

УДК: 546.97'226-162.32

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАТОВ РОДИЯ(III)

© 2009 С.Н. Воробьева*, И.А. Байдина, А.В. Алексеев, А.В. Беляев

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 23 декабря 2008 г.

Исследованы соединения состава $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ (II), $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}](\text{SO}_4) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (III), $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_x \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (IV). Определены кристаллические структуры соединений II, III, IV. Все соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии. Кристаллографические данные для II: $a = 7,279(2)$, $b = 10,512(7)$, $c = 15,806(3)$ Å, $\beta = 96,71(3)^\circ$, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 2,334$ г/см³, для III: $a = 20,433(4)$, $b = 7,820(2)$, $c = 11,215(2)$ Å, $\beta = 114,14(1)^\circ$, пространственная группа $C2/c$, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 2,559$ г/см³, для IV: $a = 6,2250(4)$, $b = 27,0270(12)$, $c = 7,2674(5)$ Å, $\beta = 97,04(3)^\circ$, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 2,143$ г/см³. Соединения исследованы методами ИК спектроскопии и РФА. Все выделенные кристаллические фазы плохо растворимы в спирте и хорошо растворяются в воде.

Ключевые слова: родий, сульфаты, аквакомплексы, координационные соединения, кристаллическая структура.

Впервые "желтый" кристаллический $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ и "красный" аморфный $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ сульфаты родия(III) были получены и описаны в [1]. В более поздних работах [2, 3] число молекул воды, приписываемое первому соединению на основании химического анализа и измерения магнитной восприимчивости раствора, колебалось от 14 до 10. Структуры соединений не были определены.

При изучении сернокислых растворов родия и свежеприготовленных растворов твердых фаз сульфатов родия методом ЯМР [4] мы установили, что они содержат большое количество мономерных и олигомерных комплексных форм, содержащих группы SO_4^{2-} и OH, координированных как в терминальное положение, так и мостиковое. В присутствии сульфат-иона акваион родия(III) существует в растворе в виде ионной пары $\{[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}\text{SO}_4^{2-}\}^+$, которая доминирует в растворах, полученных при растворении "активного гидроксида" родия в серной кислоте [5].

Целью настоящей работы было исследование кристаллических фаз, выделенных из сернокислых растворов родия(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выделение твердых сульфатов родия путем концентрирования растворов при повышенных температурах приводит к образованию рентгеноаморфных фаз переменного состава. Поэтому нами были разработаны специальные методики.

Для синтеза соединения $(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ "активный гидроксид" родия, содержащий 1,6 г Rh, растворяли в 62,8 мл H_2SO_4 ($C = 4,45$ М) при охлаждении. Концентрирование профильтрованного раствора при комнатной температуре привело к образованию прозрачных жел-

* E-mail: shagab@ngs.ru

то-оранжевых кристаллов призматической формы. Кристаллы хорошо растворимы в воде, практически нерастворимы в этиловом спирте, устойчивы при хранении на воздухе.

Кристаллическая фаза $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ была получена следующим способом: "активный гидроксид" родия, содержащий 0,5 г Rh, растворяли в 4,0 мл H_2SO_4 ($C = 3,57 \text{ M}$) при охлаждении. Из полученного желтого раствора, выдержанного в течение суток при $T_{\text{комн}}$, при добавлении спирта осаждали твердую фазу $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в виде желтых блестящих пластинок. По данным химического анализа: Rh — 26,2 %, SO_4^{2-} — 36,9 %, вычислено для $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Rh — 26,3 %, SO_4^{2-} — 36,8 %. Выход по металлу составил 82 %.

Монокристаллы $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}](\text{SO}_4) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ были выделены из смеси с поликристаллической фазой $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ изопиестированием спирта и водного раствора $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2 \times (\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в течение 12 ч при $T_{\text{комн}}$. Получение смеси кристаллов объясняется быстрым установлением равновесия $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$, $\text{pK}([\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}) = 3,5$ [6] и близкими значениями растворимости.

Монокристаллы сульфата родия $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_x \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ были получены из раствора $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в H_2SO_4 ($C = 0,445 \text{ M}$) при выдерживании в течение одного месяца при $T_{\text{комн}}$.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	$(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$	$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}](\text{SO}_4) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
Стехиометрическая формула	$\text{H}_{15}\text{O}_{15}\text{RhS}_2$	$\text{H}_{12}\text{O}_{10,5}\text{RhS}$
Молекулярный вес	422,15	315,07
Температура, К	90(2)	100(2)
Длина волны, Å	0,71073	0,71073Å
Сингония	Моноклиная	Моноклиная
Пространственная группа	$P2_1/n$	$C2/c$
Параметры элементарной ячейки, Å, град.	$a = 7,2792(1)$ $b = 10,5127(1), \beta = 96,71$ $c = 15,8063(2)$	$a = 20,4337(4)$ $b = 7,8206(2), \beta = 114,14(10)$ $c = 11,2151(2)$
Объем, Å ³	1201,28(3)	1635,40(6)
Z	4	8
Плотность (расчетная), г/см ³	2,334	2,559
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	1,848	2,383
$F(000)$	848	1256
Размер кристалла, мм	$0,27 \times 0,27 \times 0,18$	$0,75 \times 0,26 \times 0,17$
Диапазон сбора данных по θ , град.	от 2,33 до 31,23	от 2,82 до 31,46
Диапазон h, k, l	$-8 \leq h \leq 10, -14 \leq k \leq 14,$ $-22 \leq l \leq 18$	$-27 \leq h \leq 27, -11 \leq k \leq 10,$ $-15 \leq l \leq 9$
Число измеренных рефлексов	12283	9520
Число независимых рефлексов	3468 [$R(\text{int}) = 0,0194$]	2318 [$R(\text{int}) = 0,0200$]
Полнота сбора данных по $\theta = 25,00^\circ$, %	99,9	99,7
Макс. и мин. пропускание	0,7320 и 0,6314	0,6931 и 0,2691
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	Полноматричный МНК по F^2
Число рефлексов / огр. / параметров	3468 / 0 / 224	2318 / 0 / 160
S-фактор по F^2	1,102	1,325
R-фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0176, wR2 = 0,0415$	$R1 = 0,0223, wR2 = 0,0469$
R-фактор (все данные)	$R1 = 0,0189, wR2 = 0,0420$	$R1 = 0,0227, wR2 = 0,0471$
Коэффициент экстинкции	0,0021(2)	0,00232(11)
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	0,483 и -0,767	0,676 и -0,939

О к о н ч а н и е т а б л . 1

Параметр	[Rh(H ₂ O) ₆] ₂ (SO ₄) ₃ · (H ₂ SO ₄) _{0,32} · 5H ₂ O
Стехиометрическая формула	H _{8,5} O _{14,5} RhS _{1,5}
Молекулярный вес	391,57
Температура, К	91(2) К
Длина волны, Å	0,71073 Å
Сингония	Моноклиная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Параметры элементарной ячейки (<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å, β, град.)	6,2250(4), 27,0270(12), 7,2674(5), β = 97,045(3)
Объем, Å ³	1213,46(13)
<i>Z</i>	2
Плотность (расчетная), г/см ³	2,143
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	1,735
<i>F</i> (000)	774
Размер кристалла, мм ³	0,14 × 0,08 × 0,04
Диапазон сбора данных по θ, град.	от 2,92 до 25,00
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -32 ≤ <i>k</i> ≤ 31, -5 ≤ <i>l</i> ≤ 8
Число измеренных рефлексов	6151
Число независимых рефлексов	2125 [<i>R</i> (int) = 0,0475]
Полнота сбора данных по θ = 25,00°, %	99,2
Макс. и мин. пропускание	0,9402 и 0,7932
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Число рефлексов / огр. / параметров	2125 / 0 / 197
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1,197
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0659, <i>wR</i> 2 = 0,1425
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> 1 = 0,0747, <i>wR</i> 2 = 0,1463
Коэффициент экстинкции	0,0056(8)
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	1,069 и -1,736

Rh в растворах определяли методом ААС (атомно-абсорбционной спектрометрии) на спектрофотометре Z-8000 Hitachi, сульфат-ион — гравиметрически.

Рентгенографическое исследование образцов было проведено на автоматизированном порошковом дифрактометре ДРОН-3М (*R* = 192 мм, CuK_α-излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией, щели Соллера на первичном и отраженном пучках 2,5°) в области углов 2θ от 5 до 60°, с шагом сканирования углов 0,02°. Образцы готовились нанесением спиртовой суспензии на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния (*a* = 5,4309 Å), приготовленный аналогичным образом.

ИК спектры регистрировали на ИК Фурье спектрометре SCIMITAR FTS 2000 в таблетках KBr в интервале волновых чисел 400—4000 см⁻¹.

Исследование монокристаллов проведено на автоматическом четырехкружном дифрактометре X8 APEX BRUKER (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор). Все структуры расшифрованы методом тяжелого атома и уточнены в анизотропном для неводородных атомов приближении. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [7]. Кристаллографические параметры и условия эксперимента приведены в табл. 1. Координаты базисных атомов и изотропные параметры атомных смещений приведены в табл. 2, основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3.

Дифрактограммы всех изученных соединений полностью проиндексированы по результатам исследования монокристаллов, лишних линий не обнаружено.

Основные межатомные расстояния d (Å) и углы ω (град.)

Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
$(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$					
Rh(1)—O(13)	1,9950(11)	O(13)—Rh(1)—O(11)	88,64(5)	O(15)—Rh(1)—O(16)	89,56(5)
Rh(1)—O(11)	2,0012(11)	O(13)—Rh(1)—O(14)	91,26(5)	O(2)—S(1)—O(3)	111,06(7)
Rh(1)—O(14)	2,0042(11)	O(11)—Rh(1)—O(14)	92,28(5)	O(2)—S(1)—O(1)	110,03(7)
Rh(1)—O(12)	2,0143(11)	O(13)—Rh(1)—O(12)	89,97(5)	O(3)—S(1)—O(1)	108,46(7)
Rh(1)—O(15)	2,0161(11)	O(11)—Rh(1)—O(12)	178,30(5)	O(2)—S(1)—O(4)	109,06(7)
Rh(1)—O(16)	2,0297(11)	O(14)—Rh(1)—O(12)	88,73(5)	O(3)—S(1)—O(4)	110,04(7)
S(1)—O(2)	1,4704(11)	O(13)—Rh(1)—O(15)	178,60(5)	O(1)—S(1)—O(4)	108,14(7)
S(1)—O(3)	1,4773(11)	O(11)—Rh(1)—O(15)	92,75(5)	O(7)—S(2)—O(8)	111,08(7)
S(1)—O(1)	1,4831(12)	O(14)—Rh(1)—O(15)	88,50(5)	O(7)—S(2)—O(5)	109,82(7)
S(1)—O(4)	1,4837(11)	O(12)—Rh(1)—O(15)	88,65(5)	O(8)—S(2)—O(5)	109,12(7)
S(2)—O(7)	1,4528(12)	O(13)—Rh(1)—O(16)	90,63(5)	O(7)—S(2)—O(6)	110,50(7)
S(2)—O(8)	1,4845(11)	O(11)—Rh(1)—O(16)	89,79(5)	O(8)—S(2)—O(6)	108,70(7)
S(2)—O(5)	1,4883(12)	O(14)—Rh(1)—O(16)	177,22(5)	O(5)—S(2)—O(6)	107,54(7)
S(2)—O(6)	1,4919(12)	O(12)—Rh(1)—O(16)	89,24(5)		
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}](\text{SO}_4) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$					
Rh(1)—O(3)	1,9938(15)	O(3)—Rh(1)—O(5)	90,91(7)	O(5)—Rh(1)—O(6)	92,50(7)
Rh(1)—O(5)	2,0018(16)	O(3)—Rh(1)—O(2)	88,87(7)	O(2)—Rh(1)—O(6)	178,06(7)
Rh(1)—O(2)	2,0046(15)	O(5)—Rh(1)—O(2)	88,02(7)	O(4)—Rh(1)—O(6)	90,26(7)
Rh(1)—O(4)	2,0112(15)	O(3)—Rh(1)—O(4)	89,06(6)	O(1)—Rh(1)—O(6)	89,95(7)
Rh(1)—O(1)	2,0399(16)	O(5)—Rh(1)—O(4)	177,24(7)	O(12)—S(1)—O(11)	110,80(9)
Rh(1)—O(6)	2,0400(16)	O(2)—Rh(1)—O(4)	89,21(7)	O(12)—S(1)—O(13)	110,11(9)
S(1)—O(12)	1,4698(16)	O(3)—Rh(1)—O(1)	177,05(7)	O(11)—S(1)—O(13)	110,68(10)
S(1)—O(11)	1,4766(17)	O(5)—Rh(1)—O(1)	88,70(7)	O(12)—S(1)—O(14)	108,58(10)
S(1)—O(13)	1,4809(16)	O(2)—Rh(1)—O(1)	88,19(7)	O(11)—S(1)—O(14)	108,19(10)
S(1)—O(14)	1,4937(16)	O(4)—Rh(1)—O(1)	91,18(7)	O(13)—S(1)—O(14)	108,39(9)
		O(3)—Rh(1)—O(6)	92,99(7)		
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_{0,32} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$					
Rh(1)—O(1W)	2,006(6)	O(1W)—Rh(1)—O(6W)	91,1(3)	O(5W)—Rh(1)—O(2W)	87,5(3)
Rh(1)—O(6W)	2,009(7)	O(1W)—Rh(1)—O(4W)	88,1(3)	O(1)—S(1)—O(3)	110,7(4)
Rh(1)—O(4W)	2,010(6)	O(6W)—Rh(1)—O(4W)	88,3(3)	O(1)—S(1)—O(4)	110,4(4)
Rh(1)—O(3W)	2,014(6)	O(1W)—Rh(1)—O(3W)	86,4(3)	O(3)—S(1)—O(4)	108,4(4)
Rh(1)—O(5W)	2,023(6)	O(6W)—Rh(1)—O(3W)	175,0(3)	O(1)—S(1)—O(2)	109,7(4)
Rh(1)—O(2W)	2,026(7)	O(4W)—Rh(1)—O(3W)	87,4(3)	O(3)—S(1)—O(2)	108,6(4)
S(1)—O(1)	1,475(7)	O(1W)—Rh(1)—O(5W)	178,5(3)	O(4)—S(1)—O(2)	109,0(4)
S(1)—O(3)	1,477(7)	O(6W)—Rh(1)—O(5W)	88,4(3)	O(6)—S(2)—O(8)#1	119,3(8)
S(1)—O(4)	1,480(7)	O(4W)—Rh(1)—O(5W)	93,3(3)	O(6)—S(2)—O(7)#1	110,4(8)
S(1)—O(2)	1,491(7)	O(3W)—Rh(1)—O(5W)	94,2(3)	O(8)#1—S(2)—O(7)#1	109,0(8)
S(2)—O(6)	1,384(13)	O(1W)—Rh(1)—O(2W)	91,2(3)	O(6)—S(2)—O(5)	110,0(8)
S(2)—O(8)	1,403(14)	O(6W)—Rh(1)—O(2W)	94,3(3)	O(8)#1—S(2)—O(5)	105,9(8)
S(2)—O(7)	1,560(14)	O(4W)—Rh(1)—O(2W)	177,3(3)	O(7)#1—S(2)—O(5)	100,6(7)
S(2)—O(5)	1,600(12)	O(3W)—Rh(1)—O(2W)	90,0(3)		

Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: #1 $-x, -y+1$.

Т а б л и ц а 3

Координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2)

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$	Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$
(H ₃ O)[Rh(H ₂ O) ₆](SO ₄) ₂									
Rh(1)	0,242644(15)	0,826310(10)	0,128696(7)	0,00482(4)	O(7)	0,18816(16)	0,77993(11)	-0,21091(8)	0,0132(2)
S(1)	0,25195(5)	0,32544(3)	0,05057(2)	0,00683(7)	O(8)	0,33115(16)	0,94487(11)	-0,11856(7)	0,0110(2)
S(2)	0,27603(5)	0,90419(3)	-0,20785(2)	0,00701(7)	O(11)	0,50372(16)	0,83165(11)	0,10080(8)	0,0102(2)
O(1)	0,44077(16)	0,31703(11)	0,02447(8)	0,0124(2)	O(12)	-0,01829(16)	0,81622(11)	0,15883(7)	0,0082(2)
O(2)	0,17687(16)	0,19712(11)	0,06037(7)	0,0109(2)	O(13)	0,33692(16)	0,75917(11)	0,24367(7)	0,0086(2)
O(3)	0,26202(16)	0,39725(11)	0,13132(7)	0,0106(2)	O(14)	0,25606(16)	1,00552(11)	0,17223(7)	0,0082(2)
O(4)	0,13260(16)	0,39373(11)	-0,01724(7)	0,0105(2)	O(15)	0,14117(17)	0,89452(11)	0,01343(7)	0,0092(2)
O(5)	0,44304(15)	0,90006(11)	-0,25386(7)	0,0104(2)	O(16)	0,21656(16)	0,64665(11)	0,08181(8)	0,0088(2)
O(6)	0,14773(16)	1,00127(11)	-0,25077(7)	0,0118(2)	O(1W)	0,72367(18)	0,43206(12)	0,10304(8)	0,0127(2)
[Rh(H ₂ O) ₅ OH](SO ₄) · 0,5H ₂ O									
Rh(1)	0,377750(8)	0,007554(19)	0,097398(15)	0,00374(7)	O(6)	0,43041(9)	-0,2038(2)	0,07587(17)	0,0083(3)
S(1)	0,35972(3)	-0,53887(6)	-0,14811(5)	0,00569(11)	O(11)	0,32807(9)	-0,5365(2)	-0,05100(16)	0,0097(3)
O(1)	0,32971(9)	0,0352(2)	-0,10068(15)	0,0079(3)	O(12)	0,42017(8)	-0,6592(2)	-0,10885(15)	0,0089(3)
O(2)	0,32532(8)	0,2175(2)	0,11231(16)	0,0066(3)	O(13)	0,30494(8)	-0,5847(2)	-0,27904(15)	0,0098(3)
O(3)	0,42164(8)	-0,0095(2)	0,29178(15)	0,0066(3)	O(14)	0,38688(9)	-0,3635(2)	-0,15526(15)	0,0100(3)
O(4)	0,46028(8)	0,1560(2)	0,10780(16)	0,0071(3)	O(1W)	0,5000	0,5412(3)	0,2500	0,0133(5)
O(5)	0,29310(9)	-0,1300(2)	0,08766(16)	0,0078(3)					
[Rh(H ₂ O) ₆] ₂ (SO ₄) ₃ · (H ₂ SO ₄) _{0,32} · 5H ₂ O									
Rh(1)	0,25305(12)	0,34599(3)	0,87947(10)	0,0074(3)	O(5W)	0,2104(11)	0,3349(2)	1,1478(8)	0,0099(14)
S(1)	0,2719(4)	0,68853(9)	0,6060(3)	0,0097(5)	O(6W)	0,4026(11)	0,4099(2)	0,9557(10)	0,0156(16)
S(2)	0,0000	0,5000	1,0000	0,0193(9)	O(5)	0,208(2)	0,4921(5)	0,8943(19)	0,013(3)
O(1)	0,3008(11)	0,6470(3)	0,4797(9)	0,0127(15)	O(6)	0,055(2)	0,5277(5)	1,1591(19)	0,012(3)
O(2)	0,1965(11)	0,6694(3)	0,7794(9)	0,0142(15)	O(7)	0,147(2)	0,4692(5)	1,147(2)	0,018(3)
O(3)	0,4782(11)	0,7152(3)	0,6551(10)	0,0154(16)	O(8)	0,091(2)	0,5471(5)	0,986(2)	0,018(3)
O(4)	0,1098(11)	0,7239(3)	0,5170(9)	0,0137(15)	O(10W)	0,505(2)	0,4688(5)	0,703(2)	0,018(3)
O(1W)	0,2895(10)	0,3584(2)	0,6129(9)	0,0084(14)	O(11W)	0,578(2)	0,4367(5)	1,2872(19)	0,012(3)
O(2W)	-0,0468(11)	0,3763(2)	0,8438(9)	0,0126(15)	O(12W)	0,055(2)	0,4363(5)	0,4843(19)	0,016(3)
O(3W)	0,1270(11)	0,2800(2)	0,7943(9)	0,0100(14)	O(13W)	0,234(3)	0,4463(5)	0,5036(19)	0,020(3)
O(4W)	0,5448(10)	0,3131(2)	0,9084(9)	0,0108(14)	O(14W)	0,795(2)	0,4533(5)	1,371(2)	0,020(3)

Пр и м е ч а н и е. U_{eq} определяется как одна треть следа ортогонализованного U_{ij} тензора.

ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР И ВЫВОДЫ

Структура (H₃O)[Rh(H₂O)₆](SO₄)₂ образована катионами [Rh(H₂O)₆]³⁺, H₃O⁺ и анионами SO₄²⁻ (рис. 1). ИК спектр (см⁻¹): 611 δ(SO₄), 972, 1095 ν(SO₄), 1178, 1597 δ(H₂O), 3389 ν(H₃O⁺).

Рис. 1. Строение структурных единиц и проекция кристаллической структуры $(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ вдоль оси Z

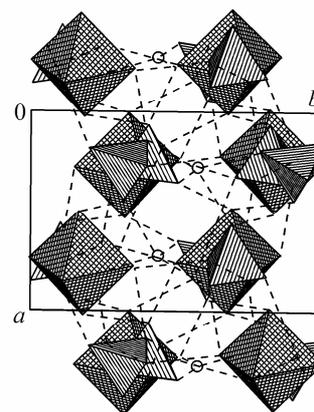
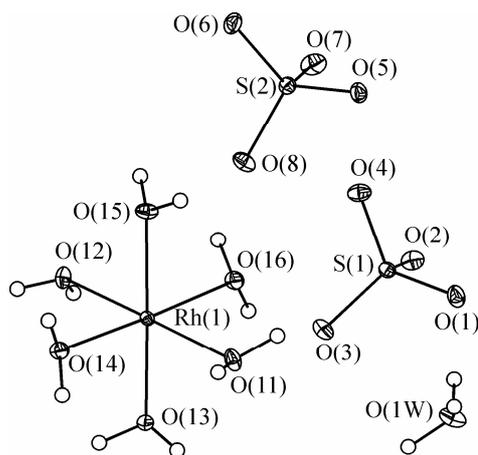
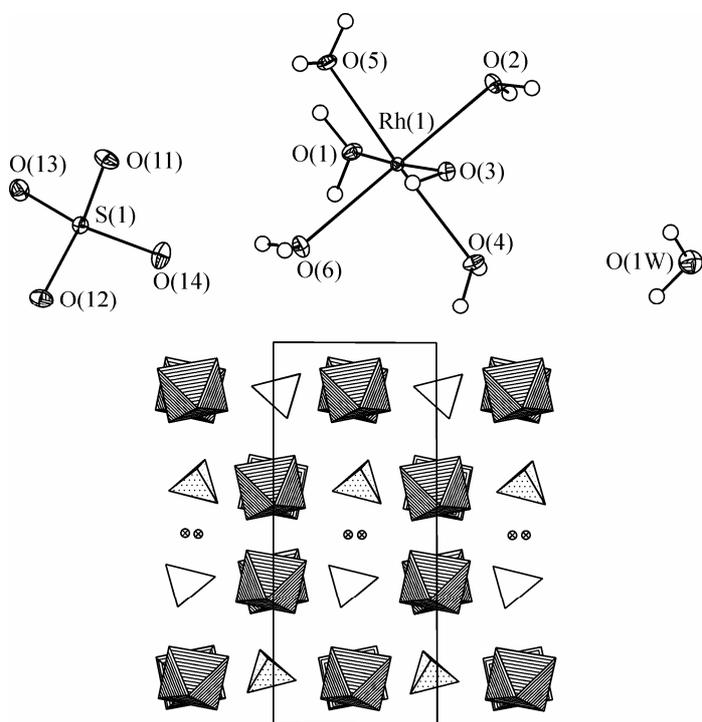


Рис. 2. Строение структурных единиц и проекция кристаллической структуры $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}](\text{SO}_4) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси z



Координация центрального атома Rh искаженно-октаэдрическая, образована шестью атомами кислорода координационной воды. Длины связей Rh—O лежат в интервале 1,995—2,030 Å (ср. 2,010 Å), отклонения валентных углов от идеальных 90 и 180° не превышают 2,8°. В структуре два кристаллографически независимых сульфат-аниона, находящихся в общих положениях, среднее значение длин связей S—O в них составляет 1,479 Å, разброс в валентных углах укладывается в интервал 107,5—111,1°. Проекция кристаллической структуры вдоль оси Z показана на рис. 1.

Все структурные единицы в кристалле объединены достаточно сильными водородными связями.

Каждый атом Н гидроксония образует три водородные связи с сульфат-анионами, оценки расстояний Ow...O 2,53, 2,57 Å. Каждый катион Rh окружен 10 анионами на расстояниях Rh...S 4,565—5,416 Å, при этом все молекулы координированной воды катиона участвуют в водородных связях с анионами на расстояниях Ow...O 2,59—2,69 Å.

Структура равномерно упакована, можно сказать, что гофрированные слои из катионов Rh и сульфат-ионов чередуются с прослойкой из ионов гидроксония. Все атомы водорода локализованы, локализация протона на молекуле воды подтверждается данными ИК спектроскопии [8].

$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Получить монокристаллы выделенной кристаллической фазы не удалось, сложность выращивания монокристалла связана со слоистой структурой поликристаллической фазы. ИК спектр (cm^{-1}): 529, 610 $\delta(\text{SO}_4)$, 825, 1082, 1121 $\nu(\text{SO}_4)$, 1624 $\delta(\text{H}_2\text{O})$, ~ 3000 $\nu(\text{H}_2\text{O})$. Сульфат-ион в соединении не координирован, соотношение $\text{Rh}:\text{SO}_4^{2-} = 1:1,5$.

$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}](\text{SO}_4) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. ИК спектр (cm^{-1}): 527, 609 $\delta(\text{SO}_4)$, 1082, 1117 $\nu(\text{SO}_4)$, 1626 $\delta(\text{H}_2\text{O})$, 3409 $\nu(\text{OH})$. Структура островная, образована изолированными комплексными катионами $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, анионами SO_4^{2-} и молекулами кристаллизационной воды (рис. 2). Коор-

динационный октаэдр Rh образован пятью координированными молекулами H_2O и одной группой OH. Длины связей $\text{Rh}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ в одном *цис*- и *транс*-положениях составляют $2,040 \text{ \AA}$, в то время как оставшиеся связи $\text{Rh}-\text{H}_2\text{O}$ имеют среднюю длину $2,006 \text{ \AA}$, длина связи $\text{Rh}-\text{OH}$ составляет $1,994 \text{ \AA}$, отклонения валентных углов от идеальных 90 и 180° не превышают 3° . Сульфат-анион в структуре находится в общем положении, среднее значение длин связей $\text{S}-\text{O}$ составляет $1,480 \text{ \AA}$, разброс в валентных углах укладывается в интервал $108,2-110,8^\circ$. Все атомы водорода в структуре локализованы.

$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_{0,32} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. ИК спектр (cm^{-1}): $582, 613 \delta(\text{SO}_4)$, $850, 886, 1069, 1175 \nu(\text{SO}_4)$, $1630 \delta(\text{H}_2\text{O})$, $\sim 3410 \nu(\text{H}_2\text{O})$. Структура соединения построена из изолированных комплексных катионов $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, анионов SO_4^{2-} и молекул кристаллизационной воды (рис. 3). Координационный октаэдр атома Rh образован шестью координированными молекулами H_2O , длины связей $\text{Rh}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ меняются в узком интервале $2,006-2,026$ (ср. $2,014 \text{ \AA}$), отклонения ва-

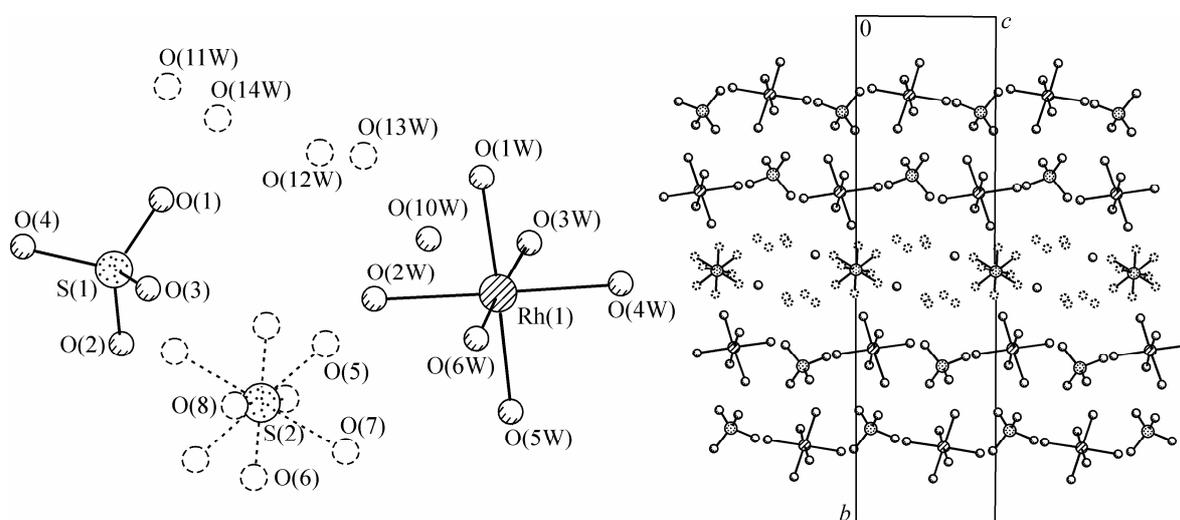


Рис. 3. Строение структурных единиц и проекция кристаллической структуры $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_x \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ вдоль оси X

лентных углов от идеальных 90 и 180° не превышают 5° . Величины ребер октаэдра $\text{O} \dots \text{O}$ варьируются в интервале $2,751-2,959 \text{ \AA}$.

В структуре имеются два кристаллографически независимых сульфат-иона. Один из них (S1) находится в общем положении, максимальное различие длин связей $\text{S}-\text{O}$ в нем ($1,475-1,491 \text{ \AA}$) не превышает $0,016 \text{ \AA}$, значения валентных углов при этом отклоняется от идеальных $109,5^\circ$ максимум на $1,2^\circ$. Второй анион (S2) центросимметричен и разупорядочен по двум положениям. Длины связей $\text{S}-\text{O}$ в нем варьируют от $1,384$ до $1,600 \text{ \AA}$, а валентные углы — от $100,6$ до $119,3^\circ$. Искажение строения сульфат-иона S(2) свидетельствует о его кислотном характере, т.е. о присоединении к одному из четырех атомов кислорода протона, что выражается в удлинении до $1,600 \text{ \AA}$ одной из связей $\text{S}-\text{O}$ и подтверждается расщеплением полос валентных колебаний SO_4^{2-} в ИК спектре [9].

Проекция кристаллической структуры вдоль оси X показана на рис. 3, общий характер структуры слоистый. Аква-катионы Rh и анионы SO_4^{2-} (S1), объединенные водородными связями, упакованы в двойные слои, параллельные плоскости (001). Между двойными слоями расположены разупорядоченные сульфат-анионы S(2) в окружении молекул кристаллизационной воды. Таким образом, структура организована по сэндвичевому принципу — двойные катион-анионные слои $\sim \{[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4\}_2^{2+} \sim$ чередуются с анионными слоями $\sim \{(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}^{2-} \sim$.

Все структурные единицы в кристалле объединены системой водородных связей, с чем связано наличие широкой полосы в области валентных колебаний $O-H$ ($\sim 3400\text{ см}^{-1}$) в ИК спектре соединения.

Молекулы воды, входящие в координацию катиона Rh, образуют в двойных слоях водородные связи с атомами кислорода S(1)-анионов, оценки расстояний $O...O$ для этих контактов составляют $2,55-2,74\text{ \AA}$. Связывание слоев в структуре также осуществляется посредством водородных связей, их оценки лежат в интервале $2,44-2,75\text{ \AA}$.

В анионных слоях все положения молекул кристаллизационной воды заполнены наполовину, другими словами, молекулы во двы разупорядочены по двум позициям с заполнением $0,5$. Причина такого разупорядочения та же, что и для сульфат-иона — наличие протона, который быстро обменивается между водой и сульфат-ионом, причем пребывание протона часть времени на молекулах воды приводит к образованию в структуре устойчивой частицы $H_5O_2^+$, а на сульфат-ионе — HSO_4^- . Подобное явление наблюдалось в [10]. Разупорядоченный сульфат-анион, находясь в окружении молекул воды, связан с ними сильными водородными связями

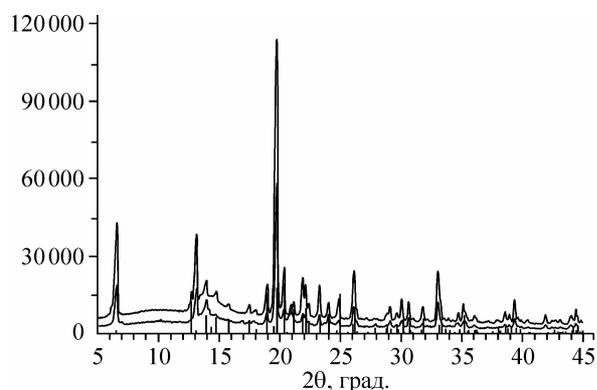


Рис. 4. Дифрактограммы соединений

$[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ (вверху)

и $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot (H_2SO_4)_{0,8} \cdot 5H_2O$ (внизу), вертикальными штрихами отмечены положения и интенсивность пиков, рассчитанных по монокристалльным данным для $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot (H_2SO_4)_{0,32} \cdot 5H_2O$

($2,42-2,88\text{ \AA}$), что также свидетельствует об обмене протона между молекулами кристаллизационной воды и сульфат-анионом. Наличие частицы $H_5O_2^+$ в соединении можно было бы определить из ИК спектра [11], но из-за при-

сутствия в составе соединения сульфат-иона и сильных водородных связей мы не можем наблюдать соответствующие полосы колебаний. Так как наличие протона в структуре не вызывает сомнения, соблюдение принципа электронейтральности фазы приводит к следующей формуле соединения: $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot (H_2SO_4)_{0,32} \cdot 5H_2O$. На самом деле в структуре отсутствуют молекулы серной кислоты, а есть два протона — на частицах $H_5O_2^+$ и HSO_4^- , которые обмениваются между собой, а сверхстехиометрия сульфат-иона приводит к заполнению позиций разупорядоченного сульфат-иона $S(2) > 0,5$, что подтверждается данными химического анализа кристаллической фазы: $Rh:SO_4^{2-} = 1:1,65$, $x = 0,32$. При таком составе не происходит значительного изменения структуры — симметрия решетки понижается до моноклинной, но, с учетом $R1 = 0,0747$, теоретическая дифрактограмма кристалла существенно не меняется.

Первое упоминание о получении сульфата родия, включающего серную кислоту, содержится в [12]. Полученному соединению авторы приписали формулу $Rh_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 16H_2O$, или, согласно современным представлениям, $[Rh(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, однако данные химического анализа, приведенные в статье, плохо согласуются с указанной формулой.

Из растворов сульфатов родия нами были выделены кристаллические фазы, содержащие в своем составе $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ и H_2SO_4 , в которых отношение $Rh:SO_4^{2-}$ варьируется от $1:1,56$ до $1:1,90$. Их дифрактограммы схожи и близки к теоретической дифрактограмме $[Rh(H_2O)_6]_2 \times (SO_4)_3 \cdot (H_2SO_4)_{0,32} \cdot 5H_2O$ (рис. 4). Они имеют практически одинаковый набор пиков, преимущественную ориентацию вдоль направления $0k0$ и гало в области углов $14^\circ 2\theta$. Однако при более тщательном рассмотрении обнаруживается смещение положения некоторых пиков, что свидетельствует об изменении параметров элементарной ячейки в связи с включением в состав H_2SO_4 . Из полученных данных можно сделать вывод, что в системе $[Rh(H_2O)_6]^{3+}-H_2O-H_2SO_4$ возможно образование кристаллических фаз, содержащих различное количество серной кисло-

ты, их общий состав можно описать формулой $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_x \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, где $x = 0 \div 0,8$. По нашему мнению, эти соединения являются интеркалятами серной кислоты в структуре полуторного сульфата акваиона родия.

Расстояния Rh—O во всех описанных кристаллических структурах близки к таковым для $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: $d(\text{Rh—O}) = 2,016(3)$ [13], $2,006(2)$ Å [14], но значительно короче, чем в $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [15], в котором октаэдрическое окружение родия незначительно искажено: $d(\text{Rh—O}) = 2,128(6)$ и $2,136(6)$ Å. Полученные структурные данные (наши и литературные, за исключением структуры перхлората) позволяют принять среднее расстояние Rh—O в акваионе родия $2,01$ Å. В растворе $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [16] расстояния Rh—O в акваионе родия составляют $2,04(1)$ Å; удлинение связи на $0,03$ Å, по-видимому, обусловлено процессом гидратации. Экспериментально показано [17], что в первой гидратной сфере находится 12 молекул воды.

В структуре $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}](\text{SO}_4) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ происходит изменение координационной сферы, при этом в *транс*- и одном *цис*-положении к гидроксо-группе длины связей Rh—O составляют $2,04$ Å, остальные связи имеют среднюю длину $2,01$ Å. Логично предположить, что при растворении в воде полученного соединения все длины связей Rh—O увеличатся за счет эффекта гидратации, но различие в длинах связей сохранится. По-видимому, в этом заключается причина повышенной реакционной способности гидроксо-формы по сравнению с акваионом родия. Экспериментально в реакции изотопного обмена воды наблюдается различие констант скорости обмена в этих двух ионах в 160 раз [18].

В результате проведенного исследования системы Rh—H₂O—H₂SO₄ были выделены 4 кристаллические фазы, основу которых составляет акваион родия: $(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}](\text{SO}_4) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_x \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0 \div 0,8$). Состав выделяемой кристаллической фазы зависит от концентрационных параметров водного раствора. Изученные нами фазы имеют очень высокую растворимость, что предопределяет высокую степень концентрирования растворов, возрастание доли полиядерных комплексов в растворе, сопровождающееся резким увеличением вязкости раствора. По-видимому, большое количество химических форм в сернокислых растворах родия и изменение физико-химических свойств системы на данный момент не позволяют выделить в кристаллическую фазу какие-либо комплексные формы, кроме акваиона родия.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Е.В. Пересыпкиной за проведение рентгеноструктурного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krauss F., Umbach H. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1929. – **180**, N 1. – S. 42.
2. Gavis J., Sienko M.J. // JACS. – 1955. – **77**, N 19. – P. 4983.
3. Гинзбург С.И., Чалисова Н.Н. // Журн. неорган. химии. – 1965. – **10**, № 11. – С. 2411.
4. Беляев А.В., Ильяшевич В.Д., Павлова Е.И. и др. // Координац. химия. – 2007. – **33**, № 6. – С. 458.
5. Crimp S.J., Spiccia L. // Aust. J. Chem. – 1995. – **48**, N 3. – P. 557.
6. Forrester J.S., Ayres G.H. // J. Phys. Chem. – 1959. – **63**. – P. 1979.
7. Sheldrick G.M. SHELX-97 and SHELXL. Program for refinement of Crystal Structure. – Germany: University of Göttingen, 1997.
8. Gillard R.D., Wilkinson G. // J. Chem. Soc. – 1964. – P. 1640.
9. Бургина Е.Б., Пономарева В.Г., Балтахинов В.П., Костровский В.Г. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 4. – С. 630.
10. Шупачев В.А., Исакова В.Г., Козлова С.Г. и др. // Там же. – 1999. – **40**, № 2. – С. 259.
11. Dollimore D., Gillard R.D., McKenzie E.D. // J. Chem. Soc. – 1965. – P. 4479.
12. Krauss F., Umbach H. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1929. – **182**, N 2. – S. 411.
13. Armstrong R.S., Beattie J.K., Best S.P. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1983. – N 9. – P. 1973.
14. Beattie J.K., Best S.P., Moore F.H. et al. // Aust. J. Chem. – 1993. – **46**, N 9. – P. 1337.
15. Fallon G.D., Spiccia L. // Ibid. – 1989. – **42**, N 11. – P. 2051.
16. Caminiti R., Cucca P. // Chem. Phys. Lett. – 1984. – **108**, N 1. – P. 51.

17. *Read M.C., Sandstrom M.* // *Acta Chem. Scand.* – 1992. – **46**, N 12. – P. 1177.
18. *Plumb W., Harris G.M.* // *Inorg. Chem.* – 1964. – **3**, N 4. – P. 542.