позволяет объяснить количественное выделение родия из раствора, а также изменение параметров  $g$ -тензора сигнала комплекса родия(VI) в случае LiF и диамагнетизм свежесаженных матриц на основе NaF).

Во-вторых, распределением примеси в объеме кристаллов вблизи дислокаций или на межкристаллитных границах. (При таком механизме захвата примеси и концентрировании примеси вблизи поверхности растущих кристаллов можно ожидать полного захвата примеси из раствора).

В-третьих, сокристаллизацией.

По данным ЭПР спектроскопии комплекс родия(VI) не претерпевает кардинальных изменений при переходе из раствора в твердую фазу, поэтому можно отбросить варианты образования твердых растворов замещения, внедрения, дополнения и вычитания. В данном случае под сокристаллизацией понимается переход в объем твердой фазы комплексного иона с размещением в одном или нескольких узлах кристаллической решетки.

Захват комплексов родия образцами LiF и NaF можно объяснить либо стабилизацией комплексов родия вблизи дислокаций или на межкристаллитных границах, либо сокристаллизацией. Получить прямые доказательства реализации конкретного механизма не представляется возможным.

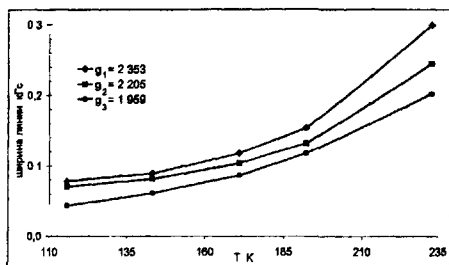


Рис. 8. Изменение ширины 3-х компонент сигнала комплекса родия в матрице фторида лития в ЭПР спектре от температуры.

линии в спектре определяют спин-решеточные взаимодействия. Это убедительно, хотя и косвенным образом свидетельствует в пользу модели образования твердого раствора комплекса родия(VI) в матрице фторида лития. В качестве рабочей гипотезы можно предположить замещение фрагмента  $[\text{LiF}_6]^{5-}$  на октаэдрический комплекс родия(VI) с компенсацией заряда за счет замещения части ионов  $\text{F}^-$  на ионы  $\text{O}^{2-}$ . Размеры октаэдрического комплекса родия и фрагмента  $[\text{LiF}_6]^{5-}$  близки, что делает данное предположение вполне вероятным. Отсутствие зависимости параметра кристаллической решетки ( $a = 4,039 \pm 0,001$ ) от содержания комплекса родия в матрице может быть связано, во-первых, с малым содержанием родия, во-вторых, с уже отмечавшейся близостью размеров фрагментов.

Матричные системы на основе фторидов лития и натрия, несмотря на изоструктурность соединений, значительно различаются. Во-первых, в случае фторида натрия наблюдается захват только комплекса родия(V), в случае фторида лития захватывается также комплекс родия(VI). Во-вторых, различается устойчивость комплексов в этих матрицах: в случае фторида натрия наблюдается диспропор-

Для уточнения механизма захвата нами проводилось изучение зависимости ЭПР спектров  $\text{LiF}$  от концентрации родия и температуры съёмки\*. Показано, что ширина линии не зависит от концентрации, и сильно зависит от температуры (рис. 8). Это позволяет утверждать, что спин-спиновые взаимодействия слабы, а ширину

\* Ширина линии в спектре ЭПР зависит от взаимодействия парамагнитных центров между собой (спин-спиновое взаимодействие) и парамагнитного центра с колебаниями решетки (спин-решеточное взаимодействие). При повышении концентрации парамагнитных центров должно происходить усиление спин-спинового взаимодействия, что приводит к увеличению ширины линии, в то время как спин-решеточное взаимодействие остается неизменным. При повышении температуры колебания решетки увеличиваются, это должно приводить к значительному уширению линии. Спин-спиновое взаимодействие в магнитно-разбавленных образцах практически не зависит от температуры.

ционирование. В-третьих, предположительно реализуется различный механизм захвата комплексов родия. Это связано, вероятно, со значительным различием ионных радиусов катионов:  $\rho(\text{Li}^+) = 0.76\text{Å}$ ,  $\rho(\text{Na}^+) = 1.02\text{Å}$ , и большей склонностью лития к образованию ковалентных связей.

Сравнительно низкая растворимость фторида лития, высокая «емкость» кристаллов этого соединения при захвате комплексов родия из раствора, а также возможность реализации количественного захвата позволило предложить метод соосаждения с LiF в качестве методики извлечения родия из разбавленных щелочных растворов.

Автор выражает благодарность Кокшарову Ю.А., Комозину П.Н., Спиридонову Ф.М., Тананаеву И.Г., Чумаевскому Н.А., Езерской Н.А. за интерес к работе и ценные советы.

### Выводы

1. С использованием комплекса физико-химических методов, включающих спектроскопию ЭПР, электронную спектроскопию и спектроскопию КР, а также методов химического анализа изучены процессы, протекающие при окислении гидроксокомплексов родия в щелочной среде. Впервые предложена схема процессов. Показано участие в них не менее 7 комплексов, определено влияние различных факторов на протекание процессов окисления.
2. Определены условия образования гидроксокомплексов родия(IV). Получены экспериментальные подтверждения строения моноядерного гексагидроксокомплекса родия(IV), впервые предложено строение биядерного гидроксокомплекса родия(IV).
3. На основании данных спектроскопии ЭПР, электронной спектроскопии и спектроскопии КР, с привлечением данных литературы по электрохимическому изучению данных систем, впервые доказано строение биядерного супероксокомплекса родия(III) с мостиковой супероксогруппой.
4. Получены экспериментальные свидетельства образования комплексов родия(V) и родия(VI). Для комплекса родия(VI) предложено строение  $[\text{RhO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ . Для комплекса родия(V), изолированного в матрице фторида натрия, показано наличие процесса диспропорционирования.
5. Разработана методика определения содержания парамагнитных комплексов в растворе с использованием метода ЭПР спектроскопии. Проведен сравнительный анализ данной методики с классическими, показана возможность безэталонного определения содержания парамагнетиков.
6. Показана возможность сорбции комплексов родия в высоких с.о. на поверхности  $\text{MЭO}_4$  (где  $\text{M}=\text{Ca, Sr, Ba}$ ;  $\text{Э}=\text{W, Mo}$ ),  $\text{SrSO}_4$  и предложено использование этого приема для выделения родия из сильно щелочных растворов.
7. Впервые показана возможность стабилизации комплексов родия в высоких состояниях окисления в матрицах фторидов натрия и лития, получаемых методом соосаждения из раствора. Показана возможность селективного захвата комплекса родия(V) из раствора при соосаждении со фторидом натрия. Впервые показана возможность применения метода соосаждения комплексов родия с LiF для количественного извлечения родия из сильно щелочных растворов. Установлена высокая стабильность комплекса родия(VI) в матрице фторида лития.

**Основное содержание диссертации изложено в работах:**

1. Долженко В.Д., Комозин П.Н., Евтушенко Е.Г., Киселев Ю.М. Комплексы родия в щелочных растворах. //Журн. неорган. химии **2002**, т.47, №5, с.783-789.
2. Ермилов А.Ю., Авдей А.В., Евтушенко Е.Г., Долженко В.Д., Киселев Ю.М. Молекулярное моделирование изоморфного замещения вольфрама на родий в шеелитоподобной кристаллической решетке //Журн. неорган. химии **2002**, т.47, №7, с.1110-1115.
3. Киселев Ю.М., Долженко В.Д., Комозин П.Н. Превращения в процессах окисления гидроксокомплексов родия в щелочных средах // Доклады Академии Наук, **2000**, т. 370, №3, с. 341-344.
4. Долженко В.Д., Авдей А.В., Евтушенко Е.Г., Муханов В.А., Комозин П.Н., Киселев Ю.М. «Матричная» стабилизация ионов  $Rh^{VI}$  в структуре  $M^{IV}O_4$  ( $\varnothing = Cr, Mo, W$ )// Доклады Академии Наук, **2001**, т. 379, №4, с. 1-3.
5. Долженко В.Д., Комозин П.Н. Исследование процесса окисления  $Rh(III)$  в щелочных растворах. // Материалы Международ. Конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-98» (ЮНЕСКО-РФ). М.:МГУ, **1998**, С.34.
6. Pankratov D.A., Komozin P.N., Kiselev Yu.M., Podnebesnaya I.B., Dolgenko V.D. Influence of the Nature of Alkaline Media on Oxidation Processes of Transition Metals./Abstracts of VII Internat. Confer. «Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions». Ivanovo, **1998**. p.302.
7. Долженко В.Д., Соединения родия в процессах окисления в щелочных средах // Материалы Международ. Конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов -99» (ЮНЕСКО-РФ). М.:МГУ, **1999**, с. 36.
8. Долженко В.Д., Киселев Ю.М. Получение гидроксородатов щелочноземельных металлов // Материалы Международ. Конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов -2000» (ЮНЕСКО-РФ). М.:МГУ, **2000**, с.40.
9. Киселев Ю.М., Долженко В.Д., Поднебесная И.Б. Превращения гидроксокомплексов родия и иридия в реакциях окисления //Тезисы докл. научн. Конфер. «Ломоносовские чтения» М., МГУ **2000**, с. 14
10. Евтушенко Е.Г., Долженко В.Д. Изучение возможности стабилизации высших степеней окисления родия в матрицах различной природы// Материалы Меж-

- дународ. Конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2001» (ЮНЕСКО-РФ), М.: МГУ, 2001, с. 46.
11. Долженко В.Д., Авдей А.В.. Расчеты оптимальной геометрии комплексов родия, существующих в щелочной среде // Материалы Международ. Конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2001» (ЮНЕСКО-РФ), М.: МГУ, 2001, с. 138.
  12. Долженко В.Д., Блинова О.А., Киселев Ю.М. Процессы окисления родия в щелочной среде // Тезисы докл. XVII Междунар. Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов, М., Наука, 2001, с.44
  13. Долженко В.Д., Авдей А.В., Евтушенко Е.Г., Кашапов М.Н., Киселев Ю.М.. Матричная стабилизация родия (VI) // Тезисы докл. XVII Междунар. Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов, М., Наука, 2001, с.43
  14. Долженко В.Д., Евтушенко Е.Г., Комозин П.Н., Киселев Ю.М.. О строении комплексов родия в щелочных средах // Тезисы докл. XX Междунар. Чугаевской конфер. по коорд. Химии, Ростов-на-Дону, 2001, с. 208
  15. Евтушенко Е.Г., Долженко В.Д., Киселев Ю.М.. О стабилизации комплексного иона  $[\text{RhO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$  в матрицах различной природы // Тезисы докл. XX Междунар. Чугаевской конфер. по коорд. Химии, Ростов-на-Дону, 2001, с. 218.
  16. Долженко В.Д. Оксородаты калия // Тезисы докл. Междунар. конфер. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2002» (ЮНЕСКО-РФ), 2002, т.2, с. 172

Принято к исполнению 31/07/2003  
Исполнено 01/08/2003

Заказ № 336  
Тираж 100 экз.

---

ООО «НАКРА ПРИНТ» ИНН 7727185283  
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93  
(095) 318-40-68  
[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)

РНБ Русский фонд

2006-6

1645