

ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ, РАССЕЯННЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

DOI: 10.26730/1999-4125-2019-4-47-54

УДК 66.087.2

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ РОДИЯ

THE PROCESS OF ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF RHODIUM

Аринова Алиса Бейбитовна¹,

аспирант инженерной школы новых производственных технологий, e-mail: ab.arinova@mail.ru

Alisa B. Arinova¹, postgraduate student of the Advanced Manufacturing Technologies School

Дмитриенко Виктор Петрович¹,

канд. хим. наук, специалист лаборатории № 1, e-mail: dvptsk@mail.ru

Viktor P. Dmitrienko¹, C. Sc. in Chemistry, specialist of Laboratory No. 1

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634034, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

¹National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, Russia, 634034

Аннотация:

В последнее время наблюдается скачок в разработке и реализации новых электрохимических процессов в технологии редких и благородных металлов. Химия и технология родия – направление, динамично развивающееся ввиду увеличения спроса на родий и его соединения. Электрохимическое получение родия из растворов электролитов – сложный в аппаратном оформлении, длительный во времени, многостадийный процесс. Полученные осадки часто очень тонки, хрупки, а электролиты, используемые при этом, токсичны. В статье представлен электрохимический метод получения металлического родия в бездиафрагменном электролизере. Показаны реакции, описывающие этот процесс, из которых видно, что процесс идет с выделением газообразного хлора. Это негативный фактор ввиду токсичности газа и высокой коррозионной активности влажного хлора. В статье рассматриваются вопросы разработки новой технологии электроосаждения родия. Разработана новая конструкция электролизера для проведения процесса электрохимического восстановления родия из хлоридных комплексов. Показана схема процесса электроосаждения родия (рис. 1) и опытно-промышленный электролизер (рис. 2). Исследовано влияние плотности тока осаждения родия и времени электролита на катодный выход по току электролизера с катионообменной мембраной (рис. 3). Предложена конструкция электролизера, которая позволяет значительно повысить степень осаждения родия. Создание процесса электрохимического восстановления родия без выделения газообразного хлора существенно улучшит условия труда и снизит техногенную нагрузку, оказываемую предприятием на окружающую среду.

Ключевые слова: родий, электролитическое восстановление, мембранный электролизер, продуктивный раствор.

Abstract:

Recently, there has been a leap in the development and implementation of new electrochemical processes in the technology of rare and noble metals. The chemistry and technology of rhodium is a dynamically developing area due to an increase in the demand for rhodium and its compounds. Electrochemical production of rhodium from electrolyte solutions is complex in hardware design, time-consuming, and is a multi-stage process. The obtained precipitates are often very thin, fragile, and used electrolytes are toxic. The article presents an electrochemical method for producing metallic rhodium in a diaphragm-free electrolyzer. The reactions describing this process are shown, from which it is clear that the process is proceeding with the release of chlorine gas. This is a negative factor due to toxicity of the gas and high corrosiveness of wet chlorine. In the article, the issues of

development of new technology of rhodium electrodeposition are considered. The new design of the electrolyzer is developed for carrying out the process of electrochemical restoration of rhodium of chloride complexes. The scheme of process of rhodium electrodeposition (Fig. 1) and the pilot electrolyzer (Fig. 2) are shown. The effect of the current density of rhodium deposition and the time of the electrolyte on the cathode current output of the electrolyzer with a cation exchange membrane is studied (Fig. 3) is investigated. The electrolyzer design which allows raising the rhodium sedimentation to a considerable extent is offered. Creation of a process of rhodium electrochemical restoration without release of gaseous chlorine will improve significantly the working conditions and reduce the technogenic load exerted by the enterprise on the environment.

Key words: rhodium, electrochemical reduction, membrane electrolyzer, product solution.

Введение

В мире добывается не более 30 тонн родия в год, хотя в последние годы наблюдается значительное повышение спроса на родий и его соединения. Благодаря своим физическим свойствам родий используется при разработке катализаторов различного назначения и химических материалов, в автомобилестроении, стекольной промышленности и т.д. Родиевые покрытия в настоящее время широко используются для получения электрических контактов в переключателях, а также в электронной и ювелирной промышленности. Его стоимость с начала 2018 года выросла в 3 раза – с 700\$ до 2350\$ за одну унцию. По сообщению агентства Bloomberg восходящий тренд роста цены родия еще не закончен. Дело в том, что родий добывается в основном в Южной Америке, где горнорудная отрасль переживает в настоящее время большие трудности. В перспективе перебои с поставками драгметалла приведут к его дефициту, что отразится на росте цен.

Технологии выделения родия различны и зависят прежде всего от состава перерабатываемого сырья [1]. Например, по способу, предложенному советским ученым В.В. Лебединским, вначале нитритом натрия NaNO_2 осаждают и отделяют от раствора осадок гидроокисей неблагоприятных металлов. Родий при этом остается в растворе в форме $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$. После этого с помощью NH_4Cl из раствора на холоде выделяют родий. Он уходит в виде малорастворимого комплекса $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$. Однако при этом вместе с родием в осадок переходит и иридий, другие же платиновые металлы (рутений, палладий и остатки платины) остаются в растворе. Осадок растворяют в разбавленном едком натре и из этого раствора действием аммиака и NH_4Cl снова осаждают родий теперь уже в форме

другого комплексного соединения $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$. Осадок отделяют и тщательно промывают раствором хлористого аммония. Происходит реакция с образованием нового комплексного соединения родия ярко-желтого цвета – триаминтрихлорида родия. Его тщательно промывают водой и только после этого приступают к выделению металлического родия. Соль загружают в печь и прокаливают несколько часов при температуре плюс 800 – 900°C. Комплексное соединение разлагается и образуется порошкообразный продукт смеси родия с его окислами. После охлаждения порошок еще раз тщательно промывают разбавленной царской водкой для удаления оставшегося незначительного количества неблагородных примесей, а затем снова загружают в печь и восстанавливают до металла, прокаливая в атмосфере водорода [2].

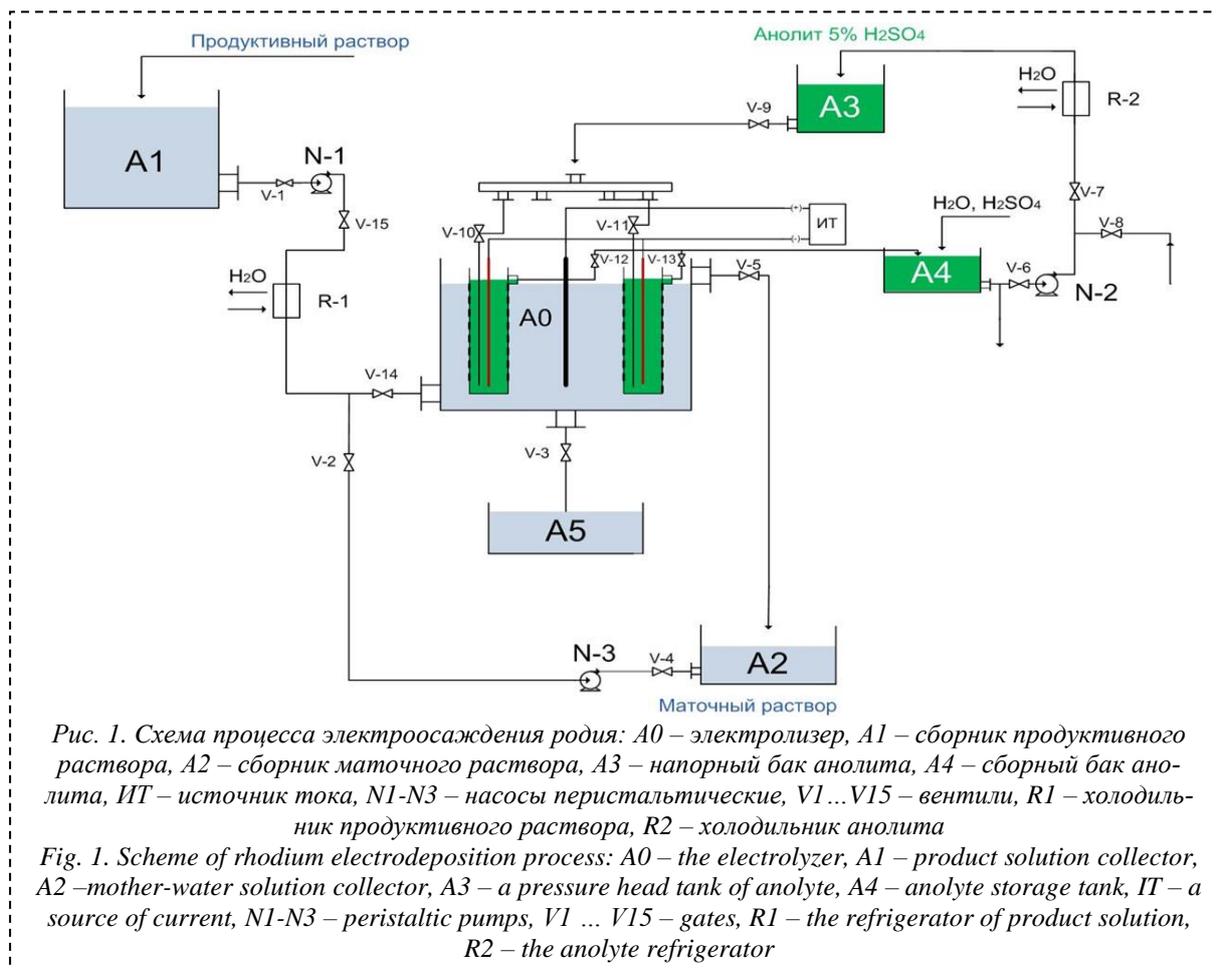
Извлечение чистого металлического родия из растворов родия, содержащих примеси, в соляной кислоте можно осуществить с помощью электролиза. Электрохимическое восстановление родия протекает с реакцией образования хлора, что является негативным фактором ввиду токсичности газа и высокой коррозионной активности влажного хлора [3].

В процессе электролиза на катоде возможно осаждение железа, меди, иридия и других примесей. Количество соосажденных примесей зависит от параметров электролиза: содержания посторонних ионов в электролите, концентрации соли родия и соляной кислоты в электролите, температуры и плотности тока [4,5].

Решением многих электрохимических проблем получения чистого металлического родия является разработка и внедрение оригинальных конструкций электролизеров, в том числе и с

Таблица 1. Химические формы нахождения комплексов родия(III) в солянокислых растворах
Table 1. Chemical forms of rhodium complexes (III) occurrence in muriatic solutions

Комплекс	Концентрация HCl, М
$[\text{RhCl}_6]^{3-}$	6,00-11,00
$[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$	2,00-6,00
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$	0,50-2,00
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$	0,25-05
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$	0,1-0,25
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$	0,00-010



ионообменными мембранами, которые позволяют проводить исследования электродных процессов и поддерживать с высокой точностью требуемые технологические параметры. Рациональное решение организации процесса электролиза родия без выделения газообразного хлора заключается в совершенствовании технологии электрохимического восстановления родия и разработке мембранного электролизера для ее реализации [6].

Анализ существующего технологического процесса и постановка задач исследований

Известно, что электрохимическое восстановление родия ведут в фарфоровых электролизных ваннах на титановых катодах. Графитовые аноды электролизных ванн покрыты чехлами (диафрагмами) из ткани ПВХ.

Общая площадь катодной поверхности составляет 1,26 м². Катодная плотность тока колеблется от 480 А/м² до 1500 А/м². Общая площадь анодной поверхности – 1 м². Режим электролиза выставляется по приборам: напряжение на электролизере 4 – 8 В, сила тока 600-1800 А [8]. Состав входящего на электролиз раствора:

- HCl – 150 ± 20 г/л;
- Rh (по металлу) – 130 ± 20 г/л;
- Плотность раствора – 1300 ± 0,20 кг/м³.

Состав раствора после электролиза:

Rh (по металлу), не более 15 г/л.

Содержание соляной кислоты в процессе и при окончании электролиза не контролируется.

В фарфоровую электролизную ванну вместимостью 300 л погружным насосом закачивают родиевый хлоридный раствор. Родиевый раствор представляет собой рафинат экстракционной установки, прошедший стадию отделения растворимой части органической фазы путем нагревания и фильтрования и стадию концентрирования родия в растворе путем упаривания до необходимой плотности.

Электролиз идет на истощение электролита по Rh без циркуляции и дополнительных емкостей, перемешивание осуществляется за счет выделяющегося на анодах газа. Окончание процесса электролиза определяют в зависимости от содержания иридия в катодном родии и по остаточному содержанию родия в маточном растворе после электролиза. Остаточное содержание родия в маточном растворе после электролиза определяют визуально методом сравнения цветовой насыщенности электролита с эталонным раствором родия.

Протекающие в системе (Rh(III)–H₂O–Cl) сложные превращения, связанные с гидролитическими процессами, не сопровождаются изменением степени окисления центрального атома.

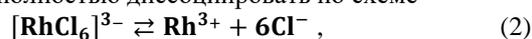
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары $[\text{RhCl}_6]^{3-}/\text{Rh}$ равен +0,43 В, а для пары $[\text{RhCl}_6]^{2-}/[\text{RhCl}_6]^{3-}$ он составляет +1,2 В.

Согласно таблице 1 [9] при используемой концентрации соляной кислоты в растворе содержатся преимущественно $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и незначительное количество $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, поэтому в процессе электролиза будет участвовать первый вид ионов. Комплекс $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ образуется по реакции



Электрохимический процесс описывается реакциями диссоциации и реакциями на электродах. Родий в солянокислом растворе находится в виде комплексных анионов [10].

Комплексные ионы родия в свою очередь могут полностью диссоциировать по схеме

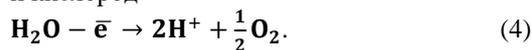


и тогда на катоде восстанавливается Rh^{3+} .

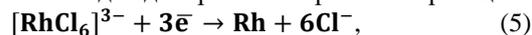
При пропускании электрического тока на аноде преимущественно выделяется хлор



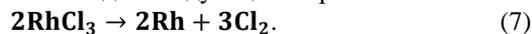
и кислород



На катоде одновременно протекают реакции



Выход по току реакции 6 незначителен. Следовательно, основная суммарная реакция (7) в этом случае выглядит следующим образом:



После подключения электролизной ванны к источнику тока подают напряжение и устанавливают ток 600 – 800А. Через 2-3 часа от начала электролиза увеличивают ток до 1000-1800А, контролируя при этом выбросы хлора в технологическую вентиляцию. Если выбросы по хлору превышают предельно допустимые выбросы, то ток электролиза уменьшают.

В процессе электрохимического восстановления раствор нагревается до 70-85°C и его объем уменьшается из-за испарения и уноса в вентиляцию аэрозолей, поэтому объем раствора в электролизной ванне поддерживают постоянным, при необходимости разбавляют его горячей водой через каждые 2-3 часа.

Длительность процесса электролиза определяют по содержанию иридия в катодном осадке.

Через 9-10 часов после начала электролиза отбирают пробу раствора для определения остаточного содержания в нем родия. Остаточное содержание родия в электролите составляет не более 15 г/л. Если остаточное содержание родия в растворе превышает заданное значение (в зависимости от содержания иридия), то отбирают пробу через каждые 1-2 часа работы электролизной ванны [11-12], и при достижении этого значения процесс электролиза прекращают.

Маточные растворы при помощи вакуумной

крышки декантируют и фильтруют, а катоды с родиевой чернью поочередно снимают с электролизной ванны, ставят в нутч-фильтр, заправленный двумя слоями ткани ПВХ, и счищают родиевую чернь на нутч-фильтр титановым шпателем. Чернь на фильтре заливают горячей водой до полного скрытия осадка, перемешивают при помощи винипластового шпателя, а затем подключают вакуум.

Отмывку родиевой черни на нутч-фильтре горячей водой повторяют 3-4 раза до получения бесцветных промывных вод. Отмывают чернь родия от маточных растворов электролиза и хлорида натрия, присутствующего в растворе.

Отмытую чернь сушат на нутч-фильтре под вакуумом, снимают титановым совком в титановый контейнер и направляют на операцию хлортермической очистки.

Маточный раствор от электролиза и промывной раствор объединяют и направляют на упаривание и осаждение родия технического.

В процессе электрохимического восстановления родия на аноде протекает реакция образования хлора, что является негативным фактором ввиду токсичности выделяемого газа.

Организация процесса электролиза без выделения газообразного хлора существенно как увеличивает экологичность самой технологии электроэкстракции родия, так и приведет к снижению экологической нагрузки, оказываемой предприятием на окружающую среду.

Анализ существующего технологического процесса показал, что при разработке мембранного электролизера необходимо решить несколько задач, связанных с технологией и конструкцией установки:

1) снижение температуры электролиза. При 90°C соляная кислота обладает большой химической активностью и легко испаряется [13,14]. Необходимо проверить стойкость применяемой катионообменной мембраны, а также гомогенизированного полипропилена в данной среде (МК-41, Nafion и мембраны Asahi Glass Company);

2) определение выхода по току родия от температуры. Рассмотреть возможность снижения температуры процесса электролиза без снижения выхода основного продукта;

3) разработка конструкции мембранного электролизера и технологической схемы охлаждения анолита и католита.

Разработка конструкции мембранного электролизера

Предлагаемая конструкция образца мембранного электролизера для восстановления родия состоит из следующих частей: корпуса, катодов, анодов, анодной коробки. Для проведения технологических испытаний электролизер устанавливается на экспериментальном стенде, в состав которого входят напорная емкость продуктивного раствора,



Рис. 2. Опытно-промышленный электролизер
Fig. 2. Pilot electrolyzer

напорная емкость анолита, сборные емкости анолита и маточного раствора, насосы кислотостойкие, запорная арматура, вентиляционный отсос, источник тока (рис. 2). В электролизере устанавливается рассчитанное количество катодов и анодов, размещенных в анодных коробках. На коробках установлены катионообменные мембраны, препятствующие переходу анионного комплекса родия в анодное пространство. Электрохимический процесс показан реакциями диссоциации и реакциями на электродах [15].

При пропускании электрического тока на аноде протекает реакция окисления воды (4) с выделением кислорода.

На катоде, как и в бездиафрагменном электролизере, одновременно протекают реакции (5) и (6).

Таким образом, разделение общего электродного пространства электролизера, изображенного на рис. 1, при помощи катионообменной мембраны на катодное пространство и анодное пространство приводит к протеканию совершенно другого процесса.

Вместо выделения хлора в первом случае на аноде будет выделяться кислород по реакции (4), а суммарная реакция в этом случае



Продуктивный раствор подается в общее катодное пространство из напорного бака продуктивного раствора. На катодах осаждается порошок родия, а обезметалленный маточный раствор поступает в сборные баки, а затем его снова подают в напорные баки. Таким образом, происходит циркуляция продуктивного раствора и снижение концентрации родия до минимально допустимых значений. В результате электролиза анолит циркулирует от напорного бака через анодные коробки до сборника анолита, откуда насосом подается в напорные баки (рис. 1). При подаче напряжения на электроды начинается электрохимический процесс осаждения родия на катоде, и выделение кислорода на аноде. Полученный порошок родия промывается, сушится и отправляется на последующую технологическую операцию.

Вместо выделения хлора в первом случае на аноде будет выделяться кислород по реакции (4), а суммарная реакция в этом случае



Продуктивный раствор подается в общее катодное пространство из напорного бака продуктивного раствора. На катодах осаждается порошок родия, а обезметалленный маточный раствор поступает в сборные баки, а затем его снова подают в

Таблица 2. Зависимость выхода по току от плотности тока при $\tau = 40$ час
Table 2. Dependence of current efficiency on current density at $\tau = 40$ hours

Катодная плотность тока, А/дм ²	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	5,0	10
Сила тока, А	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,10	0,20
Масса родия теоретическая, $m_{\text{теор}}$, г/час	0,5120	1,0240	1,5360	2,0480	2,5600	3,0720	5,1200	10,2400
Масса родия практическая, $m_{\text{практ}}$, Г/час	0,2524	0,4915	0,7741	1,1817	1,6589	1,9722	3,3690	6,7500
Выход, по току, V_{τ} , %	49,3	48,0	50,4	57,7	64,8	64,2	65,8	65,90

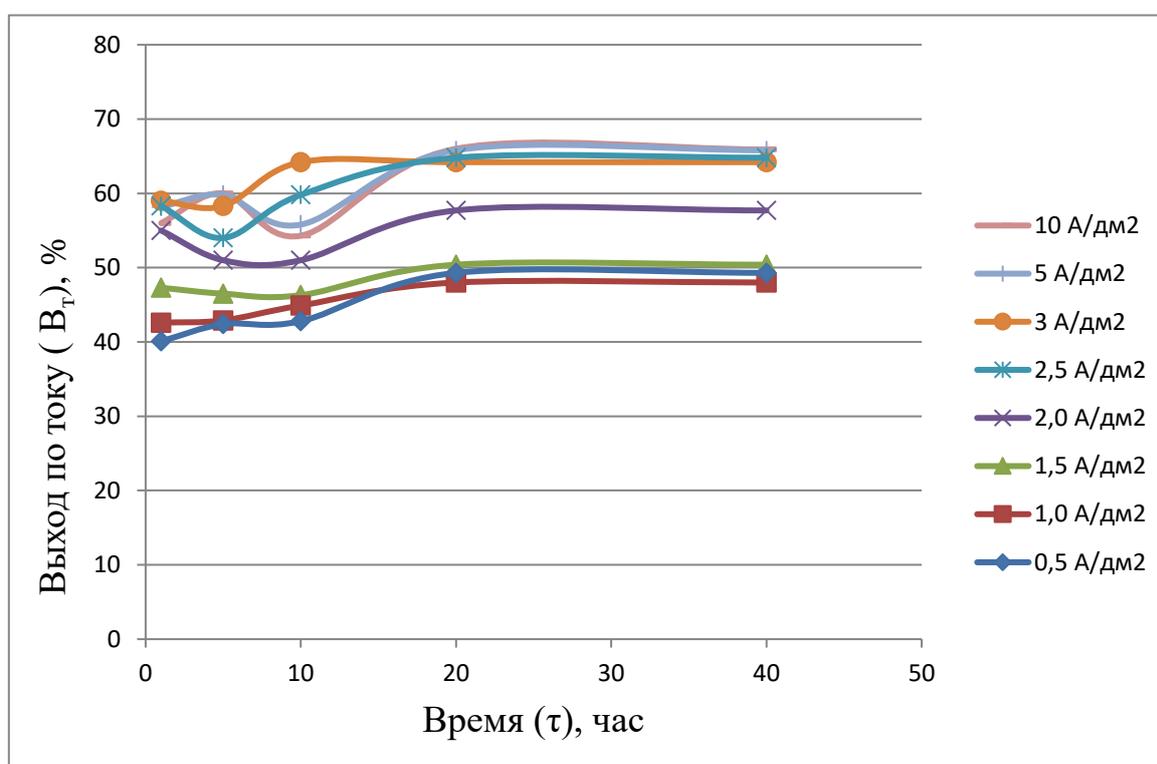


Рис. 3. Зависимость выхода по току от времени осаждения и плотности тока
Fig. 3. Dependence of current efficiency on deposition time and current density

напорные баки. Таким образом, происходит циркуляция продуктивного раствора и снижение концентрации родия до минимально допустимых значений. В результате электролиза анолит циркулирует от напорного бака через анодные коробки до сборника анолита, откуда насосом подается в напорные баки (рис. 1). При подаче напряжения на электроды начинается электрохимический процесс осаждения родия на катоде, и выделение кислорода на аноде. Полученный порошок родия промывается, сушится и отправляется на последующую технологическую операцию.

Основными технологическими параметрами процесса электролиза являются состав электролита, температура, плотность тока и время электролиза. В ходе эксперимента надо определить все показатели, обеспечивающие максимальные выход по току катодного процесса и степень извлечения родия из продуктивного раствора.

Приведенные ниже экспериментальные исследования позволили определить оптимальные плотности катодного тока и времени электролиза при осаждении родия, которые представлены в таблице 2 и на рис. 3.

Максимальная степень извлечения родия из электролита $\Upsilon_{\text{извл}}$ при плотности тока 10 А/дм^2 и времени электролиза (τ) 40 часов составила 90%.

Нами установлено, что через 5-6 часов устанавливается максимально возможный в данных условиях выход по току родия, который несколько снижается при длительной работе ванны за счет снижения концентрации металла в растворе, процесс электролиза надо продолжать, чтобы получить максимальное извлечение родия из раствора.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что длительность времени осаждения можно ограничить 25 часами, а плотность тока необходимо использовать максимальную – $8-10 \text{ А/дм}^2$. Максимальная степень извлечения родия из электролита $\Upsilon_{\text{извл}}$ при плотности тока 10 А/дм^2 и времени электролиза 40 часов составила 90%.

Выводы

1. Для получения металлического родия разработан мембранный электролизер с нерастворимыми окиснорудениевыми анодами на титановой основе. Катоды изготовлен из нержавеющей стали.
2. Катодное и анодное пространства

разделены катионообменной мембраной. Катодит – продуктивный родий, содержащий раствор с содержанием HCl – $150-180 \text{ г/л}$. Анолит – $0,5\%$ серная кислота.

3. Предлагаемая технология является экономически эффективной, так как ее внедрение позволит значительно повысить степень извлечения родия в процессе электроосаждения и избежать выделения хлора.

4. При разработке новой конструкции мембранного электролизера возникает необходимость в построении математических моделей процессов с целью оптимизации технологического процесса восстановления родия, конструкции мембранного электролизера и основных параметров процесса.

5. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что длительность времени осаждения можно ограничить 25 часами, а плотность тока необходимо использовать максимальную – $8-10 \text{ А/дм}^2$. Максимальная степень извлечения родия из электролита $\Upsilon_{\text{извл}}$ при плотности тока 10 А/дм^2 и времени электролиза 40 часов составила 90% .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томилов А.П. Прикладная электрохимия. М.: Химия, 1984. 520 с.
2. Федоров И.А. Родий. М.: Изд-во Наука, 1966. 276 с.
3. Игумнов М.А., Дробот Д.В., Чернышов В.И. Новые вехи прикладной электрохимии редких и благородных металлов // Росс. хим. журнал. 2001. Т. 45 .№1. С. 64-71.
4. Игумнов М.А., Карманников В.П., Юрасова О.В. Электролитическое выделение платиновых металлов из маточных растворов и рафинатов // Цветные металлы. 2001. №4. С. 46–49.
5. Воробьева С.Н. Образование и превращения сульфатных комплексов родия (III): дис...канд.хим.наук. Новосибирск, 2009. С. 152.
6. Дожденко В.Д., Комозин П.Н., Евтушенко Е.Г., Киселев Ю.М. Комплексы родия в щелочных растворах // Журнал неорг. химии. 2002. №5. С. 783-789.
7. Пат. 2199612 Российская Федерация, МПК8 C25C1/20 C22B11/00. Способ отчистки и извлечения родия / С.В. Гроховский, Р.Г. Тараканов, Л.Д. Горбатова, А.А. Зяпаева, А.В. Ермолов, В.И. Богданов; заявитель и патентообладатель ОАО Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов. № 2001118495/02, заявл. 07.04.01; опубл. 27.02.03.
8. Пат. 2256711 Российская Федерация, МПК C22B11/00 C25C1/20. Способ переработки материалов, содержащих платиновые металлы и серебро / Н.Н. Анисимова, Г.П. Котухова, Т.В. Галанцева, В.Б. Глазков, И.В. Тихонов, С.В. Каненский, А.А. Барышев, В.И. Горшков; заявитель и патентообладатель ОАО Горно-металлургическая компания, Норильский никель. № 2003123087/02, заявл. 28.07.03; опубл. 20.07.05.
9. Беляев А.В., Ренард Э.В., Харенко С.П., Емельянов В.А., Федотов М.А. О состоянии радиородия в жидких высокоактивных отходах от регенерации отработавшего топлива АЭС // Радиохимия. 2002. №6. С. 493-505.
10. Carlton L. Rhodium–130 NMR // Ann. Reports on NMR Spectroscopy. 2008. V. 63. P. 49-178.
11. Moroz N.K., Kozlova S.G., Uvarova N.F., Yusenkov K.V., Korenev S.V. Proton transfer in HnRhI3+n : conductivity and H-1 NMR studies // Solid state ionics. 2007. V. 177. N. 39–40. P. 3385-3388.
12. Forrester J.S., Ayres G.H. Rhodium (III) in aqueous solution // J. Phys. Chem. 1959.V. 63. N.11. P. 1979-1981.

13. Plumb W., Harris G. Kinetics of the exchange of water between oxygen-18-labeled solvent and aquorhodium (III) cation // *Inorg. Chem.* 1964. V. 3. N. 4. P. 542-545.
14. Drljaca A., Hardie M., Ness T., Raston C. Rhodium aqua ion salts of ambivalent self-assembled superanion capsules // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000. N. 10. P. 2221-2229.
15. Carlton L., Rhodium-103 NMR // *Ann. Reports on NMR spectroscopy.* 2008. V. 63. P. 49-178

REFERENCES

1. Tomilov A.P. Applied electrochemistry. M.: Chemistry. 1984, 520 p.
2. Fedorov I.A. Rodiy. M.: Science. 1966, 276 p.
3. Igumnov. M.A., Drobot D. V., Chernyshov V. I. New milestones of applied electrochemistry of rare and precious metals. *Chem. Magazine*, 2001, vol. 45, no. 1, pp. 64–71.
4. Igumnov M.A., Karmannikov V. P., Yurasova O. V. Electrolytic release of platinum metals from uterine solutions and rafinat. *Non-ferrous metals*, 2001, no. 4, pp. 46–49.
5. Vorobyova S.N. Education and transformations of sulphatic complexes of rhodium (III): thesis, candidate of chemical sciences. Novosibirks, 2009, 152 p.
6. Dozhdenko V.D., Komozin P.N, Evtushenko E.G., Kiselev Y.M. Rhodium complexes in alkaline solutions. *The Magazine of inorganic chemistry*, 2002, no. 5, pp. 783–789.
7. Grokhotovskiy S.V., Tarakanov R.G., Gorbatova L.D., Zyapaeva A.A., Ermolov A.V., Bogdanov V.I. Way of an otchistka and extraction of rhodium. Patent RF, no. 2001118495/02, 2003.
8. Anisimova N.N., Kotukhova G.P., Galantseva TV., Glazkov V.B., Tikhonov I.V., Kanensky S.V., Baryshev A.A., Gorshkov V.I. Way of processing of the materials containing platinum metals and silver. Patent RF, no. 2003123087/02, 2005.
9. Belyaev A.V., Renard E. V, Kharenko S.P., Emelyanov V. A., Fedotov M. A. About a condition of radio rhodium in liquid highly active waste from regeneration of the fulfilled fuel of the NPP. *Radiochemistry*, 2002, no.6, pp. 493–505.
10. Carlton L. Rhodium-130 NMR. *Ann. Reports on NMR Spectroscopy*, 2008, vol. 63, pp. 49–178.
11. Moroz N.K., Kozlova S.G., Uvarova N.F., Yusenko K.V., Korenev S.V. Proton transfer in $HnRhI3+n$: conductivity and H-1 NMR studies. *Solid state ionics*, 2007, vol. 177, no. 39–40, pp. 3385–3388.
12. Forrester J.S., Ayres G.H. Rhodium (III) in aqueous solution. *J. Phys. Chem*, 1959, vol. 63, no. 11, pp. 1979–1981.
13. Plumb W., Harris G. Kinetics of the exchange of water between oxygen-18-labeled solvent and aquorhodium (III) cation. *Inorg. Chem*, 1964, vol. 3, no. 4, pp. 542–545.
14. Drljaca A., Hardie M., Ness T., Raston C. Rhodium aqua ion salts of ambivalent self-assembled superanion capsules. *Eur. J. Inorg. Chem*, 2000, no. 10, pp. 2221–2229.
15. Carlton L., Rhodium-103 NMR . *Ann. Reports on NMR spectroscopy*, 2008, vol. 63, pp. 49–178.

Поступило в редакцию 09.07.2019

Received 09 July 2019