

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

Н.Н. ЧАЛИСОВА

ИЗУЧЕНИЕ СУЛЬФАТОВ РОДИЯ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 1968

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

Н.Н. ЧАЛИСОВА

ИЗУЧЕНИЕ СУЛЬФАТОВ РОДИЯ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 1968

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Куриакова АН СССР

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ - кандидат химических наук,
ст. научный сотр. С.И.ГИНЗБУРГ

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОПИСАНТЫ - доктор химических наук,
профессор А.В.Бабаева

- кандидат химических наук,
профессор Б.Н.Иванов-Эмин

Ведущее научно-исследо-
вательское учреждение - ИОНХ СО АН СССР

Просим Вас и сотрудников вашего учреждения, интересую-
щихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого-
го совета или прислать свои отзывы по адресу: Москва В-71,
Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделе-
ния химических наук АН СССР. О дне и времени защиты за 10
дней будет сообщено в газете "Вечерняя Москва".

Ориентировочная дата защиты ... 10 ЯНВАРЯ 1968г.
Дата отправки автореферата 21 ОКТЯБРЯ ... 1968г.

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР
кандидат химических наук

М.Глушкова

(М.А.ГЛУШКОВА)

Комплексные соединения платиновых металлов с кислородсодержащими неорганическими кислотами относятся к малоизученной области химии этих металлов, между тем, такие соединения, особенно сульфаты, широко используются в анализе и технологии.

Отсутствие данных о формах нахождения и химическом поведении платиновых металлов в сернокислых растворах и весьма ограниченные сведения о сульфатах этих элементов в твердых фазах служат препятствием для совершенствования многих аналитических и технологических операций, например, получения родиевых покрытий, используемых в электронной и других областях техники.

В литературе отмечается многообразие ионных форм, в виде которых переходные элементы, способные к комплексообразованию могут находиться в растворах серной кислоты. Наряду с гидратированными ионами металлов в этих растворах присутствуют полимеризованные катионные и анионные формы, чем, видимо, и объясняется особое химическое поведение платиновых металлов в сернокислой среде.

Интерес к химии сульфатов усиливается тем, что в растворах кислородсодержащих кислот платиновые металлы способны существовать в необычных для них высших степенях окисления. Такие соединения, часто образующиеся в качестве малоустойчивых активных промежуточных комплексов в катализитических окислительно-восстановительных реакциях, характерных для элементов группы платины, исследованы недостаточно.

Все изложенные обстоятельства послужили причиной систематического исследования комплексных сульфатов всех платиновых метал-

лов, изучение комплексных сульфатов родия является частью этих работ.

Настоящая работа посвящена детальному изучению полученных ранее сульфатов родия; синтезу новых комплексных сульфатов родия и выяснению условий, определяющих возможность координации сульфатогрупп при взаимодействии различных исходных соединений родия с серной кислотой; изучению строения и химических свойств синтезированных соединений в твердой фазе и в водных растворах; исследованию соединений родия высших степеней окисления, образующихся в сернокислых растворах в присутствии окислителей; использованию реакций, протекающих в сернокислых растворах родия при решении ряда практических задач.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленных задач было изучено взаимодействие гидроокиси и комплексных хлоридов родия с серной кислотой, синтезированы сульфаты родия, образующиеся на разных стадиях этих реакций и изучены их свойства как в твердой фазе, так и в растворах при помощи различных физико-химических и физических методов.

I. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СУЛЬФАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ГИДРООКИСИ РОДИЯ (III)

При растворении гидроокиси родия в серной кислоте различной концентрации при комнатной температуре в растворе образуются акватные и аквагидроксоформы родия типа $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ или $[Rh_n(OH)_m(H_2O)_{6n-m}]$.

Из литературных данных следовало, что замещение воды на сульфатогруппу при комнатной температуре не происходит, поскольку предполагали, что в желтом сульфате родия $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ и в квасцах $Cs_2SO_4 \cdot Rh_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, полученных именно в этих условиях, родий сохраняется в акваформе.

В настоящей работе было изучено взаимодействие гидроокиси родия с серной кислотой при высоких температурах в условиях различной степени дегидратации сернокислого раствора, поскольку было установлено, что при повышении температуры образуются анионные формы родия и происходит координация сульфатогруппы.

О характере взаимодействия родия с серной кислотой по мере повышения температуры судили по выделенным в твердую фазу соединениям, образующимся на различных стадиях реакции. Ввиду высокой растворимости сульфаты, содержащие родий в катионной форме, удавалось выделить только с помощью большого избытка органических растворителей в виде аморфных или мелкокристаллических порошков или замазок; анионные формы выделяли таким же образом в виде солей с тяжелыми катионами. Индивидуальность синтезированных соединений подтверждалась воспроизводимостью их химического состава при повторных синтезах и воспроизводимостью их свойств (ИКС, термограммы и др). Состав образующихся соединений воспроизводился в определенных условиях при различном соотношении реагирующих веществ.

Таким образом удалось синтезировать индивидуальные соединения образующиеся в серной кислоте при различных температурах: при комнатной - уже известные квасцы $Cs_2SO_4 \cdot Rh_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ и желтый сульфат $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$; при $125^{\circ}C$ получено соединение состава $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$; в интервале температур $170-180^{\circ}C$ образуются несколько соединений, из которых менее раст-

воримые - зеленые комплексные дисульфаты, выделены в твердую фазу в форме кислоты $(H_3O)_2[Rh(SO_4)_2OH H_2O]$ и соли цезия $Cs_2[Rh(SO_4)_2OH H_2O]$; при $250^{\circ}C$ - $325^{\circ}C$ образуется комплексный трисульфат родия, выделенный в твердую фазу в форме соли цезия $Cs_2H_4[Rh_2(SO_4)_4(HSO_4)_2] \cdot nH_2O$ и соли гексаммина кобальта $[Co(NH_3)_6]_2[Rh_2(SO_4)_4(HSO_4)_2] \cdot nH_2O$.

Был получен также известный по литературным данным комплексный сульфат родия состава $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$, образующийся при выпаривании досуха водного раствора $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$.

Сравнительное изучение всех синтезированных соединений как в твердой фазе, так и в растворе при помощи физико-химических методов позволило проследить по мере повышения температуры постепенное изменение свойств сульфатов при переходе от катионных форм родия к устойчивым анионным формам, содержащим координированные сульфатогруппы.

1. Изучение ИК-спектров и термографические исследования сульфатов родия

Изучали ИК-спектры соединений поликристаллических образцов /в виде суспензий в вазелиновом масле и в таблетках с KBr/ преимущественно в области $400-4000\text{см}^{-1}$ и водных растворов в области $650-2000\text{см}^{-1}$. Было показано, что при повышении температуры наблюдается усложнение спектров образующихся сульфатов, это особенно отчетливо проявляется в области валентных колебаний связей $S-O$ и деформационных колебаний SO_4^{2-} .

Для квасцов в области \sqrt{SO} характерно наличие двух полос /ионная сульфатогруппа/. В ИК-спектре поликристаллического образ-

ца и водного раствора желтого сульфата $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ наблюдается три полосы в области частот валентных колебаний связей SO . Спектр этого сульфата не соответствует присваиваемой соединению формуле кристаллогидрата с ионной сульфатогруппой, скорее всего он указывает на координационный, монодентатный характер связи сульфатогруппы с центральным атомом.

По мере повышения температуры и перехода к соединению $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$, образующемуся при $100^{\circ}C$, число полос увеличивается до 4-х в твердой фазе, в растворе соединения сохраняются лишь три полосы.

В ИК-спектре дисульфата /образуется при $180^{\circ}C$ / наблюдаются 4 полосы в твердой фазе и в растворе, что характерно для бидентатно присоединенной сульфатогруппы.

Наиболее сложные спектры имеют трисульфаты, образующиеся при $250-325^{\circ}C$, - более четырех полос в спектрах растворов и твердых образцов. На основании литературных данных полосы при $830-880\text{cm}^{-1}$ в спектре трисульфата родия можно отнести к присутствию в соединении HSO_4^- группы.

О более прочной координации сульфатогруппы в соединениях, полученных при высокой температуре, можно было также судить по их спектрам в прессовках с бромистым калием: вытеснение сульфатогруппы в таких соединениях не наблюдалось, и ИК-спектры сульфатов в вазелиновом масле и в таблетках из КВ мало различались, в то время, как спектры сульфатов, полученных при более низких температурах, свидетельствовали о вытеснении сульфатогруппы ионами брома из внутренней сферы комплекса.

ИК-спектры поглощения всех изученных соединений указывают на присутствие в составе сульфатов воды или гидроксогруппы. Неко-

Таблица I

Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос поглощения, найденные в инфракрасных спектрах сульфатов родия в области 650-2000 см^{-1} x/

Ориентировочное отнесение	$\nu_1(A_1) SO_4^{2-}$, $\nu_3(F_2) SO_4^{2-}$	$\delta(H_2O)$	
соединение	I	2	I
$[S_{2-}SO_4 \cdot Rh_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O]$	979с I050н сл II02с II60н сл		I595
$Rh_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$	966с I024с III9с	949с I023с II03с	I614
$Rh_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$	966с I029с II2Iс I2I6с	941с I024с III3с	I624
$Rh_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$	969с I025с II02с II78с	959с I024с III3с II78п	I606
$(H_2O)_2[Rh(SO_4)_2 OH H_2O]$	950с I041с II30сл I23Iс	948с I042с 2097с II72с	I681
$[S_{2-}] [Rh(SO_4)_2 OH H_2O]$	954с I045с III4с I207с		I650
$[S_{2-}H_4] [Rh_2O(SO_4)_2 (HSO_4)_2] nH_2O$	857п 938с I013с II24с I209с	740сл 797сл 854сл 946с I027с I046сл II2Iс II95п сл	I595
$[Co(NH_3)_5] [Rh_2O(SO_4)_2 (HSO_4)_2] nH_2O$	864с 962с I027с I092с II2Iс II98с		I624

- x/ Приняты обозначения: I - твердый образец в вазелиновом масле, высушен в вакуум-эксикаторе;
 2 - раствор соединения;
 с - полоса сильной интенсивности; ср. - полоса средней интенсивности; п - перегиб; п.сл. - перегиб слабый.

поглощения при 168cm^{-1} в зеленом дисульфате /кислоте/ может быть отнесена к присутствию в соединении иона гидроксония.

Термографическое и термогравиметрическое изучение всех полученных сульфатов в сочетании с химическим анализом промежуточных продуктов их термического разложения позволило сделать некоторые выводы о природе воды и о прочности связи сульфатогрупп в исследованных соединениях /табл.2/.

В состав всех синтезированных сульфатов, кроме $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /получаемого особым образом/, входит кристаллизационная вода /эндотермический эффект при $80\text{--}150^\circ\text{C}$ /. Ее присутствие в соединениях, образующихся в серной кислоте при высоких температурах, может быть объяснено введением водных растворов реагентов в процесс синтезов и гигроскопичностью соединений.

Все соединения, за исключением трисульфата, содержат воду, удаляющуюся в интервале температур $230\text{--}350^\circ\text{C}$. Сравнение характера термического разложения этих соединений с разложением гидроокиси родия дает основание предполагать, что в состав сульфатов наряду с кристаллизационной водой входят гидроксильные группы.

Наличие гидроксильных групп в составе соединений $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и

$\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ было подтверждено также другим методом: навески твердых образцов сульфатов родия растворяли в избытке титрованных растворов серной или соляной кислот и избыток кислоты, не вошедший в реакцию, титровали щелочью. При определении эквивалентной точки учитывалось изменение pH растворов, обусловленное гидролизом этих соединений в водных растворах.

Присутствие OH-групп в составе этих двух сульфатов, а также продуктов их дальнейшего взаимодействия с серной кислотой, например

Таблица 2

Термографические и термогравиметрические исследования
сульфатов родия

Соединение	Температура термических эффектов, °C	Удаляется при нагревании
$Rh_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$	I 80-150 II 240-275 III 370-400 x/ IV 550 V 650	8 H_2O 6 H_2O ; I, 5 SO_3 SO_3
$Rh_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$	I 150 II 230 III 360 x/ IV 400 x/ V 650	10 H_2O 2 SO_3 SO_3
$Cs_2[Rh(SO_4)_2 OH H_2O]$	I 115 II 250 III 715	H_2O H_2O SO_3
$Cs_2H_4[Rh_2O(SO_4)_4(HSO_4)_2]_{nH_2O}$	I 180 II > 800°C	n H_2O удаление SO_3
$Rh_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$	I 290-320 II 550 III 650	4 H_2O 2 SO_3 SO_3
$Rh(OH)_3$ (выс. при 110°C)	I 300-320	H_2O из OH группы

x/ Экзотермические эффекты.

в дисульфате родия, может быть обусловлено рядом причин: при растворении гидроокиси родия в серной кислоте не происходит полностью разрушения ее цепочечного строения и полимерные гидроокиси частично переходят в раствор; наряду с этим, в сернокислых растворах возможны процессы оляции, приводящие к образованию таких же полимерных аквагидроксоформ, которые могли войти в состав комплексных сульфатов родия.

2. Изучение химических свойств сульфатов в водных растворах

Особенности строения различных сульфатов родия, обнаруженные в твердых фазах, проявлялись также в поведении этих соединений в водных растворах. Исследование характера ионного распада соединений в водных растворах методами ионного обмена и электродиализа (при $pH=1$) показало, что по мере повышения температуры образования сульфатов наблюдался переход катионных форм родия в анионные. В свежеприготовленном водном растворе квасцов родий находится только в катионной форме, сульфатогруппы не связаны в комплексы и количественно выделяются ионами бария. Из раствора соединения $Ah_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$, получаемого при комнатной температуре (желтый сульфат) только 80% родия осаждалось на катионите; в водном растворе $Ah_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$, полученном при $100-125^{\circ}C$, уже преобладала анионная форма. Во всех соединениях, образующихся при более высоких температурах (ди- и трисульфаты), все сульфатогруппы координированы и в растворе присутствует только анионная форма.

Различное строение сульфатов обнаруживалось и при изучении гидролиза полученных соединений в водных растворах. При титровани-

нии растворов сульфатов щелочью скорость взаимодействия с OH-группами была различной. Нерастворимые продукты гидролиза выделялись в процессе титрования только из растворов соединений, полученных при низких температурах, в которых большая часть родия находилась в катионных формах. При титровании анионных комплексов нерастворимые продукты выделялись лишь во времени.

Равновесие реакции гидролиза сульфатов родия /III/, как это наблюдалось и при гидролизе хлоридов, устанавливалось очень медленно, что, полагают, свойственно инертным комплексам с центральным атомом конфигурации d^6 .

Полярографическое изучение растворов синтезированных сульфатов родия на ртутном капельном электроде на фоне O₂I и Na₂SO₄ показало, что все сульфаты, образующиеся при низких температурах (до 100°C) имеют две волны восстановления ($E_{\frac{1}{2}} = -0,17$ и $-0,7$ В соответственно). Трисульфат родия имеет только одну волну восстановления ($E_{\frac{1}{2}} = -0,17$ В). Более низкий потенциал восстановления анионных форм родия /трисульфата/ сравнительно с другими сульфатами обусловлен, по-видимому, различием в степени полимеризации комплексов.

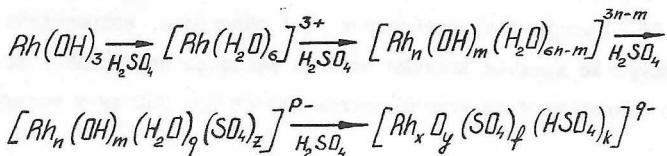
Было установлено, что сульфат натрия не является индиферентным электролитом и при концентрации выше 0,4 M влияет на вид полярографической волны. На фоне 0,5-M I и Na₂SO₄ все сульфаты имеют две волны, первая волна диффузионная и может быть использована для количественного полярографического определения родия в сернокислых растворах.

Процесс восстановления всех сульфатов родия на ртутном капельном электроде протекает необратимо.

Изучение электронных спектров поглощения водных и сернокислых растворов показало, что в спектрах всех соединений, за исключением зеленого дисульфата, имеется одна полоса поглощения при 410–420 нм малой интенсивности / $\varepsilon \approx 50-250$ /, вероятно относящаяся к $d-d$ переходам электронов родия / III / конфигурации d^6 , запрещенных по Лаппорту.

Совокупность всех данных, полученных при изучении сульфатов родия, синтезированных из гидроокиси родия, в твердой фазе и в растворах, показывает, что основным фактором, определяющим характер координации сульфатогрупп, является степень дегидратации сернокислого раствора по мере повышения его температуры. Очевидно, в том случае, когда конкурирующими лигандами являются вода /или гидроксогруппы/ и сульфатогруппы, у которых связь с металлом осуществляется через атом кислорода, замена координированной воды или гидроксогрупп в аквагидроксоформах родия протекает только при удалении воды из внутренней сферы комплекса при повышении температуры. Процесс дегидратации при высоких температурах сопровождается дегидратацией образующихся на первых стадиях реакции полимеризованных аквагидроксосульфатов.

Взаимодействие родия(III) с сульфатоионами в серной кислоте по мере повышения температуры схематически можно представить следующим образом:



Нами были получены соединения, образующиеся на всех стадиях реакции, протекающей в соответствии с этой схемой, стехиометрический состав которых был приведен выше. Это квасцы, в которых родий находится в виде гидратированного акваалона $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$; известный желтый сульфат, содержащий родий преимущественно в виде аквагидроксокатиона $[Rh_n(OH)_{m\cdot}(H_2O)_{6n-m}]^{3n-m}$ или $[Rh_n(OH)_{m\cdot}(H_2O)_9 \cdot (SO_4)_{\frac{m}{2}}]^{3n-m}$; зеленый дисульфат родия с анионом $[Rh_n(SO_4)_{2n\cdot}(OH)_x(H_2O)_y]^{3n-x}$. К соединениям такого типа относится и комплексный трисульфат родия, который содержит сложный комплексный анион типа $[Rh_n(SO_4)_{2n\cdot}(HSO_4)_2O_x]^{P-}$.

Следует отметить, что в растворах серной кислоты при повышении температуры могут происходить окислительно-восстановительные реакции, осложняющие процессы комплексообразования, протекающие по указанной выше схеме.

Продуктом такой реакции, вероятно, является зеленый дисульфат с анионом $[Rh_2(SO_4)_2(OH)_2(H_2O)_2]^{4-}$, образующийся в интервале температур 170–180°C, в котором можно предполагать присутствие родия в более высокой, чем три, степени окисления.

В электронном спектре поглощения его раствора наблюдаются полосы при 420 и 630 нм. Разложение полос поглощения на гауссовые составляющие показало отсутствие других полос в спектре. Значение ε для первой полосы составляет ~35, для второй ~60. Величина силы осцилляторов этих полос показывает, что обе полосы ($f_1 \approx 2,3 \cdot 10^{-3}$; $f_2 \approx 2,5 \cdot 10^{-4}$) могут быть отнесены к σ-σ* переходам, запрещенным по Лаппорту. Во времени зеленая окраска раствора переходит в желтую, что сопровождается исчезновением полосы при 630 нм и развити-

ем четкой полосы при 410–420 нм, характерной для желтых сульфатов родия. Такое же явление наблюдалось при действии щелочи на растворы этого соединения. Возможно, что переход в желтый сульфат в процессе гидролиза вызван восстановлением более окисленных форм родия до родия (II). Восстановление, сопутствующее гидролизу, наблюдается также в растворах Ir^{IV} , Ru^{IV} и зеленого хлорида Rh^{IV} состава $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_6]$. Несмотря на устойчивую анионную форму, в виде которой зеленый дисульфат находится в растворе, его полярограмма имеет две волны восстановления ($E_{\frac{1}{2}}' = -0,15$ в и $E_{\frac{1}{2}}'' = -0,45$ в). Ступенчатый характер восстановления родия в данном случае можно объяснить его присутствием в соединении одновременно в двух степенях окисления ($\text{Rh}^{\text{III}}, \text{IV}$), подобно зеленым сульфатам рутения и иридия, образующимся в аналогичных условиях. Все эти наблюдения находятся в соответствии с предположением о более высокой степени окисления родия в зеленом сульфате. Однако, подтвердить это предположение другими экспериментальными данными /титрование восстановителями, изучение магнитных свойств/ пока не удалось.

П. ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ХЛОРИДОВ РОДИЯ С H_2SO_4 И ЕЕ СОЛЯМИ

Для выяснения условий образования комплексных сульфатов не только из гидратированных форм родия, но и из других соединений, было изучено взаимодействие комплексных хлоридов родия с серной кислотой и ее солями. Исследование этой реакции представляло также значительный интерес для аналитической химии, так как она часто применяется в различных аналитических операциях.

Взаимодействие комплексных хлоридов родия с серной кислотой протекало через промежуточные малорастворимые твердые фазы, которые были изучены и оказались аквогидроксихлоридами родия, состав и свойства которых изменялись по мере повышения температуры реакционной смеси. Растворение этих хлоридов в серной кислоте происходило лишь при температуре ее кипения. Выделенный из такого сернокислого раствора сульфат родия по составу и свойствам напоминал трисульфат, полученный из гидроокиси родия.

При сплавлении $K_3[RhCl_6]$ с H_2SO_4 образуются также вначале нерастворимые хлориды родия, которые при температуре $380-400^{\circ}C$ растворялись в расплаве. Из водного раствора полученного расплава удалось выделить сульфат родия состава $Rh(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Выход соединения был очень мал. Преобладающая часть родия оставалась в водном растворе в виде другого соединения, которое выделить не удалось в чистом виде. Свойства его сернокислого и водного растворов позволили предположить, что в них присутствовало соединение типа трисульфата родия (III).

Свойства синтезированного дисульфата отличались от свойств всех изученных ранее сульфатов родия, в том числе и от зеленого дисульфата.

На основании изучения ИК-спектров этого соединения можно заключить, что оно содержит бидентатно координированные сульфатогруппы. Полоса поглощения в области $800-900\text{cm}^{-1}$, отнесенная в желтых сульфатах к колебаниям группировки HSO_4^- , в данном случае отсутствует.

Спектр поглощения его растворов характеризовался двумя полосами, расположенными при 350nm и 400 nm , расчетная сила осцилля-

торов соответственно равна $\beta = 9,6 \cdot 10^{-5}$ и $f_2 \approx 3,13 \cdot 10^{-4}$.

В водном растворе этого сульфата родий находится в анионной форме; в отличие от всех, синтезированных из $Rh(OH)_3$ сульфатов, это соединение легко и быстро гидролизовалось, при этом наблюдалось резкое изменение параметров спектров поглощения во времени.

Результаты всех проведенных исследований, посвященных изучению разнообразных комплексных сульфатов родия, были использованы для выявления ионных форм родия, присутствующих в сернокислых электролитах, применяемых для родироования, а также электролитах, полученных в процессе растворения металлического родия в концентрированной серной кислоте при помощи переменного тока.

III. ИЗУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ ВЫСШИХ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ

При окислении родия в сернокислых растворах сильными окислителями образуются соединения родия высших степеней окисления, окрашенные в яркий сине-фиолетовый цвет. Литературные данные о степени окисления родия в этих соединениях противоречивы. Они не были выделены из раствора и природа их не известна.

Исследования автора показали, что при окислении родия в сернокислом растворе протекают сложные химические реакции и по данным потенциометрического титрования этого раствора восстановителями нельзя судить о степени окисления родия.

Сравнительная устойчивость образующего синего соединения позволила выделить его в твердую фазу. Для синтеза был использован комплексный трисульфат родия (III), окислителем служил висмутат натрия. Реакцию окисления проводили при комнатной температуре.

Ввиду высокой растворимости соединения выделить его в твердую фазу и очистить от примеси висмута представляло значительные трудности. Оно было выделено при помощи органических растворителей. Синтезированное соединение оказалось комплексным сульфатом, в котором родий находился в анионной форме.

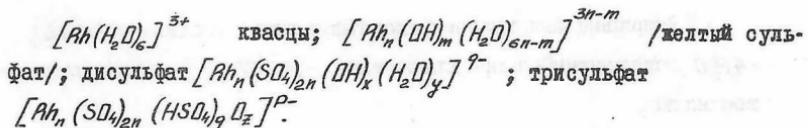
Химический анализ соединения указывал на такое же соотношение Rh и SO_4 , как и в исходном трисульфате родия. Очевидно, в процессе окисления не наблюдалось существенного изменения состава соединения и характера координации сульфатогруппы, поскольку его ИК-спектры не отличались от спектров исходного трисульфата. Большая часть родия в выделенном соединении сохранилась в окисленной форме, однако, частично родий восстанавливается при синтезе.

Полярографические исследования подтвердили более высокую степень окисления родия в изученном сульфате и легкость перехода окисленного родия в родий (III) (волна восстановления лежит в области положительных потенциалов $E_{\frac{1}{2}} = 0,3V$).

Изучение магнитных свойств и спектров ЭПР синтезированного соединения показало, что оно парамагнитно, спектры ЭПР характерны для конфигураций, содержащих один неспаренный электрон. Эти данные могут быть отнесены к соединениям родия (IV) (конфигурация d^5). Химические свойства синего сульфата, также позволяет считать его соединением родия (IV).

ВЫВОДЫ

I. При изучении взаимодействия гидроокиси родия с серной кислотой были синтезированы сульфаты родия различных типов, в которых родий находится в следующих катионных и анионных формах:



Сульфаты, содержащие анионные формы, получены впервые.

2. Установлено, что основным фактором, определяющим переход катионных гидратированных форм родия в анионные, является степень дегидратации сернокислого раствора при повышении температуры, и координация сульфатогруппы происходит главным образом при удалении воды из внутренней сферы комплекса.

3. Изучены свойства полученных соединений при помощи различных физических и физико-химических методов: термографического, полярографического, спектрофотометрического, электродиализа, ионного обмена, ИК-спектроскопии, ЭПР.

4. На основании изучения ИК-спектров поглощения, а также термографических и термогравиметрических исследований установлена различная прочность связи сульфатогруппы с родием в соединениях, полученных при различных температурах. В дисульфатах и трисульфатах SO_4 -группы связаны с центральным атомом бидентатно.

5. Впервые был синтезирован зеленый дисульфат родия. Показано, что это соединение отличается по свойствам от всех изученных сульфатов родия / III /. Предполагается, что полученное соединение образовалось в результате окислительно-восстановительных реакций, протекающих в сернокислых растворах гидроокиси родия и содержит родий в двух степенях окисления.

6. Показано, что взаимодействие комплексных хлоридов с серной кислотой протекает через нерастворимые хлориды с образованием в конечной стадии реакции, при температуре кипения серной кислоты, комплексного трисульфата родия, аналогичного трисульфату, полученному из гидроокиси родия.

7. Впервые был получен дисульфат родия состава $KRh(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, образующийся при сплавлении $K_3[RhCl_6]$ с гидросульфатом калия.

8. Впервые выделен в твердую фазу синий сульфат родия, содержащий родий в высшей степени окисления. Показано, что в синем сульфате центральный атом содержит один неспаренный электрон (конфигурация d^5) и что при окислении трисульфата родия (III) не происходит существенного изменения исходного трисульфата.

9. Изучение свойств синтезированных сульфатов родия в водных и сернокислых растворах позволило установить состав и характер ионных форм, присутствующих в некоторых сернокислых электролитах, применяемых для родирования.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

1. С.И.Гинзбург, Н.Н.Чалисова. Ж.неорган.химии, 10, 2411 (1965).
2. С.И.Гинзбург, Н.Н.Чалисова. Ж.неорган.химии 10, 815 (1965).
3. С.И.Гинзбург, Н.Н.Чалисова. Ж.неорган.химии 11, 742 (1966).
4. С.И.Гинзбург, Н.Н.Чалисова, И.В.Мирошниченко, Г.М.Ларин.
Ж.неорган.химии, 11, 2596 (1966).
5. О.Н.Евстафьева, Н.Н.Чалисова, С.И.Гинзбург.
Ж.неорган.химии, 11, 2587 (1966).
6. С.И.Гинзбург, Н.Н.Чалисова, Б.С.Красиков.
Ж.неорган.химии 11, 1384 (1966).
7. С.И.Гинзбург, Н.Н.Чалисова. Комплексные сульфаты платиновых
металлов. Ж.неорган.химии 13, 1239 (1968).
8. Н.Н.Чалисова, С.И.Гинзбург. Ж.неорган.химии (в печати).
9. С.И.Гинзбург, Н.Н.Чалисова, Т.А.Фомина, М.И.Юзько.
Труды 7-го Совещания по анализу платиновых металлов,
Норильск, 1966 год.

Отдельные части работы доложены на 7-ом Всесоюзном совещании
по анализу благородных металлов, Норильск, 1966 год.

Т 13237 от 4/X-68г.
Зак. 9409

Формат 60x84-1/16 д.л.

Объем 1,5 п.л.
Тир. 150

Фабрика КМП Главного управления вычислительных работ ЦСУ СССР