

УДК 546.97'226:546.97'185-162.32

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ АКВАИОНА РОДИЯ (III)
С ТЕТРАЭДРИЧЕСКИМИ АНИОНАМИ**

© 2012 С.Н. Воробьева, И.А. Байдина*, А.В. Беляев, Н.И. Алферова

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск**Статья поступила 18 января 2011 г.*

Определены кристаллические структуры соединений состава $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**I**) и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{PO}_4$ (**II**). Кристаллографические данные для **I**: $a = 7,272(9)$, $b = 27,047(1)$, $c = 12,464(9)$ Å, $\beta = 97,038(10)^\circ$, пространственная группа $P2_1$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 2,184$ г/см³; для **II**: $a = 9,746(6)$, $b = 6,877(7)$, $c = 23,623(6)$ Å, $\beta = 100,601(10)^\circ$, пространственная группа $C2/c$, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 2,611$ г/см³. Соединения исследованы методами ИК спектроскопии и РФА. Кристаллическая фаза **I** хорошо растворима в воде, тогда как **II** почти нерастворима.

Ключевые слова: родий, акваион, координационные соединения, кристаллическая структура.

Строение акваиона родия(III) в кристаллической фазе было определено в соединениях $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [1, 2], $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [3]. Недавно были исследованы кристаллические фазы сульфатов акваиона родия(III) [4], и их многообразие побудило авторов к получению и изучению кристаллических фаз фосфатов акваиона родия(III). В теоретическом плане исследование этих солей интересно с точки зрения изучения влияния заряда аниона на структуру твердой фазы и геометрию комплексного катиона при сохранении геометрии аниона.

Целью работы было получение и кристаллохимическое изучение твердых фаз акваиона родия с тетраэдрическими анионами PO_4^{3-} и SO_4^{2-} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**I**) были получены из водного раствора $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [4] в присутствии NaReO_4 и последующем концентрировании при комнатной температуре.

Кристаллическая фаза $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{PO}_4$ (**II**) была получена следующим способом: к 10 мл водного раствора, содержащего 0,50 г $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [4], добавили 5 мл насыщенного при 20 °С раствора KH_2PO_4 . В первый момент времени выпадения осадка не наблюдали, но по истечении 30—40 мин начинается кристаллизация. Отфильтрованные по истечении 5 суток кристаллы не растворимы в спирте и воде.

Рентгенографическое исследование образцов было проведено на дифрактометре ДРОН-3М ($R = 192$ мм, CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией, щели Соллера на первичном и отраженном пучках $2,5^\circ$) в области углов 2θ от 5 до 60° , с шагом сканирования углов $0,02^\circ$. Образцы готовили нанесением спиртовой суспензии на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. В качестве внешнего эталона исполь-

* E-mail: baidina@niic.nsc.ru

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	[Rh(H ₂ O) ₆] ₂ (SO ₄) ₃ · 5H ₂ O — I	[Rh(H ₂ O) ₆]PO ₄ — II
Стехиометрическая формула	H ₃₄ O ₂₉ Rh ₂ S ₃	H ₁₂ O ₁₀ RhP
Молекулярный вес	800,27	305,98
Температура, К	100(2)	150(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Параметры ячейки <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å, β, град.	7,2729(2), 27,0471(8), 12,4649(3), 97,038(10)	9,7466(4), 6,8777(3), 23,6236(12), 100,601(10)
Объем, Å ³	2433,51(11)	1556,56(12)
<i>Z</i>	4	8
Плотность (расчетная), г/см ³	2,184	2,611
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	1,732	2,432
<i>F</i> (000)	1616	1216
Размер кристалла, мм	0,46×0,37×0,11	0,12×0,10×0,08
Диапазон сбора данных по θ, град.	1,81—31,37	3,51—37,71
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -38 ≤ <i>k</i> ≤ 39, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -37 ≤ <i>l</i> ≤ 40
Число измер. / независ. рефлексов	27932 / 12999 [<i>R</i> (int) = 0,0238]	11315 / 3893 [<i>R</i> (int) = 0,0287]
Полнота сбора данных по θ = 25,0°, %	99,8	99,9
Макс. и мин. пропускание	0,8296 и 0,5062	0,8292 и 0,7590
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Число рефлексов / огр. / параметров	12999 / 1 / 614	3893 / 0 / 159
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1,065	1,058
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0331, <i>wR</i> 2 = 0,0915	<i>R</i> 1 = 0,0247, <i>wR</i> 2 = 0,0640
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> 1 = 0,0404, <i>wR</i> 2 = 0,0960	<i>R</i> 1 = 0,0272, <i>wR</i> 2 = 0,0652
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	0,925 и -0,739	2,246 и -1,587

зовали образец поликристаллического кремния (*a* = 5,4309 Å), приготовленный аналогичным образом.

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

Параметры элементарных ячеек и экспериментальные интенсивности для расшифровки кристаллических структур измерены на автоматическом четырехкрудном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор). Кристаллографические характеристики исследованных соединений и параметры эксперимента приведены в табл. 1. Структуры расшифрованы стандартным методом тяжелого атома и уточнены в анизотропном приближении. В структуре II локализованы все атомы водорода. Координаты базисных атомов и изотропные параметры атомных смещений приведены в табл. 2, основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [5].

Дифрактограммы изученных соединений полностью проиндексированы по результатам исследования монокристаллов. Лишних дифракционных линий не обнаружено, что свидетельствует об однофазности полученных продуктов.

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

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$
1	2	3	4	5
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$				
Rh(1)	0,63049(8)	0,24788(2)	0,12152(5)	0,00564(14)
O(11)	0,8979(8)	0,2567(3)	0,1033(4)	0,0117(13)
O(12)	0,5459(8)	0,3132(2)	0,0607(5)	0,0084(11)
O(13)	0,3625(7)	0,2349(2)	0,1382(4)	0,0126(14)
O(14)	0,6579(8)	0,2774(2)	0,2700(5)	0,0109(12)
O(15)	0,7117(9)	0,1828(2)	0,1968(5)	0,0169(14)
O(16)	0,5968(8)	0,22076(19)	-0,0236(4)	0,0043(10)
Rh(2)	0,62731(8)	0,251513(19)	0,63018(5)	0,00512(13)
O(21)	0,3619(8)	0,2385(3)	0,6480(5)	0,0147(14)
O(22)	0,5389(8)	0,3152(2)	0,5673(4)	0,0085(11)
O(23)	0,6592(8)	0,2846(2)	0,7754(5)	0,0159(13)
O(24)	0,5900(7)	0,2231(2)	0,4850(4)	0,0042(9)
O(25)	0,7022(9)	0,1873(2)	0,7097(5)	0,0142(13)
O(26)	0,8967(8)	0,2617(2)	0,6060(5)	0,0098(12)
Rh(3)	0,13050(8)	0,443433(19)	0,62237(5)	0,00504(14)
O(31)	0,4002(7)	0,4320(2)	0,6017(5)	0,0092(12)
O(32)	0,0559(7)	0,3755(2)	0,5593(4)	0,0084(12)
O(33)	0,2129(7)	0,5065(2)	0,6924(4)	0,0045(10)
O(34)	-0,1397(7)	0,4546(2)	0,6404(4)	0,0069(12)
O(35)	0,0931(8)	0,4750(2)	0,4663(4)	0,0091(11)
O(36)	0,1591(7)	0,4102(2)	0,7698(4)	0,0059(11)
Rh(4)	0,12773(8)	0,43958(2)	0,13097(5)	0,00597(15)
O(41)	-0,1380(7)	0,4519(2)	0,1487(5)	0,0056(11)
O(42)	0,1550(7)	0,4037(2)	0,2752(4)	0,0042(10)
O(43)	0,0458(7)	0,3728(2)	0,0649(4)	0,0087(11)
O(44)	0,0877(9)	0,4734(2)	-0,0196(5)	0,0151(13)
O(45)	0,1963(7)	0,5045(2)	0,2041(4)	0,0100(12)
O(46)	0,3947(8)	0,4273(3)	0,1089(5)	0,0117(13)
S(1)	0,1397(3)	0,28028(8)	0,36329(17)	0,0071(4)
O(1S)	-0,0312(7)	0,2605(2)	0,4012(5)	0,0139(14)
O(2S)	0,2717(8)	0,2395(2)	0,3467(4)	0,0079(12)
O(3S)	0,0891(8)	0,3077(2)	0,2614(5)	0,0127(13)
O(4S)	0,2298(9)	0,3153(2)	0,4457(5)	0,0160(14)
S(2)	0,6452(3)	0,40298(9)	0,36484(16)	0,0077(4)
O(5S)	0,4747(8)	0,4227(2)	0,4014(5)	0,0107(12)
O(6S)	0,7343(8)	0,3686(2)	0,4422(4)	0,0076(11)
O(7S)	0,5997(8)	0,3787(2)	0,2593(4)	0,0071(11)
O(8S)	-0,2277(8)	0,4431(3)	0,3520(4)	0,0115(12)
S(3)	0,1448(3)	0,28828(8)	0,86330(16)	0,0055(4)
O(9S)	-0,0296(8)	0,2703(2)	0,8999(5)	0,0117(12)
O(10S)	0,0989(9)	0,3162(2)	0,7611(5)	0,0122(12)

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5
O(11S)	0,2378(8)	0,3246(2)	0,9471(5)	0,0133(13)
O(12S)	0,2726(8)	0,2460(2)	0,8490(4)	0,0129(13)
S(4)	0,7326(3)	0,09488(9)	0,50433(18)	0,0165(14)
O(13S)	0,7689(8)	0,1425(3)	0,4559(5)	0,0181(14)
O(14S)	0,9094(8)	0,0682(2)	0,5268(5)	0,0181(14)
O(15S)	0,6472(9)	0,1021(3)	0,6017(5)	0,0079(4)
O(16S)	0,6044(9)	0,0659(2)	0,4275(5)	0,0125(12)
S(5)	0,2315(3)	0,59689(8)	0,00476(18)	0,0082(11)
O(17S)	0,2654(9)	0,5486(2)	-0,0490(5)	0,0119(12)
O(18S)	0,1012(7)	0,6268(2)	-0,0725(4)	0,0118(13)
O(19S)	0,4083(8)	0,6235(2)	0,0269(5)	0,0061(4)
O(20S)	0,1441(8)	0,5873(2)	0,1039(4)	0,0089(12)
S(6)	0,6425(3)	0,41056(8)	0,86461(16)	0,0108(12)
O(21S)	0,4734(8)	0,4305(2)	0,9018(4)	0,0073(11)
O(22S)	0,7683(8)	0,4519(2)	0,8493(4)	0,0051(11)
O(23S)	0,5970(8)	0,3849(2)	0,7605(4)	0,0245(16)
O(24S)	0,7328(7)	0,3751(2)	0,9436(4)	0,0072(10)
O(1W)	0,0450(9)	0,0663(3)	0,2504(5)	0,0096(12)
O(2W)	0,4563(7)	0,1280(2)	0,2535(4)	0,0211(15)
O(3W)	0,2620(7)	0,0302(2)	0,4740(5)	0,0262(16)
O(4W)	0,2355(9)	0,1585(3)	0,0245(5)	0,0094(11)
O(5W)	0,1163(10)	0,1434(3)	0,3934(6)	0,0222(15)
O(6W)	0,3767(7)	0,0499(2)	0,1007(5)	0,0123(12)
O(7W)	0,2466(10)	0,0406(3)	0,8786(5)	0,0165(13)
O(8W)	0,0341(7)	0,1567(2)	0,7898(4)	0,0186(14)
O(9W)	0,4619(8)	0,0300(2)	0,7125(5)	0,0089(12)
O(10W)	0,2547(8)	0,1492(3)	0,6151(5)	0,0108(12)
[Rh(H ₂ O) ₆]PO ₄				
Rh(1)	0,0000	0,44011(2)	0,2500	0,00632(4)
Rh(2)	0,0000	0,5000	0,5000	0,00746(4)
P(1)	-0,36455(4)	0,44295(6)	0,376647(17)	0,00788(7)
O(11)	-0,11121(14)	0,24283(18)	0,28552(5)	0,0112(2)
O(12)	-0,11402(13)	0,64346(17)	0,28224(5)	0,00970(18)
O(13)	0,15656(14)	0,44081(18)	0,31857(5)	0,0115(2)
O(21)	0,02829(14)	0,66899(19)	0,57072(5)	0,0125(2)
O(22)	-0,08883(14)	0,73054(18)	0,45479(5)	0,0121(2)
O(23)	0,18866(15)	0,5519(3)	0,48079(7)	0,0197(3)
O(1)	-0,26149(13)	0,60057(18)	0,36481(5)	0,01084(19)
O(2)	-0,41258(14)	0,49322(17)	0,43406(6)	0,0120(2)
O(3)	-0,29301(13)	0,24253(17)	0,38496(5)	0,01100(19)
O(4)	-0,48855(15)	0,43670(18)	0,32638(6)	0,0145(2)

U_{eq} определяется как одна треть следа ортогонализованного U_{ij} тензора.

Основные межатомные расстояния d , Å

Расстояние	d	Расстояние	d	Расстояние	d	Расстояние	d
[Rh(H ₂ O) ₆] ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O				[Rh(H ₂ O) ₆](PO ₄)			
Rh(1)—O(16)	1,939(5)	Rh(3)—O(33)	1,976(5)	S(1)—O(1S)	1,483(6)	Rh(1)—O(13)	2,0107(12)
Rh(1)—O(12)	1,991(6)	Rh(3)—O(34)	2,027(5)	S(1)—O(3S)	1,478(7)	Rh(1)—O(11)	2,0136(12)
Rh(1)—O(14)	2,004(6)	Rh(3)—O(31)	2,033(5)	S(1)—O(4S)	1,489(7)	Rh(1)—O(12)	2,0205(12)
Rh(1)—O(11)	2,000(6)	Rh(3)—O(36)	2,034(5)	S(1)—O(2S)	1,493(6)	Rh(2)—O(23)	2,0054(14)
Rh(1)—O(13)	2,016(5)	Rh(3)—O(32)	2,047(6)	S(2)—O(6S)	1,435(6)	Rh(2)—O(21)	2,0120(12)
Rh(1)—O(15)	2,048(6)	Rh(3)—O(35)	2,111(5)	S(2)—O(8S)#1	1,447(7)	Rh(2)—O(22)	2,0159(12)
Rh(2)—O(24)	1,954(5)	Rh(4)—O(41)	2,000(5)	S(2)—O(5S)	1,472(6)	P(1)—O(4)	1,5312(14)
Rh(2)—O(22)	1,967(6)	Rh(4)—O(45)	2,014(5)	S(2)—O(7S)	1,471(6)	P(1)—O(1)	1,5381(13)
Rh(2)—O(21)	2,001(6)	Rh(4)—O(46)	2,022(6)	S(3)—O(10S)	1,483(6)	P(1)—O(3)	1,5409(12)
Rh(2)—O(23)	2,007(6)	Rh(4)—O(42)	2,032(5)	S(3)—O(9S)	1,481(6)	P(1)—O(2)	1,5530(13)
Rh(2)—O(26)	2,037(6)	Rh(4)—O(43)	2,043(5)				
Rh(2)—O(25)	2,039(6)	Rh(4)—O(44)	2,076(6)				

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

ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР И ВЫВОДЫ

Структура [Rh(H₂O)₆]₂(SO₄)₃·5H₂O построена из изолированных комплексных катионов [Rh(H₂O)₆]³⁺, анионов SO₄²⁻ и молекул кристаллизационной воды (рис. 1). В структуре имеются 4 кристаллографически независимых атома родия. Координационные октаэдры атомов Rh образованы шестью координированными молекулами воды, длины связей Rh—O_{H₂O} меняются в интервалах: для Rh1—O_{H₂O} 1,939—2,048 (ср. 2,00 Å), для Rh2—O_{H₂O} 1,954—2,039 (ср. 2,00 Å), для Rh3—O_{H₂O} 1,976—2,111 (ср. 2,04 Å), для Rh4—O_{H₂O} 2,000—2,076 (ср. 2,03 Å), отклонения валентных углов от идеальных 90° и 180° не превышают 6,5°. Сравнение описанной структуры с ранее изученными сульфатами акваиона родия [4] позволяет сделать вывод об искажении координационных октаэдров Rh3 и Rh4 относительно октаэдров Rh1, Rh2 и октаэдров родия

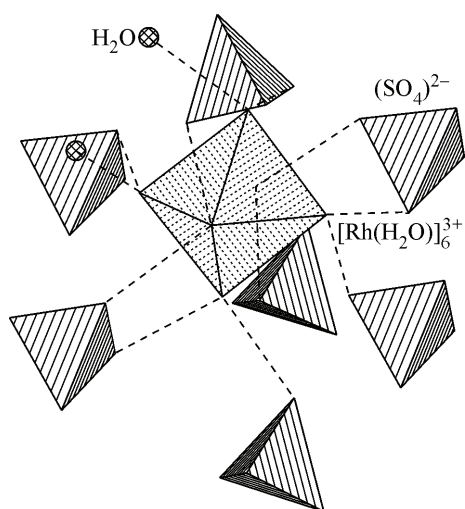


Рис. 1. Окружение аквакатиона Rh сульфат-анионами в структуре [Rh(H₂O)₆]₂(SO₄)₃·5H₂O

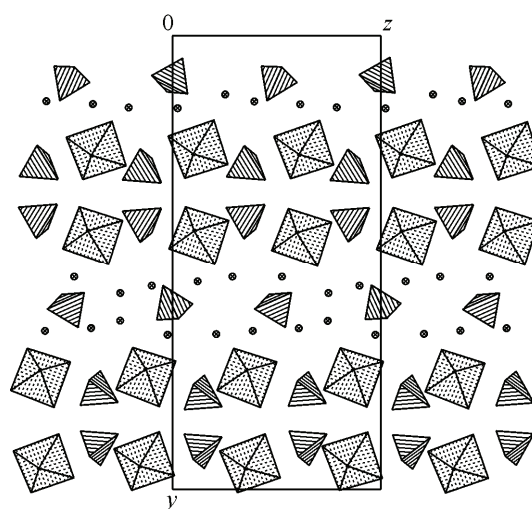
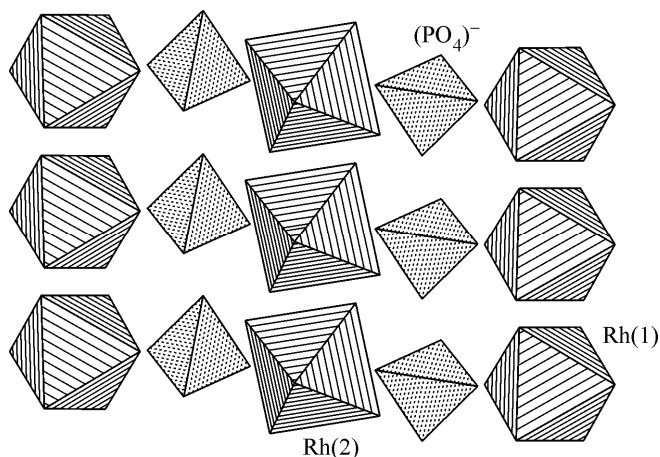


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры [Rh(H₂O)₆]₂(SO₄)₃·5H₂O вдоль оси X

Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{PO}_4$ вдоль оси Y



в $(\text{H}_3\text{O})[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2 \times (\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{SO}_4)_{0,32} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, несмотря на то, что общий мотив структуры — слоистость — сохраняется. Длины связей S—O в тетраэдрических сульфатных анионах варьируются от 1,435 до 1,530 Å, а валентные углы — от 107,1 до 112,6°.

Проекция кристаллической структуры вдоль оси X показана на рис. 2, общий характер структуры слоистый. Акваионы Rh и $2/3$ сульфатных анионов, объединенные водородными связями, упакованы в двойные слои, параллельные плоскости (010). Между такими двойными слоями расположена оставшаяся $1/3$ сульфат-анионов в окружении молекул кристаллизационной воды. Таким образом, структура организована по сэндвичевому принципу — двойные катион-анионные слои $\sim\{\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6\}_2(\text{SO}_4)_2\}^{2+}$ чередуются с анионными слоями $\sim\{(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}^{2-}$. Связывание слоев в кристалле также осуществляется посредством системы водородных связей. Оценки водородных связей $\text{O—H}\dots\text{O}$, пронизывающих всю структуру, лежат в интервале 2,53—2,78 (расстояние $\text{O}\dots\text{O}$) Å.

Каждый катион Rh в структуре окружен семью сульфат-анионами (см. рис. 1). Три ближайших SO_4^{2-} -аниона (два из катионного слоя, один из анионного) находятся на расстояниях $\text{Rh}\dots\text{S}$ 4,525—4,608 Å, они связаны водородными связями с акваионом по ребру. Следующие четыре аниона находятся на расстояниях $\text{Rh}\dots\text{S}$ 5,020—5,453 Å, они связаны с акваионом водородной связью по вершине.

Соединение $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{PO}_4$ кристаллизуется в виде призм, окрашенных в желтый цвет. Структура соли построена из изолированных аквакатионов $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и фосфат-анионов PO_4^{3-} (рис. 3). ИК спектр, см^{-1} : 503, 535, 592, 705, 957, 1576, 2922, 3392.

В структуре два кристаллографически независимых аквакатиона: катионы $\text{Rh}(1)$ располагаются на оси второго порядка, комплексы $\text{Rh}(2)$ центросимметричны. Координационное окружение атомов Rh образовано шестью молекулами координированной H_2O , длины связей $\text{Rh—O}_{\text{H}_2\text{O}}$ меняются в узком интервале 2,005—2,020 (ср. 2,013 Å), отклонения валентных углов от идеальных 90° и 180° не превышают 5,3°. Геометрические характеристики аквакатиона родия(III) согласуются с данными, полученными нами при исследовании кристаллических фаз, выделенных из сернокислых растворов $\text{Rh}(\text{III})$ [4]. В тетраэдрических фосфат-анионах длины связей P—O различаются незначительно, их среднее значение составляет 1,541 Å, валентные углы меняются от 106,8 до 111,2°. В целом искажения ионных полиэдров незначительны.

Фрагменты упаковки кристаллической структуры II вдоль оси Z показаны на рис. 4. Общий характер структуры слоистый, катионные слои родия чередуются с анионными. В катионных слоях каждый аквакатион окру-

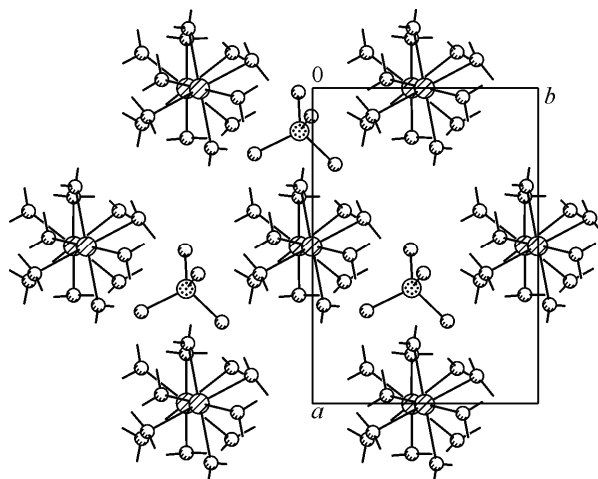


Рис. 4. Псевдогексагональная упаковка аквакатионов Rh и фосфат-анионов в структуре $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{PO}_4$ вдоль оси Z

жен шестью соседями на расстояниях Rh...Rh 5,964—6,878 Å, образуя гексагональные сетки b^3 . Анионные слои упакованы аналогично. В кристалле слои связаны системой водородных связей O—H...O, в которых участвуют молекулы координированной воды катиона родия и атомы кислорода фосфат-анионов. Оценки водородных связей лежат в интервале 2,48 (1,65)—2,70 (2,05) (для расстояния O...O и H...O) Å. При этом в структуре каждый катион Rh окружен шестью ближайшими фосфат-анионами с расстояниями между центрами Rh...P 4,179—5,131 Å.

В результате проведенного исследования были выделены две кристаллические фазы, основу которых составляет акваион родия: $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{PO}_4$, и определены их кристаллические структуры. Расстояния Rh—O в описанных кристаллических структурах сульфатов и фосфатов родия(III) короче, чем в $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [3], в котором $d(\text{Rh}—\text{O}) = 2,128(6)$ и $2,136(6)$ Å. По мнению авторов, такое различие связано с особенностями кристаллической решетки, основу которой составляют анионы ClO_4^- и молекулы кристаллизационной воды, связанные сеткой водородных связей. Октаэдры акваиона родия(III) занимают треть октаэдрических позиций в кристаллической решетке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Armstrong R.S., Beattie J.K., Best S.P. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1983. – N 9. – P. 1973.
2. *Beattie J.K., Best S.P., Moore F.H. et al.* // Aust. J. Chem. – 1993. – **46**, N 9. – P. 1337.
3. *Fallon G.D., Spiccia L.* // Aust. J. Chem. – 1989. – **42**, N 11. – P. 2051.
4. *Воробьева С.Н., Байдина И.А., Алексеев А.В., Беляев А.В.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 6. – С. 1187.
5. *Sheldrick G.M.* SHELX-97 and SHELXL. Program for refinement of Crystal Structure. – Germany: University of Göttingen, 1997.