

УДК 546.97:546.226

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФИТА РОДИЯ

© 2007 А.В. Беляев<sup>1\*</sup>, В.Д. Ильяшевич<sup>2</sup>, П.Е. Плюснин<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск<sup>2</sup>ОАО "Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова"

Статья поступила 21 марта 2007 г.

Синтезирован диамагнитный сульфит родия состава  $\text{Na}_{15}(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}_4(\mu\text{-SO}_3)_6(\text{SO}_3)_7(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и химического анализа установлена степень окисления родия в нем 2+. Изучены термические и химические свойства соединения. На основе данных РФА, ИК, ЭПР спектроскопии и химических свойств предложена гипотеза о строении комплекса.

**Ключевые слова:** комплекс, родий, сульфит-ион, синтез, РФЭ спектроскопия, ИК спектроскопия, ТГМ, магнитные свойства, строение.

В 1860 г. Клаус первым показал, что гидрат окиси родия обладает способностью растворяться в насыщенном водном растворе сернистого газа [ 1 ]. При концентрировании таких растворов образуется белый осадок, которому был приписан состав  $\text{Rh}_2(\text{SO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Спустя восемь лет Бунзен действием избытка бисульфита натрия на водный раствор хлорида родия получил двойной сульфит родия и натрия и использовал эту реакцию для разделения родия и иридия [ 2 ]. Первые анализы этого соединения были выполнены Зейбертом и Коббе, которые пришли к выводу, что соединение относится к производным двухвалентного родия и имеет состав  $4\text{RhSO}_3\cdot 6\text{Na}_2\text{SO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Однако результаты аналитического определения родия, серы и натрия плохо согласуются с предложенной формулой [ 3 ]. Пфейфер при редактировании трудов А. Вернера приписал этому соединению формулу  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{SO}_3)_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в которой родий трехвалентен, но аналитические данные согласуются с нею еще хуже. Сложившаяся ситуация побудила Рейлена и Гюна провести детальное исследование процесса образования сульфита родия [ 4 ]. Было показано, что выделяемые твердые фазы имеют переменный состав в зависимости от исходного состава реакционной системы, причем на один атом родия приходится 2—3 атома серы и 2—4 атома натрия. При окислении всех выделенных фаз бромид-броматными и хлорид-хлоратными растворами расходуется точно 5 эквивалентов окислителя. Последнее привело этих авторов к выводу, что степень окисления родия 2+ и выделяемые фазы представляют собой смеси  $\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{SO}_3)_2] + x\text{Na}_4(\text{Na}_3\text{H})[\text{Rh}(\text{SO}_3)\text{SO}_4]$ , при этом не исключается возможность существования индивидуальных соединений типа  $\text{Na}_6(\text{Na}_5\text{H})[\text{Rh}_2(\text{SO}_3)_4\text{SO}_4]$ .

Лебединский, анализируя сложившуюся ситуацию, склоняется к выводу о степени окисления 3+ в сульфите родия на основании того, что при растворении вещества в соляной кислоте в анаэробных условиях образуются растворы красного цвета, типичного для растворов хлоридов Rh(III) [ 5 ]. Далее он публикует две работы по синтезу сульфитоаммиачных комплексов родия, однако получение диаминтетрасульфита и тетраамминдисульфита родия(III) не является доказательством степени окисления 3+ в сульфите родия, поскольку исходными комплексами в этих работах были хлороаммиачные соединения родия(III) [ 6, 7 ].

\* E-mail: abel@che.nsk.su

В последующем исследовании [ 8 ] условия синтеза близки к условиям получения сульфита родия в ранних работах. Результаты анализов достаточно хорошо согласуются с формулами  $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}(\text{SO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{SO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , но для азота и калия приведены единичные определения. Неожиданным оказалось слишком большое различие в растворимости этих соединений. Рассчитанный нами выход первого соединения составил 25 %, второго — 109 %, в то время как в работе Рейлена и Гюна выход колеблется в интервале 88—96 % [ 4 ]. Это наводит на мысль, что, несмотря на близкие условия синтеза, при проведении процесса могут быть получены разные соединения, именуемые сульфитами родия. В свете изложенного вопрос о степени окисления родия на данный момент остается открытым.

Целью нашей работы было получение сульфита родия, изучение его современными физико-химическими методами и установление в нем степени окисления центрального атома.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сульфита родия проводили путем растворения гексахлорородиата аммония в водном растворе сульфита натрия при 25 °С. Для этого 20 г сульфита натрия растворили в 200 мл дистиллированной воды и в полученный раствор при перемешивании внесли 15 г гексахлорородиата аммония. В течение нескольких секунд соль полностью растворилась. Раствор приобрел красный цвет; отношение  $\text{Rh}:\text{SO}_3^{2-}$  в нем  $\approx 1:4$ . Через 7—8 мин после растворения соли родия начинает появляться осадок желтого цвета, количество которого постепенно увеличивается. Пульпу перемешивали при заданной температуре в течение 120 мин, затем осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой, затем  $\text{EtOH}$  и высушивали на воздухе. Выход по металлу составил 92 %.

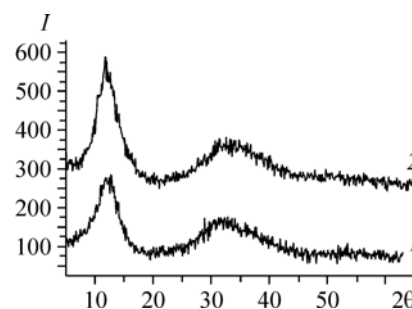
Рентгенодифрактометрическое исследование проводили на дифрактометре ДРОН-SEIFERT-RM4 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор на отраженном пучке, сцинтилляционный детектор с амплитудной дискриминацией). Образцы готовились нанесением спиртовой суспензии на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния ( $a = 5,4309 \text{ \AA}$ ), приготовленный аналогичным образом. Регистрацию дифрактограмм проводили в пошаговом режиме в диапазоне углов  $2\theta$  от 5 до 60°.

РФЭС получены на спектрометре KRATOS ES 300 фирмы Kratos Analytical. Образцы готовили нанесением тонко измельченного препарата на углеродную пленку. В качестве первичного излучения была использована  $K_\alpha$ -линия магния с энергией рентгеновских квантов 1253,6 эВ. Запись спектров производили в режиме работы рентгеновской трубки 15 кВ×13 мА, что соответствует мощности рассеиваемого излучения 200 Вт. Для определения качественного химического состава были сняты обзорные спектры образцов в диапазонах по энергии связи 0—1100 эВ с шагом по энергии 1 эВ, при энергии пропускания анализатора  $h\nu = 80$ . Для определения количественного химического состава и состояний индивидуальных элементов были сняты прецизионные спектры основных фотоэлектронных линий индивидуальных элементов с шагом по энергии 0,1 эВ при энергии пропускания анализатора  $h\nu = 25$ . Было выполнено накопление спектров для усреднения шумов и повышения точности. Калибровку спектров производили по линии  $\text{C}1s$  ( $\text{BE} = 284,8 \text{ эВ}$ ). Подзарядка образца 2,2 В. Вакуум во время съемки составлял  $2 \cdot 10^{-8}$  Торр.

Спектры были разложены с использованием программы WinCalc. Спектры ЭПР записывали на приборе Varian E-109 в X-диапазоне частот при температуре 77 и 300 К.

Термогравиметрические измерения проводили на дериватографе Q-1000, модифицированном для съемки в различных газовых атмосферах. Навеску вещества (~100 мг) помещали в кварцевый тигель и нагревали со скоростью 10 град./мин в токе гелия 150 мл/мин. Термогравиметрические измерения с контролем качественного состава газовой фазы проводили на дериватографе STA 409 PC Luxx® NETZSCH, совмещенном с масс-спектрометром QMS 100 Series (навеска 10—20 мг,  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ -тигель, поток гелия 40 мл/мин, скорость нагрева 10 град./мин в интервале 20—1000 °С).

Рис. 1. Дифракция рентгеновского излучения на образцах сульфита родия: 1 — катионная часть содержит  $\text{Na}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ , 2 — катионная часть содержит  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Zn}^{2+}$



ИК спектры образцов в виде таблеток с KBr регистрировали на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 в области  $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ .

Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре UV-VIS-NIR SCANNING Photometer UV-3101PC в кюветках  $l = 1$  и  $2\text{ см}$ .

Атомно-абсорбционное определение элементов выполнено на спектрометре Hitachi Z-800 с зеемановской коррекцией фона.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифракционная картина, представленная на рис. 1, позволяет утверждать, что вещество рентгеноаморфно, примесные фазы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и их гидратов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  отсутствуют. Широкие полосы в области углов  $2\theta$   $10\text{—}15^\circ$  и  $30\text{—}40^\circ$  свидетельствуют о наличии ближнего порядка, а отсутствие узких линий — об отсутствии дальнего порядка. Растворимость вещества в воде при комнатной температуре находится на уровне  $\sim 7\cdot 10^{-3}$  моль/л по родию, pH растворов близок к 7. Все попытки получить кристаллическую фазу из насыщенных водных растворов этого соединения не дали результата.

Качественный элементный состав соединения был определен методом РФЭС. Основными компонентами оказались Rh, S, Na, O и небольшая доля азота. Количественный анализ сульфита родия на элементы представляет собой сложную задачу по следующим причинам: во-первых, при кислотном разложении пробы наблюдается потеря серы с газовой фазой и, во-вторых, правильное определение серы стандартным методом в присутствии родия невозможно из-за хемосорбции соединений родия на сульфате бария. Для устранения этих источников систематических ошибок были разработаны специальные приемы кислотного и термического разложения проб с последующим разделением родия и серы и определением их содержания гравиметрическим методом. Общее содержание серы определяли при кислотном разложении пробы, а при термическом разложении в воздушной атмосфере получали содержание нелетучей серы, содержание летучей серы рассчитывали по разности. Правильность полученных результатов по родию и натрию проверяли параллельным определением элементов методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Анализ на азот и водород проводили стандартным методом микроанализа органических соединений.

Результаты четырех независимых определений содержания элементов приведены в таблице. Потеря массы в процессе высушивания при  $105^\circ\text{C}$  составляет 6,75 %. Точность определения азота и водорода существенно ниже из-за малого содержания и меньшего числа независимых определений. Мольное отношение наиболее точно определяемых элементов не является целочисленным при расчете на один атом родия  $\text{Rh}:\text{S}:\text{Na} = 1:3,26:3,71$ . Близкие к целочисленным значения получаются при учетверении брутто формулы  $\text{Na}_{14,84}(\text{NH}_4)_{3,48}[\text{Rh}_4(\text{SO}_3)_{13}]\cdot 7,92\text{H}_2\text{O}$ .

При исследовании вещества методом РФЭС было установлено, что энергия связи электрона  $S2p$  равна  $167,4\pm 0,3\text{ эВ}$ , что типично для серы в степени окисления  $4+$  в сульфит-ионе, тогда как в сульфат-ионе она имеет значение  $169\pm 0,1\text{ эВ}$ . Энергия связи электрона  $\text{Rh}3d_{5/2}$  оказалась

#### Результаты химического анализа $\text{Na}_{15}(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}_4(\mu\text{-SO}_3)_6(\text{SO}_3)_7(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Найдено, %	H 1,61	N 2,30	$S_{\text{общ}} 19,60\pm 0,05$	$S_{\text{лет}} 8,34\pm 0,07$	$S_{\text{нелет}} 11,26\pm 0,04$	Na 16,18 $\pm$ 0,07	Rh 19,5 $\pm$ 0,1
Вычислено, %	H 1,98	N 1,98	$S_{\text{общ}} 19,65$	$S_{\text{лет}} 9,07$	$S_{\text{нелет}} 10,58$	Na 16,26	Rh 19,40

равной  $309,6 \pm 0,3$  эВ; это на 1 эВ меньше, чем соответствующая величина в сульфатах родия, что можно трактовать как состояние родия в степени окисления  $2+$ , но, по мнению автора [9], это правило не имеет строгого физического обоснования.

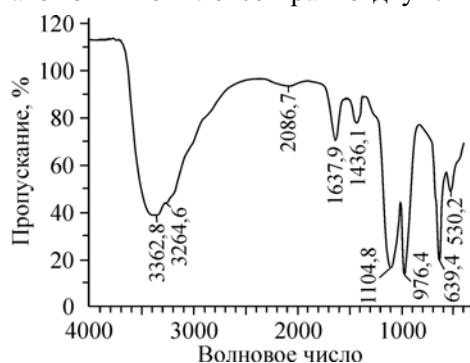
В ИК спектре регистрируются полосы деформационных колебаний группы  $\text{SO}_3^{2-}$   $\nu_{4a}$  527;  $\nu_2$  650  $\text{cm}^{-1}$  и валентных колебаний связи S—O  $\nu_{3a}$  970 и  $\nu_1$  1021  $\text{cm}^{-1}$ . Все они смещены в сторону больших волновых чисел на 30—10  $\text{cm}^{-1}$  по сравнению с положением полос некоординированного сульфит-иона. В этой же области проявляются полосы примерно той же интенсивности при 1063 и 1126  $\text{cm}^{-1}$  и существенно меньшей интенсивности при 1280  $\text{cm}^{-1}$ . Одна из них может быть компонентой расщепления  $\nu_{3a}$  из-за понижения симметрии при координации; проявление двух других, возможно, связано с другим способом координации сульфит-иона.

В области деформационных колебаний связей O—H и N—H регистрируются полосы 1458, 1630 и плечо при 1700  $\text{cm}^{-1}$ , свидетельствующие о наличии в составе соединения  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Валентные колебания этих связей представлены широкой бесструктурной полосой при 3429  $\text{cm}^{-1}$ , указывающей на наличие сильных водородных связей. В ИК спектре образца, высушенного при 105 °С до постоянного веса, положение основных полос сохраняется, исчезает плечо 1700  $\text{cm}^{-1}$ , полоса 1280  $\text{cm}^{-1}$  трансформируется в плечо, а полоса 1458  $\text{cm}^{-1}$  сужается и смещается к 1437  $\text{cm}^{-1}$ . Система водородных связей сохраняется, она практически полностью исчезает только при выдерживании вещества в течение 1,5 ч при 400 °С. Такое поведение при нагревании говорит о том, что вода в соединении по меньшей мере двух типов: координационная и гидратная. Процесс потери легколетучего компонента медленно протекает и при комнатной температуре, о чем свидетельствуют изменения в ИК спектре, представленном на рис. 2. Таким образом, в состав соединения входят:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  двух типов,  $\text{H}_2\text{O}$  двух типов и Rh, что позволяет предложить следующую идеализированную координационную формулу:  $\text{Na}_{15}(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}_4(\mu\text{-SO}_3)_6(\text{SO}_3)_7(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (см. таблицу).

Содержание гидратной воды 8,48 % (потеря массы при 105 °С — 6,75 %). Согласование результатов анализов по основным компонентам, кроме гидратной воды, хорошее, что позволяет свести баланс зарядов в соединении.

В случае идеализированной формулы  $15\text{Na}^+ + 3\text{NH}_4^+ + 13\text{SO}_3^{2-} + 4\text{Rh}^{2+} = 0$  фаза электронейтральна, если степень окисления родия  $2+$ . При степени окисления родия  $3+$  фаза имеет заряд  $4+$  и будет нарушен основополагающий принцип. Сведение баланса при реальном составе катионной части соединения  $14,84\text{Na}^+ + 3,48\text{NH}_4^+ = 18,32+$  не изменит вывода о степени окисления родия, поскольку незначительное превышение величины  $18+$  скорее всего вызвано большей величиной ошибки определения азота. Таким образом, два метода определения степени окисления дают согласующийся результат, и следует признать, что в сульфите родий имеет степень окисления  $2+$ .

$\text{Rh}^{2+}$  имеет электронную конфигурацию  $d^7$ , и его мономерные соединения должны быть парамагнитными. Исследование свежеприготовленных растворов сульфита родия методом ЭПР не выявило присутствия парамагнитных соединений, из чего следует, что число центральных атомов в комплексе кратно двум. Измерение магнитной восприимчивости вещества при ком-

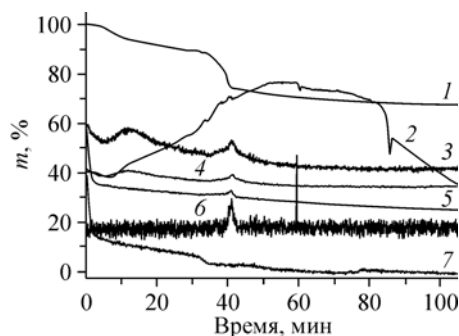


натной температуре показало, что оно диамагнитно. Отсутствие парамагнетизма в соединениях родия(II) впервые обнаружил Черняев с сотрудниками на примере димерных ацетатов и формиатов [10, 11].

Для выяснения роли воды мы провели исследование термических свойств полученного соединения. При нагревании со скоростью 10 град./мин в воздушной атмо-

Рис. 2. ИК спектр  $\text{Na}_{15}(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}_4(\mu\text{-SO}_3)_6(\text{SO}_3)_7(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , выдержанного 1,5 года при комнатной температуре

Рис. 3. Термограмма сульфита родия: 1 — потеря массы, 2 — тепловые эффекты, 3 — выделение воды, 4 — выделение аммиака, 5 — выделение молекулярного азота, 6 — выделение диоксида серы, 7 — поглощение молекулярного кислорода



сфере потеря массы образца начинается при температуре около  $40\text{ }^\circ\text{C}$  и плавно протекает без заметных тепловых эффектов вплоть до  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , после чего регистрируется резкий скачок потери массы, сопровождаемый сложным экзоэффектом. Следующий этап плавной потери массы начинается при  $\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$  и не сопровождается заметным тепловым эффектом. С целью выяснения деталей процесса мы использовали более чувствительный метод дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) с масс-спектрометрическим контролем качественного состава газовой фазы (рис. 3).

Как и в случае воздушной атмосферы, потеря массы начинается при  $\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ , сопровождается размытым эндоэффектом в области  $40\text{—}120\text{ }^\circ\text{C}$  и продолжается до температуры  $300\text{—}330\text{ }^\circ\text{C}$ . В газовой фазе при этом обнаруживаются молекулы воды и аммиака. Появление воды в газовой фазе легко объяснить разрушением системы водородных связей; наличие аммиака в ней для сохранения электронейтральности фазы требует переноса протона от внешнесферного иона  $\text{NH}_4^+$  на анионную часть комплекса.

В области температуры  $330\text{—}420\text{ }^\circ\text{C}$  происходит плохоразрешенная двухступенчатая потеря массы, сопровождаемая тремя экзоэффектами. В газовой фазе, кроме воды и аммиака, появляются  $\text{N}_2$  и  $\text{SO}_2$ . Интересно отметить, что от  $300$  до  $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается поглощение системой той незначительной примеси кислорода, которая содержится в газе-носителе. По нашему мнению, в этой области идет несколько реакций параллельными маршрутами с близкими скоростями, что приводит к плохому разрешению эффектов как на кривой потери массы, так и на кривой тепловых эффектов.

Образование молекулярного азота связано с реакцией восстановления части комплекса аммиаком до металла, о чем свидетельствует черный цвет вещества при кратковременном нагревании образца до  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . По данным РФА в образце, выдержанном 1,5 ч при этой температуре, обнаруживаются фазы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , небольшое количество металлического родия и неизвестная третья фаза; фаза  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  отсутствует. В ИК спектре этого продукта исчезла полоса  $\nu_{4a}$ ,  $\nu_2$  сместилась к  $621\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{3a}$  расщеплена на две компоненты:  $961$  и  $993\text{ см}^{-1}$ , оставшиеся две полосы расположены при  $1042$  и  $1125\text{ см}^{-1}$ , причем последняя имеет большую ширину. Система водородных связей разрушена: соответствующие полосы имеют малую интенсивность. То, что они сохраняются после длительного нагрева при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , подтверждает наличие в комплексе двух типов воды — координационной и гидратной. После термической обработки продукт, в отличие от исходного комплекса, хорошо растворяется в воде с образованием черно-коричневого раствора. При  $400\text{ }^\circ\text{C}$  процесс имеет низкую скорость, и финальная потеря массы  $26,4\%$ , отвечающая наличию в остатке  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , достигается после 12 ч нагрева. Такая же потеря массы регистрируется при нагревании комплекса до температуры  $900\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха и выдерживании его в течение часа. Фазовый состав конечного продукта разложения был подтвержден РФА.

Плавная потеря массы происходит вплоть до температуры плавления сульфата натрия при  $884\text{ }^\circ\text{C}$ . В области температуры  $600\text{ }^\circ\text{C}$  регистрируется небольшой эндоэффект, сопровождаемый пиковым выбросом  $\text{SO}_2$  в газовую фазу.

Проведенное исследование показывает, что термолит комплекс проходит в несколько этапов в режиме неизотермической кинетики. В подобных случаях связывать скачок потери массы (без анализа газовой фазы) с протеканием определенной химической реакции было бы весьма неосмотрительно. Безусловным является тот факт, что и вода, и сульфит-ион в комплексе, каждый из этих лигандов, обладают двойственной реакционной способностью.

Различие в реакционной способности координированного сульфит-иона проявляется при разложении комплекса соляной кислотой. При комнатной температуре и исходном соотношении  $\text{Rh}:\text{HCl}$  от 1:4 до 1:12 0,3М  $\text{HCl}$  очень медленно растворяет твердую фазу с образованием раствора, окрашенного в желтый цвет. В 1М  $\text{HCl}$  при большом избытке и слабом кипячении скорость растворения не увеличивается, но цвет раствора переходит от желтого к оранжевому и далее к кирпично-красному. Донная фаза после промывки водой по данным ИК спектроскопии не является исходным комплексом, потому что полосы как валентных, так и деформационных колебаний группы  $\text{SO}_3^{2-}$  заметно меняют свое положение. Полоса деформационных колебаний  $\text{NH}_4^+$  при  $1400\text{ см}^{-1}$  проявляется очень четко с увеличением относительной интенсивности. Интересно отметить, что ИК спектры донных фаз практически идентичны при разложении комплекса кислотами различной природы ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), более того, тот же спектр регистрируется после окисления водной суспензии комплекса растворами иода. При комнатной температуре 6М  $\text{HCl}$  быстро растворяет комплекс с образованием оранжевого раствора, в ЭСП которого регистрируется только плечо при  $417\text{ нм}$  с  $\epsilon = 390\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{см}^{-1}$ , тогда как для мономерных комплексов  $\text{Rh(III)}$  должно регистрироваться две полосы  $d-d$ -переходов с  $\epsilon < 100$ . При растворении в газовую фазу интенсивно выделяется  $\text{SO}_2$ . Концентрированная  $\text{HCl}$  при добавлении  $\text{H}_2\text{O}_2$  быстро растворяет комплекс с образованием растворов красного цвета, из которых соли цезия частично осаждают кристаллический продукт, идентифицируемый по РФА как  $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ ; заметного выделения  $\text{SO}_2$  в газовую фазу не наблюдается.

Полученная информация позволяет выдвинуть следующую гипотезу строения "сульфита родия". Комплекс представляет собой тетраэдр из четырех ионов  $\text{Rh}^{2+}$ , на всех ребрах которого находятся бидентатные мостиковые ионы  $\text{SO}_3^{2-}$ . Между неспаренными электронами всех ионов  $\text{Rh}^{2+}$  реализуется очень сильное обменное взаимодействие, приводящее к диамагнетизму соединения. Терминальные положения заняты монодентатно координированными ионами  $\text{SO}_3^{2-}$  и координированными молекулами воды. Анион имеет высокий отрицательный заряд, который компенсируется катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ . Гидратная вода в комплексе удерживается системой прочных водородных связей.

Катионная часть соединения может иметь переменный состав в зависимости от наличия и молярного соотношения катионов различной природы в исходной системе. Анионная часть комплекса также может иметь переменный состав, который будет зависеть от полноты восстановления исходного  $\text{Rh(III)}$  в  $\text{Rh(II)}$  и равновесной концентрации  $\text{SO}_3^{2-}$  на конечном этапе синтеза. С увеличением исходного соотношения  $\text{Rh}:\text{SO}_3^{2-}$  доля координированных в терминальное положение ионов  $\text{SO}_3^{2-}$  будет расти, а координированной воды падать; содержание натрия должно возрасти для сохранения электронейтральности фазы, при этом будет наблюдаться симбатное увеличение содержания натрия и серы в комплексе.

Изложенная гипотеза позволяет проанализировать результаты ранних работ с новых позиций. В [3] результаты анализа гораздо лучше согласуются с формулой  $\text{Na}_{12}[\text{Rh}_4(\mu\text{-SO}_3)_6(\text{SO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . В [4] при исходном соотношении  $\text{Rh}:\text{SO}_3^{2-} = 1:2,5\div 2,9$  для сохранения электронейтральности выделенной фазы необходимо допустить, что половина атомов родия находится в степени окисления  $3^+$ , тогда результаты анализа совпадают с данными [3]. При исходном соотношении  $\text{Rh}:\text{SO}_3^{2-} = 1:4,5\div 9,0$  в выделенных фазах наблюдается симбатный рост содержания натрия и серы и падение содержания воды. В предельном случае данные анализа высушенного над серной кислотой вещества хорошо удовлетворяют формуле  $\text{Na}_{16}[\text{Rh}_4(\mu\text{-SO}_3)_6(\text{SO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ . Фаза, выделенная из растворов, содержащих большое количество сульфат-иона, при сохранении тетрамерности, по-видимому, имеет несколько иное строение, поскольку найденное содержание воды на 30 % отличается от расчетного. Учитывая невысокую надежность единичных определений калия и воды в [8], можно полагать, что синтезированный в

этой работе комплекс относится к тому же классу соединений, которые были получены в ранних работах.

С нашей точки зрения, "сульфиты родия" следует рассматривать как фазы переменного состава, в основе которых лежат тетрамерные диамагнитные комплексы Rh(II).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klaus K. // J. Prakt. Chem. – 1860. – **V79**. – S. 28.
2. Bunsen R. // Lieb. Ann. Chem. – 1868. – **V146**. – S. 265.
3. Seubert K., Kobbe K. // Ber. Chem. Ges. – 1890. – **V24**. – S. 2556.
4. Reihlen H., Huhn W. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1933. – **V214**, N2. – S. 189.
5. Лебединский В.В., Мясоедов Н.Н. // Изв. сект. по изучению платины АН СССР. – 1939, вып. 16. – С. 65.
6. Лебединский В.В., Шендерецкая Е.В. // Там же. – 1948, вып. 21. – С. 164.
7. Лебединский В.В., Шендерецкая Е.В. // Изв. сект. платины и др. благородных металлов. – 1955, вып. 30. – С. 99.
8. Лебединский В.В., Шендерецкая Е.В. // Журн. неорган. химии. – 1957. – **2**, № 8. – С. 1768.
9. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. – М.: Химия, 1984.
10. Черняев И.И., Шендерецкая Е.В., Майорова А.Г., Корягина А.А. // Журн. неорган. химии. – 1960. – **5**, № 5. – С. 537.
11. Назарова Л.А., Черняев И.И., Морозова А.С. // Там же. – С. 539.