003487796

На правах рукописи

ВОРОБЬЕВА *София Навильевна*

ОБРАЗОВАНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ СУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III)

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

10 ДЕК 2009

Новосибирск – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения РАН

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Беляев Анатолий Васильевич

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор
Торгов Владислав Германович

кандидат химических наук, доцент
Федотова Татьяна Дмитриевна

Ведущая организация:
Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится «24» декабря 2009г. в 10 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в Учреждении Российской академии наук Институте неорганической
химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Учреждения Российской академии наук Институте неорганической
химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

Автореферат разослан «17» ноября 2009г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Мировая добыча родия в 2008 г. по данным компании Johnson Matthey на август 2009 года составила 21,6 тонны, тогда как потребление – 21,4 тонны. Основным сырьевым источником родия являются концентраты платиновых металлов, получаемые из медно-никелевых сульфидных руд. Небольшие запасы и ограниченная добыча при высоком уровне потребления требуют максимального извлечения родия, как из первичного сырья, так и при регенерации родия из вторичного сырья – сплавов, отработанных катализаторов, лома изделий из металлов платиновой группы. На настоящий момент для катализаторов дожигания удалось добиться извлечения не более 27% металла.

Применение сульфатизирующего обжига для переработки полупродуктов медного и никелевого производств приводит к появлению в растворах концентратов платиновых металлов сульфат-ионов, что усложняет технологию, поэтому глубокое понимание аффинажных процессов невозможно без знаний о формах существования металлов в таких растворах. Базовые технологические процессы разделения платиновых металлов основаны на хлоридных средах, и присутствие в системе сульфат-ионов существенно усложняет задачу разделения. Все современные методы разделения: экстракционные, ионообменные, осадительные – созданы для хлоридных систем. Тем не менее, в аффинажной практике используются процессы, приводящие к сульфатным или сульфатно-хлоридным средам. Так одним из методов разделения Rh и Ir при аффинаже является «сульфитный метод», основанный на различной растворимости сульфитов родия и иридия, дальнейшая переработка осадка неизбежно приводит к появлению в растворе сульфат-ионов.

Интерес к химии растворов комплексных соединений родия(III) значительно вырос в последнее время в результате увеличения потребления родия в каталитических процессах, а также для получения покрытий электрохимическим осаждением. Так, в 2008 году ~ 85% Rh было использовано для получения автомобильных катализаторов дожигания, ~ 8% в производстве контейнерных материалов для получения оптического стекловолокна. Родиевые покрытия в настоящее время широко используются для получения электрических контактов в переключателях, а также в электронной и ювелирной промышленности. В основном в качестве электролитов применяют сульфатные растворы родия(III).

Дефицит сырья, сложность технологии разделения, высокий уровень промышленного применения обуславливают высокие цены на металл: стоимость Rh в апреле 2009 г составляла 1330 $ за тройскую унцию.

Повышение эффективности технологических процессов, невозможное без информации фундаментального характера о процессах комплексообразования Rh(III) в сернокислых растворах, является актуальной задачей.

Цель работы состояла в получении информации фундаментального характера о процессах комплексообразования Rh(III) в сернокислых растворах для научного обеспечения процессов извлечения и аффинажа родия.

Для достижения поставленной цели необходимо **решение следующих задач:**

– разработать метод анализа на сульфат-ион растворов и твердых фаз сульфатов родия, а также метод определения равновесной концентрации SO_4^{2-}-иона в растворах;

– обосновать метод получения твердых фаз сульфатов родия в виде сыпучих продуктов;

– разработать способ ионообменного разделения сульфатных растворов родия;

– методами ядерного магнитного резонанса (**ЯМР**) ^{103}Rh, ^{17}O, электронной спектроскопии поглощения (**ЭСП**) и ионообменной хроматографии изучить состав и строение комплексных форм, присутствующих в сернокислых растворах Rh(III);

– изучить влияние концентрации родия, ионов водорода и сульфат-ионов на состав комплексных сульфатов родия в растворе;

– разработать методы выделения кристаллических фаз из сернокислых растворов родия;

– изучить реакционную способность сульфатных комплексов родия в реакциях спонтанной и индуцированной акватации и процессе нитрования.

Научная новизна работы состоит в получении новой информации о комплексообразовании в системе Rh(III)–H_2SO_4–H_2O. Установлено, что в растворах сосуществуют две взаимосвязанные подсистемы: полиядерных и моноядерных комплексов родия.

Получены спектры ЯМР ^{103}Rh, ^{17}O, ^{133}Cs, ^{14}N, ^{15}N в сернокислых растворах родия и определены их параметры. Проведено отнесение линий ЯМР ^{103}Rh и ^{17}O к конкретным химическим формам. Эти данные позволяют идентифицировать комплексные формы мономерных и олигомерных сульфатов родия в сложных по составу растворах. Установлено, что моноядерные сульфатные комплексы устойчивы в диапазоне кислотности $[H^+] = 1\cdot10^{-3}\div0{,}3$ М. Олигомерные сульфатные комплексы родия устойчивы при высоких концентрациях родия и высокой кислотности $[H^+] > 3$ М.

Предложена схема образования олигомерных сульфатных комплексов родия в сильнокислых средах.

Выделены 6 кристаллических фаз: $(H_3O)[Rh(H_2O)_6](SO_4)_2$, $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3\cdot(H_2SO_4)_x\cdot5H_2O$ ($0<x\leq0{,}8$), $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3\cdot5H_2O$, $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3\cdot3H_2O$, $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3\cdot(H_2SO_4)_{0,8}\cdot2H_2O$, $[Rh(H_2O)_5OH](SO_4)\cdot0{,}5H_2O$, из них 4 охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа (**РСА**). Обнаружено, что акваион родия(III) выступает в качестве структурного элемента пяти кристаллических фаз.

Обнаружен и изучен процесс твердофазной термической конденсации сульфата акваиона родия(III). Получены кинетические параметры в диапазоне температур 100-130°С. Все кинетические кривые хорошо описываются уравнениями первого порядка. Определены значения энергии активации исследуемого процесса, они находятся в диапазоне 70-130 кДж/моль, что характерно для химических реакций.

Получены данные о реакционной способности олигомерных сульфатных комплексов родия. Изучены процессы спонтанной, индуцированной акватации и нитрования.

Практическая значимость. Полученная информация была передана заводу «Красцветмет» и её использование позволило: внести изменения в технологию переработки сульфитных осадков, установить причину низкого качества растворов прекурсоров электролитов родирования, которые являются товарной продукцией завода, наметить пути получения твердого прекурсора электролитов родирования. Предложенный нами экспресс-метод контроля качества раствора прекурсора электролита принят к использованию.

Разработанный подход к исследованию процессов конденсации в растворах и твердых фазах, состоящий в комбинировании исследований гомогенных равновесий с исследованиями твердых фаз и продуктов их фрагментации при растворении, является общим и может быть применен к другим системам.

На защиту выносятся:

– методики получения растворов сульфатов родия;

– интерпретация спектров ЯМР ^{103}Rh и ^{17}O и закономерности их изменения;

– состав, строение и взаимопревращения доминирующих комплексных форм в сернокислых растворах родия;

– механизм образования олигомерных сульфатных комплексов родия в сильнокислых средах;

– методики синтеза твердых сульфатов акваиона родия(III);

– экспериментальные данные процесса твердофазной термической конденсации сульфата акваиона родия(III);

– реакционная способность олигомерных сульфатных комплексов родия в процессах спонтанной и индуцированной акватации, а также в процессе нитрования.

Личный вклад автора состоит в постановке, проведении экспериментов и обсуждении результатов, а именно: приготовлении образцов для ЯМР экспериментов, проведении химического анализа растворов и выделенных твердых фаз, проведении кинетических экспериментов по твердофазной конденсации, выделении кристаллических фаз и выращивании монокристаллов для РСА. Анализ и интерпретация спектров ЯМР ^{103}Rh, ^{17}O, ^{133}Cs, ^{14}N, ^{15}N, ЭСП, инфракрасной спектроскопии (**ИК**), данных тер-

мического анализа, ионообменной хроматографии, расчет констант скорости твердофазной конденсации, оценка констант образования комплексных форм в растворе проведены при участии автора. Подготовка экспериментальных материалов, написание рукописей и оформление текстов для публикаций проведено совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на 4 конференциях: XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2006); XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса, 2007); XVI Конкурсе-конференции имени академика А.В. Николаева (Новосибирск, 2009); XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Санкт-Петербург, 2009).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 7 статьях в отечественных научных журналах (список ВАК) и тезисах 4 докладов на конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 160 страницах, содержит 30 рисунков и 12 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (главы 3-5), заключения, выводов, списка цитируемой литературы (82 наименования) и приложения.

Работа выполнена в соответствии с темой плана НИР ИНХ СО РАН 5.1.1.2. Синтез и исследование физико-химических свойств комплексных соединений в твердой фазе и растворах. Исследование было поддержано стипендией администрации Новосибирской области, стипендией имени академика А.В. Николаева, заводом «Красцветмет» по договорам № 308-151-08 и № 308-165-06.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, сформулированы цели, задачи диссертационной работы и ее практическое значение.

В первой главе представлен литературный обзор, посвященный предшествующим исследованиям твердых фаз и растворов сульфатов родия. Особое внимание уделено развитию представлений о составе и строении этих соединений. Анализ литературных данных показал, что сульфаты родия остаются до настоящего времени малоисследованными соединениями. Несмотря на применение самых различных методов исследования, понимание природы этих соединений так и не было достигнуто, так как результаты, полученные различными исследователями, противоречивы вследствие использования «синтетического» подхода к системе

и попыток интерпретации результатов с позиции классической координационной химии моноядерных соединений.

В обзоре рассмотрены примеры образования полиядерных соединений в некоторых родийсодержащих системах: гидроксидных, хлоридных, бромидных, иодидных, нитритных и нитратных.

Анализ литературных данных позволил определить основные направления исследований.

Во **второй главе** приведены сведения о применявшихся реактивах, аналитическом обеспечении и описание физико-химических методов исследований с учетом специфики изучаемых объектов: спектроскопии ЯМР на ядрах ^{103}Rh, ^{17}O, ^{14}N, ^{15}N, ^{133}Cs, ^{1}H; ионообменной и тонкослойной хроматографии, ИК-спектроскопии и ЭСП, потенциометрии, электрофореза, термогравиметрических исследований и исследования термической дегидратации, рентгенофазового анализа (**РФА**) и РСА.

Третья глава посвящена обсуждению форм существования родия(III) в сернокислых растворах. При изучении процесса комплексообразования в системе Rh(III)–H_2SO_4–H_2O были использованы два подхода: исследование взаимодействия гидроксида родия с H_2SO_4, и исследование растворов, полученных при растворении твердых фаз «сульфатов родия».

Для отнесения линий ЯМР к конкретным химическим формам использовали:

- спектры ЯМР растворов реперных соединений;
- изменение интенсивности и положения линий при сдвиге положения равновесия;
- сопоставление результатов хроматографического разделения растворов с ЯМР-спектрами этих растворов;
- общие закономерности изменения спектров ЯМР при комплексообразовании;
- правило координатного сдвига.

При растворении «активного» гидроксида Rh(III) в H_2SO_4 в спектре ЯМР ^{103}Rh регистрируется одна линия с химическим сдвигом (**ХС**) 9903 м.д. (302 K), отличная от линии акваиона Rh(III) с ХС 9915 м.д. (298 K). Соответствующая химическая форма по данным ЯМР ^{17}O содержит только координированные молекулы воды и по ЭСП совпадает с акваионом Rh(III), следовательно, представляет собой ионную пару: $\mathbf{[Rh(H_2O)_6]^{3+}}$ + $\mathbf{SO_4^{2-}} \leftrightarrow \mathbf{\{Rh(H_2O)_6^{3+}\ SO_4^{2-}\}^{+}}$, ее ХС зависит от равновесной концентрации SO_4^{2-}-иона. Оценка константы образования ионной пары при комнатной температуре дает значение 7 ± 3. Увеличение кислотности раствора приводит к появлению в спектре ЯМР ^{103}Rh линии с ХС 10070 ± 2 м.д., а в спектре ЯМР ^{17}O – линии с ХС -138 м.д., соответствующей координате H_2O–Rh–μ-SO_4, что свидетельствует об образовании димера

$[(H_2O)_4Rh(\mu\text{-}SO_4)_2Rh(H_2O)_4]^{2+}$, состав которого подтвержден результатами ионообменной хроматографии.

Для выяснения влияния pH на образование олигомерных комплексов родия мы провели нейтрализацию стабилизованного кислого сульфатного раствора родия газообразным аммиаком. Результаты представлены в табл.1.

Таблица 1

Данные по нейтрализации сульфатного раствора родия газообразным аммиаком, C_{Rh} = 0,19 М, $C_{SO_4^{2-}}$ = 1,75 М, $[H^+]_0$ = 1,25 М, $Rh:SO_4^{2-}$ = 1:9

pH	ЯМР ^{103}Rh δ, м.д. 300 К	Комплекс	Доля, %
0,5	10069	$[(H_2O)_4Rh(\mu\text{-}SO_4)_2Rh(H_2O)_4]^{2+}$	67
	9901	$\{[Rh(H_2O)_6]^{3+}\cdot SO_4^{2-}\}^+$	33
1,6	10067	$[(H_2O)_4Rh(\mu\text{-}SO_4)_2Rh(H_2O)_4]^{2+}$	54
	10042	$[(H_2O)_4Rh(\mu\text{-}SO_4)(\mu\text{-}OH)Rh(H_2O)_4]^{3+}$	7
	9893	$\{[Rh(H_2O)_6]^{3+}\cdot SO_4^{2-}\}^+$	33
	10263	тетрамер	6
3,5	10068	$[(H_2O)_4Rh(\mu\text{-}SO_4)_2Rh(H_2O)_4]^{2+}$	40
	10042	$[(H_2O)_4Rh(\mu\text{-}SO_4)(\mu\text{-}OH)Rh(H_2O)_4]^{3+}$	23
	9887	$[Rh(H_2O)_5SO_4]^+$	24
	10261	тетрамер	3
	10288	тетрамер	10

Из приведенных данных следует, что олигомерные комплексы родия с $\mu\text{-}SO_4$-мостиками устойчивы в области pH < 1,6; интервал pH 1,6÷4,0 характеризуется образованием комплексов с $(\mu\text{-}SO_4)(\mu\text{-}OH)$-мостиками. При pH > 4 происходит быстрое замещение сульфатных мостиков на OH-мостики, депротонирование терминальных молекул воды с последующей конденсацией, приводящей к увеличению ядерности и образованию осадков.

В спектрах ЯМР ^{103}Rh растворов с pH ~ 0,5 и отношением $Rh:SO_4$ < 1:3, полученных растворением гидроксида родия в H_2SO_4, 82 ± 1% Rh находится в формах с δ = 10065, 10042, 9905 м.д., при отсутствии доминирования какой-либо из этих форм. При концентрировании точных объемов растворов над H_2SO_4 (ρ = 1,94 г/мл) при комнатной температуре с последующим растворением в воде в спектрах ЯМР ^{103}Rh наблюдается перераспределение интенсивностей линий, 88 ± 1% Rh находятся в формах с δ = 10065, 10029, 10026, 9892, 9887 м.д., при доминировании форм с ХС 10065, 9887 м.д. Следовательно, комплексообразование Rh(III) с SO_4^{2-}-ионом протекает в мягких условиях, при этом в растворах существуют две взаимосвязанные системы моноядерных и полиядерных комплексов. В первой, доминирующей формой является лабильная ионная пара $\{Rh(H_2O)_6^{3+}SO_4^{2-}\}^+$ и продукты ее трансформации, возникающие при концентрировании растворов. Во второй доминируют инертные биядерные комплексы с двойным сульфатным мостиком и смешанным ($\mu\text{-}SO_4^{2-}$,

μ-OH) двойным мостиком. При концентрировании таких растворов, вследствие возрастания концентрации H_2SO_4, μ-OH-мостики замещаются на двойные сульфатные мостики, что приводит к доминированию первой формы.

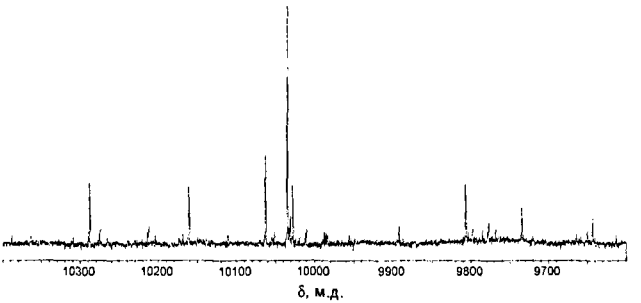


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{103}Rh свежеприготовленного раствора основного сульфата родия $[Rh(SO_4)(OH)(H_2O)_3]$ (C_{Rh} = 2,01 моль/кг, C_{SO4} = 2,13 моль/кг, T = 300 K)

На рис.1 представлен типичный спектр ЯМР ^{103}Rh раствора основного сульфата родия состава $[Rh(SO_4)(OH)(H_2O)_3]$. В нём насчитывается до 43 линий различной интенсивности, которые группируются в трех диапазонах: 9820 ÷ 9620 **(I)**, 10080 ÷ 10020 **(II)** и 10380 ÷ 10140 м.д. **(III)**. В области ХС, характерных для $(\mu\text{–}OH)_2$-олигомеров, идентифицируются линии $[Rh_2(\mu\text{-}OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ δ = 9996 м.д. (4%) и ионной пары $\{[Rh(H_2O)_6]^{3+}\cdot SO_4^{2-}\}^+$ δ = 9901 м.д.(~ 1%).

Наиболее интенсивные линии диапазона **(I)**, *находящиеся в сильном* поле относительно линии ионной пары, относятся к моноядерным сульфатным комплексам родия, доля которых составляет ~ 10 %.

В диапазоне **(II)** идентифицированы линии комплексов $[(H_2O)_4Rh(\mu\text{-}SO_4)_2Rh(H_2O)_4]^{2+}$ δ = 10068±2м.д. и $[(H_2O)_4Rh(\mu\text{-}SO_4)(\mu\text{-}OH)Rh(H_2O)_4]^{3+}$ δ = 10040±2 м.д. с суммарной интенсивностью ~ 36 % при общей интенсивности линий диапазона 54 %. В диапазоне **(III)** доля комплексов, представленных наиболее интенсивными линиями, составляет ~20 % при общем содержании металла 30 % в комплексах этого диапазона. Линии группируются в областях 10380÷10350, 10300÷10270, 10240÷10230 и 10180÷10140 м.д.

Для уточнения области существования мономерных и олигомерных комплексов были получены и проанализированы спектры ЯМР ^{103}Rh растворов «активного» гидроксида родия в H_2SO_4 с отношением $Rh:SO_4^{2-}$ от 1:24 до 1:1. Равновесные концентрации H^+ при этом изменялись от 5 М до $1\cdot10^{-3}$, SO_4^{2-} – от 0,15 до 0,60 М. Выяснилось, что в спектрах ЯМР ^{103}Rh растворов с отношением $Rh:SO_4^{2-} \geq 1:1,6$, никаких линий с δ < 9903 м.д. не обнаружено, а в интервале кислотности 0,1÷1,25 отсутствуют линии

с $\delta > 10168$ м.д., независимо от времени выдерживания растворов. Это означает, что для процесса образования моноядерных сульфатных комплексов родия по уравнению:

$$[Rh(H_2O)_6]^{3+} + ySO_4^{2-} = [Rh(H_2O)_{6-2y}(SO_4)_y]^{3-2y} + 2yH_2O$$

верхняя граница равновесной кислотности находится на уровне 0,26 М, при этом $[SO_4^{2-}] \approx 0{,}2$ М. Были оценены ступенчатые константы образования моноядерных сульфатных комплексов: $K_1 \approx 8$, $K_{2транс} \approx 1$, $K_{2цис} \approx 1$, $K_3 \approx 2$.

В сильно кислой среде в спектре ЯМР ^{103}Rh все линии лежат в слабом поле относительно линии ионной пары: δ = 10334, 10268, 10143, 10072, 9892 м.д., причем доминирует комплекс $[Rh_2(\mu\text{-}SO_4)_2(H_2O)_8]^{2+}$. В спектрах ЯМР ^{17}O сложный сигнал координированных к родию молекул воды состоит из двух компонент -138 (57%) и -142 м.д.(43%), относящихся к координатам $\mu\text{-}SO_4\text{–}Rh\text{–}H_2O$ и $H_2O\text{–}Rh\text{–}H_2O$. Отсутствие компоненты с ХС = -123 м.д. однозначно указывает на отсутствие координаты $\mu\text{-}OH\text{–}Rh\text{–}H_2O$. Доля олигомеров с ядерностью >2 при варьировании исходных концентрационных параметров изменяется от 6 до 26%. При кислотности 3÷5 М и низкой концентрации Rh отсутствуют линии с $\delta < 10168$ м.д., но увеличение концентрации металла более чем в 3 раза приводит к появлению в этой области линии с δ = 10143 м.д. При фрагментации твердой фазы основного сульфата родия в 0,45 М H_2SO_4 надежно обнаруживаются линии с δ = 10385, 10364, 10293, 10278, **10267**, 10239, 10220, 10209, 10177, 10174, **10165**, 10153, 10150 и **10143** м.д. Выделенные жирным шрифтом линии принадлежат комплексам, концентрация которых максимальна в растворах «активного» гидроксида родия в H_2SO_4. Различие ионного состава растворов объясняется тем, что процесс проводится из разных исходных соединений:

$$(H_2O)_3Rh(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow [Rh(H_2O)_6]^{3+} + 3HSO_4^- \rightarrow \text{олигомеры}$$

$$[Rh(SO_4)(OH)(H_2O)_3] + H_2SO_4 \rightarrow \text{олигомеры}$$

Разумно допустить, что ХС 10165 и 10143 м.д. принадлежат тримерам, 10295 и 10268 м.д. – тетрамерам, 10380 и 10322 м.д. – гексамерам с магнитно-эквивалентными атомами родия. Полученные экспериментальные результаты позволяют утверждать, что в сернокислых растворах при концентрации родия 0,2÷2,0 М более 90% металла существует в форме нескольких комплексов различной ядерности. Повышению ядерности способствуют высокие концентрации Rh^{3+} и H_2SO_4, а также повышенная температура проведения процесса. Единичный фрагмент полиядерных комплексов содержит координаты $\mu\text{-}SO_4\text{–}Rh\text{–}H_2O$ и $H_2O\text{–}Rh\text{–}H_2O$ в приблизительно равном соотношении и имеет заряд 1+. Большая часть олигомерных комплексов представляют собой симметричные образования с магнитно эквивалентными атомами родия. Отнесение линий ЯМР ^{103}Rh

к конкретным химическим формам и их стехиометрия приведены в табл.2. Анализ этих данных позволяет придти к следующим выводам: при образовании моноядерных сульфатных комплексов Rh линия ЯМР центрального атома смещается в сильное поле не аддитивно. Эта закономерность сохраняется во всех случаях образования моноядерных комплексов родия с разнообразными лигандами. При образовании полиядерных комплексов линия центрального атома смещается в слабое поле также не аддитивно. Сульфатные комплексы Rh(III) в водных растворах характеризуются небольшими значениями констант образования.

Таблица 2

Отнесение линий в спектре ЯМР ^{103}Rh к конкретным химическим формам

Комплекс	ХС ЯМР ^{103}Rh, м.д., 300 K
$[Rh(H_2O)_6]^{3+}$	9916±2
$\{[Rh(H_2O)_6]^{3+}\cdot SO_4^{2-}\}^{+}$	9889±2
$[Rh(H_2O)_5(SO_4)]^{+}$	9883±2
$[Rh(H_2O)_4(SO_4)]^{+}$	9813±2
тр-$[Rh(H_2O)_4(SO_4)_2]^{-}$	9742±2
цис-$[Rh(H_2O)_4(SO_4)_2]^{-}$	9692±2
$[Rh(SO_4)_3]^{3-}$	9650±5
$[Rh_2(\mu\text{-}SO_4)_2(H_2O)_8]^{2+}$	10068±2
$[Rh_2(\mu\text{-}SO_4)(\mu\text{-}OH)(H_2O)_8]^{3+}$	10042±2
тримеры	10143±2 10165±2
$[Rh_4(\mu\text{-}SO_4)_6(H_2O)_{12}]$ $[Rh_4(\mu\text{-}SO_4)_4(\mu\text{-}OH)_2(H_2O)_{12}]^{2-}$	10267±2 10293±2
гексамеры	10322÷10385

В **четвертой главе** обсуждаются результаты исследования твердых фаз сульфатов родия(III). Попытки выделения твердых фаз концентрированием растворов при *нагревании* приводят к образованию стеклообразных рентгеноаморфных фаз. Согласно данным ИК-спектроскопии и ЯМР ^{1}H **MAS** (magic angle spinning) они содержат координированный SO_4^{2-}-ион, H_2O и OH-группы. В спектрах ЯМР ^{103}Rh свежеприготовленных растворов наблюдаются от 23 до 43 линий. Наиболее интенсивные линии имеют значения δ = 10288, 10165, 10063, 10036, 10030, 9807, 9735 м.д. (T = 300 K). Таким образом, основу рентгеноаморфных твердых фаз сульфатов родия составляют индивидуальные химические формы, главным образом димеры и тримеры с парными $\mu\text{-}SO_4^{2-}$ и $\mu\text{-}SO_4^{2-}$, μ-OH-мостиками, а остальные положения заняты молекулами воды и гидроксогруппами. Такие фазы правильно называть основными сульфатами родия(III).

В результате проведенного исследования системы $Rh–H_2O–H_2SO_4$ были найдены условия и выделены 6 кристаллических фаз, основу которых составляет акваион родия: **$(H_3O)[Rh(H_2O)_6](SO_4)_2$** (Пр. гр. P21/n; a = 7,279(2) Å, b = 10,512(7) Å, c = 15,806(3) Å, β = 96,7(1)°), **$[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3\cdot 5H_2O$** (Пр. гр. P21; a = 7,272(9) Å, b = 27,047(1) Å, c = 12,464(9) Å, β = 97,0(3)°), $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3\cdot 3H_2O$, **$[Rh(H_2O)_5OH](SO_4)\cdot 0{,}5H_2O$** (Пр. гр. C2/c; a = 20,433(4) Å, b = 7,820(2) Å, c = 11,215(2) Å, β = 114,1(4)°) , **$[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3\cdot(H_2SO_4)_x\cdot 5H_2O$ (x=0÷0,8)** (для x = 0,32: Пр. гр. P21/c; a = 6,225(4) Å, b = 27,027(2) Å,

c = 7,267(5) Å, β = 97,0(3)°), $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot (H_2SO_4)_{0,8} \cdot 2H_2O$ и два кристаллогидрата: $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ и $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot (H_2SO_4)_{0,8} \cdot 2H_2O$.

Состав выделяемой кристаллической фазы зависит от pH водного раствора. Изученные нами фазы имеют очень высокую растворимость в воде, при этом в слабокислых растворах при pH > 2 количественное выделение индивидуальной твердой фазы невозможно по причине протекания реакции: $[Rh(H_2O)_6]^{3+} + H_2O = [Rh(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$, $pK_a([Rh(H_2O)_6]^{3+})$ = 3,5 и образования смеси близких по растворимости фаз, содержащих акваион родия и гидроксоакваион родия. Из кислых растворов 100 % извлечение кристаллической фазы сульфата акваиона родия стехиометрии $(H_3O)[Rh(H_2O)_6](SO_4)_2$, также не возможно, так как в этих условиях в растворе образуются олигомерные комплексы сульфатов родия. Высокая степень концентрирования растворов приводит к возрастанию доли полиядерных комплексов в растворе и сопровождается резким увеличением вязкости раствора.

При изучении термического поведения кристаллических фаз сульфатов Rh(III) было обнаружено, что удаление воды происходит в несколько стадий и при этом наблюдается координация SO_4^{2-}. Изучение кинетики изотермической дегидратации в термодиффузионном режиме показало, что в интервале температуры 110-130°C все кинетические кривые хорошо описываются уравнениями первого порядка с коэффициентами корреляции не менее 0,998 (табл. 3).

Таблица 3

Кинетические данные по изотермической дегидратации сульфатов акваиона родия в термодиффузионном режиме

Комплекс	T,°C	k, c^{-1}	E_a, кДж/моль; lnA
$[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$	110 120 130	$(1,4\pm0,1)\cdot10^{-4}$ $(3,8\pm0,3)\cdot10^{-4}$ $(9,2\pm0,4)\cdot10^{-4}$	123 ± 4 ; 30
$[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot (H_2SO_4)_{0,8} \cdot 5H_2O$	110 120 130	$(6,0\pm0,6)\cdot10^{-4}$ $(1,1\pm0,1)\cdot10^{-3}$ $(1,8\pm0,1)\cdot10^{-3}$	71 ± 3 ; 15
$[Rh(H_2O)_{5,6}(OH)_{0,4}](SO_4)_{1,3} \cdot 1,8H_2O$	100 120 130	$(7,8\pm0,7)\cdot10^{-5}$ $(5,1\pm0,4)\cdot10^{-4}$ $(6,9\pm0,3)\cdot10^{-4}$	95 ± 9 ; 21

Полученные значения энергий активации (E_a) находятся в интервале 70-120 кДж/моль, следовательно, лимитирующей стадией процесса является химическая реакция. Уравнение реакции конденсации акваиона в твердой фазе $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ может быть записано следующим образом:

$$n[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O \rightarrow \{Rh(\mu\text{-}SO_4)_{1,5}(H_2O)_3\}_{2n} + 11nH_2O$$

Полученные при дегидратации твердые фазы по данным РФА рентгеноаморфны, расщепление полос валентных колебаний сульфат-иона,

регистрируемое в ИК-спектрах всех образцов, свидетельствует о его координации к родию. Отсутствие ионного сульфата также подтверждается отрицательной реакцией свежеприготовленных водных растворов твердых фаз с хлоридом бария. Исследование этих соединений методом Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) показало, что искажение координационного узла в $\{Rh(\mu\text{-}SO_4)_{1,5}(H_2O)_3\}_{2n}$ ближе к тригональному, при этом три расстояния со средним значением Rh–O 2,011 Å, по-видимому, принадлежат координированным молекулам воды, тогда как три других 2,019, 2,026 и 2,029 Å – донорным атомам кислорода сульфатных групп. Координация сульфат-иона подтверждается наличием пика отвечающего рассеиванию излучения на атомах серы, при этом межатомное расстояние Rh–S без учета фазовой поправки составляет 2,8 Å.

Все линии в спектрах ЯМР ^{103}Rh свежеприготовленных растворов продуктов конденсации лежат в слабом поле относительно линии акваиона: 10381, 10296, 10267, 10068, 10043, 10038 м.д. (300 K) и, следовательно, принадлежат олигомерным сульфатам родия. По мере увеличения времени состаривания растворов число регистрируемых линий возрастает, и через пять месяцев регистрируется типичный спектр ЯМР растворов сульфатов родия. Ионообменная хроматография на смолах Dowex 50X8 в H^+-форме и AB 17X8 в Cl^--форме показала, что в свежеприготовленных водных растворах доминирующая фракция имеет отрицательный заряд. Кажущееся противоречие объясняется наличием высокого заряда и малым содержанием родия в олигомерных катионах и малым зарядом и высоким содержанием родия в олигомерных анионах при сохранении общей стехиометрии фазы. При выдерживании растворов в течение 2 суток наблюдается увеличение доли катионной фракции, что связано с выходом SO_4^{2-} из координационной сферы родия. Мы предлагаем следующую схему фрагментации твердой фазы: твердая фаза + вода → гель → коллоидный раствор → полимеры высокой ядерности → олигомеры низкой ядерности → взаимосвязанные системы моноядерных и полиядерных сульфатных комплексов.

Пятая глава посвящена обсуждению реакционной способности сульфатных комплексов родия(III). Спонтанная акватация при комнатной температуре протекает достаточно медленно, процесс обратим. В условиях, близких к равновесным, в растворах существуют две взаимосвязанные системы моноядерных и полиядерных комплексов. В первой, доминирующей формой является лабильная ионная пара $\{[Rh(H_2O)_6]^{3+}\cdot SO_4^{2-}\}^+$ и продукты её трансформации, во второй доминируют биядерные комплексы с двойными $(\mu\text{-}SO_4)_2$ и $(\mu\text{-}SO_4)(\mu\text{-}OH)$-мостиками.

Индуцированная акватация олигомеров родия в присутствии хлорида бария идет с образованием моноядерных хлоридов родия, тогда как в присутствии перхлората бария образуются полиядерные аквагидроксокомплексы родия, процессы необратимы. Скорость акватации растет в ряду:

водные растворы < водные растворы $Ba(ClO_4)_2$ < водные растворы $BaCl_2$. Причиной этого является не только присутствие в системе катиона, смещающего положение равновесия, но и наличие лиганда, образующего прочные моноядерные комплексы с родием.

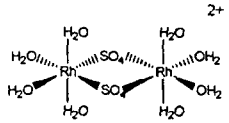
Изучение реакционной способности сульфатных комплексов родия(III) в процессе нитрования показало, что она различается для мономерных и олигомерных комплексов. Мономерные комплексы менее устойчивы по сравнению с олигомерными, что связано с меньшей стабильностью терминальных сульфатных групп по сравнению с мостиковыми. При взаимодействии олигомеров с NO_2^- координация нитрит-иона первоначально идет в терминальное положение, после чего, в силу высокого трансвлияния NO_2^--групп, замещению подвергаются сульфатные мостики с образованием $[Rh(NO_2)_6]^{3-}$. Количественного перевода родия в эту форму не происходит, потому что реагент создает среду с pH = 8, при этом частично образуются олигомеры с инертными OH-мостиками, нитрованные в терминальные положения.

В **заключении** рассматриваются механизмы образования полиядерных сульфатных комплексов Rh(III) в растворах и твердых фазах. При pH > 1,6, как и при растворении «неактивного» гидроксида родия в серной кислоте при нагревании происходит образование комплексных форм, содержащих OH-мостики, и дальнейшая конденсация приводит к образованию смеси олигомеров с двойными μ-SO_4, μ-OH и со смешанными гидроксо-сульфатными мостиками. Концентрирование таких растворов приводит к уменьшению pH, но полного расщепления OH-мостиков не происходит по причине их большей кинетической инертности. При небольшом избытке H_2SO_4 ($Rh:SO_4 \leq 1:3$) концентрирование растворов приводит к образованию вязких смолообразных фаз, которые можно превратить в сыпучие продукты при нагревании в роторном испарителе. В процессе нагревания избыточная H_2SO_4 удаляется, а в полученных твердых фазах стехиометрия $Rh:SO_4$ не превышает 1:1, так как в соединении сохраняются OH-группы в соотношении $Rh:OH \approx 1:1$. Таким образом, фигурирующие в коммерческой практике сульфаты родия на самом деле представляют собой фазы переменного состава «основного сульфата» родия.

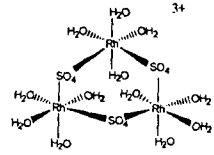
В сильно кислых средах (pH < 1) при использовании для получения сернокислых растворов «активного» гидроксида родия можно исключить возможность образования OH-форм и рассматривать образование олигомерных комплексов родия только на основе сульфатных мостиков. На основании полученного экспериментального материала можно предложить следующую последовательность реакций, приводящую к образованию олигомерных комплексов родия в кислых сульфатных растворах:

$$[Rh(H_2O)_6]^{3+} + SO_4^{2-} = \{[Rh(H_2O)_6]^{3+}\cdot SO_4^{2-}\}^{+} \rightarrow [Rh(H_2O)_5SO_4]^{+} + H_2O$$

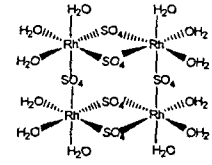
$$2[Rh(H_2O)_5SO_4]^{+} \rightarrow \quad 2H_2O \quad +$$

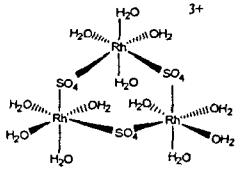


$$3[Rh(H_2O)_5SO_4]^{+} \rightarrow \quad 3H_2O \quad +$$

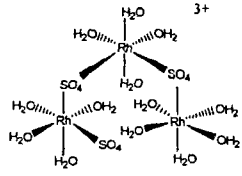


$$2[Rh_2(\mu\text{-}SO_4)_2(H_2O)_8]^{2+} + 2SO_4^{2-} \rightarrow 4H_2O \; +$$

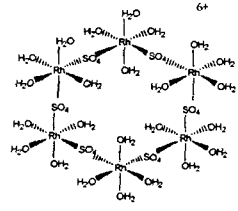




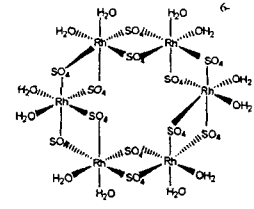
$$+ \; H_2O \rightarrow$$



$$2[Rh_3(\mu\text{-}SO_4)_3(H_2O)_{12}]^{3+} \rightarrow 2H_2O \; +$$



$$2[Rh_3(\mu\text{-}SO_4)_3(H_2O)_{12}]^{3+} + 6SO_4^{2-} \rightarrow 12H_2O \; +$$



Реакционным центром конденсации является акваион родия. Предлагаемая схема реакций хорошо объясняет существование в растворах симметричных олигомеров родия с преимущественно четным числом центральных атомов. Движущей силой процесса конденсации акваиона родия является понижение активности воды в концентрированных растворах.

Экспериментальные факты показывают, что образованию полиядерных комплексов способствует повышение температуры и увеличение концентрации серной кислоты в системе.

При конденсации в твердой фазе реакционным центром также выступает акваион родия. На первой стадии процесса в кристаллических фазах происходит удаление части гидратных молекул воды из межплоскостного пространства (рис. 2), при этом межплоскостные расстояния уменьшаются.

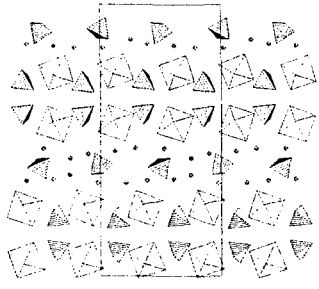


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ вдоль оси *X*

Конденсация начинается при удалении как оставшихся гидратных, так и координированных молекул воды, при этом происходит координация ближайших сульфатных групп к соседним атомам родия с образованием сульфатных мостиков. Углубление процесса при высоких температурах приводит к дальнейшей потере координированных молекул воды и сшивке большого числа атомов родия сульфатными мостиками как в пределах одной плоскости, так и между плоскостями с образованием при 320-400°С поликристаллического безводного сульфата родия $Rh_2(SO_4)_3$. Движущей силой процесса конденсации является удаление воды в газовую фазу.

Развиваемые представления дают возможность предсказать, что в достаточно концентрированных по металлу водных растворах ($C \geq 0{,}2$ М) в присутствии небольшого избытка лиганда, способного осуществлять мостиковую функцию, доминирующими формами будут полиядерные, а не моноядерные комплексы. По нашему мнению, изложенные сведения имеют общий характер; соединения родия(III) являются лишь удобными моделями для изучения процессов конденсации ионов металлов в водных растворах.

ВЫВОДЫ

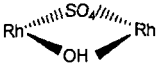
1. Образование олигомерных сульфатов родия(III) как в водных растворах, так и в твердых фазах происходит в результате реакции конденсации. Основными параметрами, влияющими на процесс, являются концентрация металла, концентрация серной кислоты и температура. С увеличением этих параметров растет доля олигомерных форм. Движущей силой процесса является понижение равновесной концентрации (активности) воды в растворах и удаление ее в газовую фазу при конденсации в твердом теле.

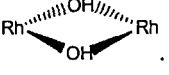
2. В сернокислых водных растворах при $C_{Rh} = 0{,}2 \div 2$ М сосуществуют две взаимосвязанные системы полиядерных и моноядерных комплексов. Распределение металла между этими системами определяется равновесной кислотностью раствора. Моноядерные сульфатные комплексы родия(III) при кислотности > 0,3 М не образуются по термодинамическим причинам.

3. В кислых водных растворах при комнатной температуре доминирующей формой родия является комплекс $[Rh_2(\mu\text{-}SO_4)_2(H_2O)_8]^{2+}$, который образуется из ионной пары $\{[Rh(H_2O)_6]^{3+}\cdot SO_4^{2-}\}^{+}$.

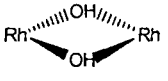
4. Наиболее информативным методом исследования олигомерных комплексов родия является ЯМР ^{103}Rh и ^{17}O. Образование моноядерных сульфатных комплексов приводит к сдвигу линии ЯМР центрального атома в сильное поле, тогда как образование полиядерных комплексов – к сдвигу линии центральных атомов в слабое поле относительно линии акваиона родия(III).

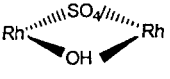
5. В олигомерных формах родия мостиковую функцию осуществляет главным образом бидентатно координированный сульфат-ион. В зависимости от кислотности среды реализуются парные мостики

,


и


. По инертности мостиковые фрагменты располагаются в ряд:



>


> >

.

6. Ионный состав растворов, полученных растворением твердых фаз сульфатов родия и конденсацией акваиона родия в сернокислых растворах при установившемся стационарном состоянии различаются, потому что в первом случае его установлению предшествует фрагментация твердой фазы на крупные осколки под действием растворителя.

7. В водных растворах относительная устойчивость симметричных олигомерных комплексов родия(III) различной ядерности соответствует ряду: димеры >> тримеры > тетрамеры > гексамеры.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Беляев А.В., Федотов М.А., Шагабутдинова С.Н. Состояние родия(III) в сернокислых растворах // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33, № 2. – С. 141-145.
2. Шагабутдинова С.Н., Федотов М.А., Беляев А.В. Исследование процессов индуцированной акватации сульфатных комплексов родия(III) // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33, № 2. – С. 146-150.
3. Беляев А.В., Ильяшевич В.Д., Павлова Е.И., Федотов М.А., Шагабутдинова С.Н. Комплексообразование Rh(III) в разбавленных растворах серной кислоты // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33, № 6. – С. 458-462.
4. Беляев А.В., Федотов М.А., Шагабутдинова С.Н., Павлова Е.И. Комплексообразование Rh(III) в сернокислых растворах // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. 2, № 3. – С. 29-35.
5. Шагабутдинова С.Н., Федотов М.А., Беляев А.В., Ильяшевич В.Д., Павлова Е.И. Исследование твердых фаз сульфатов родия(III) // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34, № 12. – С. 930-936.
6. Беляев А.В., Федотов М.А., Воробьева (Шагабутдинова) С.Н. Образование моноядерных сульфатов Rh(III) по данным ЯМР ^{103}Rh и ^{17}O // Коорд. химия. – 2009. – Т. 35, № 8. – С. 587-591.
7. Шагабутдинова С.Н., Федотов М.А., Беляев А.В. Нитрование сульфатов родия (III) // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 8. – С. 1359-1364.
8. Беляев А.В., Федотов М.А., Шагабутдинова С.Н., Ильяшевич В.Д., Павлова Е.И. Комплексообразование Rh(III) в сернокислых средах // XVIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Тез. докл. – Москва, 2006. – С. 26-27.
9. Беляев А.В., Федотов М.А., Шагабутдинова С.Н. Исследование процесса нитрования сульфатов родия(III) методом ЯМР ^{103}Rh, ^{17}O, ^{14}N, ^{15}N // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тез. докл. – Одесса. 2007. – С. А15-А17.
10. Воробьева (Шагабутдинова) С.Н., Беляев А.В. Олигомерные сульфаты Rh(III) // XVI Конкурс-конференция имени академика А.В. Николаева. Тез. докл. – Новосибирск, 2009. – С. 16-18.
11. Воробьева (Шагабутдинова) С.Н., Беляев А.В., Байдина И.А., Федотов М.А. Обратимая конденсация акваиона Rh(III) в сернокислых средах // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тез. докл. – Санкт-Петербург, 2009. – С. 24

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001

Подписано к печати и в свет 30.09.2009.
Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman".
Печать оперативная. Печ. л. 1,1. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 120. Заказ №138
Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.