

УДК 546.97'32'36'57:541.486-163.2

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ВНЕШНЕСФЕРНОГО КАТИОНА
НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ СОЛЕЙ АНИОНА ЦИС-[Rh(NH₃)₂(NO₂)₄][−]****И.А. Байдина, А.В. Беляев, И.В. Корольков, С.Н. Воробьева***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

E-mail: baidina@niic.nsc.ru

Статья поступила 30 июля 2012 г.

Получены и охарактеризованы комплексные соли родия(III) состава *цис*-M[Rh(NH₃)₂·(NO₂)₄]·*n*H₂O, где M = K⁺, Cs⁺, Ag⁺, (CH₃)₄N⁺. Молекулярная и кристаллическая структуры определены методом РСА.

Ключевые слова: родий, *цис*-диамминтетранитриты, соли, кристаллическая структура.

Комплексы диамминтетранитритного ряда привлекали внимание исследователей в связи с возможностью получения соединений содержащих координированные молекулы азота. В [1] было сообщено о получении K₂[Rh₂(NH₃)₂N₂(NO₂)₆(OH)₂], но структура соединения не была установлена. Монокристаллы, выращенные из раствора этого соединения, при исследовании методом РСА [2] (*R* = 0,123) оказались принадлежащими комплексу *цис*-K[Rh(NH₃)₂(NO₂)₄]. Информацией о синтезе солей с другими катионами и их структурах мы не располагаем.

Целью работы было получение солей аниона *цис*-[Rh(NH₃)₂(NO₂)₄][−] с катионами калия, цезия, серебра и тетраметиламмония, установление их кристаллических структур и влияния на них природы внешнесферного катиона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез K[Rh(NH₃)₂(NO₂)₄]·0,5H₂O (**I**) проводили по методике, изложенной в [3]. Потеря массы при 200 °С 2,46 % (теория 2,44 %); химический анализ безводного соединения: вычислено, % для K[Rh(NH₃)₂(NO₂)₄] N 23,33, H 1,67. Найдено, % N 23,5, H 1,7. Для получения солей цезия и серебра к насыщенному при комнатной температуре водному раствору соединения **I** по каплям добавляли концентрированные растворы нитратов цезия или серебра до начала помутнения, после чего оставляли на сутки для кристаллизации. Белые кристаллические осадки Cs[Rh(NH₃)₂(NO₂)₄] (**II**) и Ag[Rh(NH₃)₂(NO₂)₄]·2H₂O (**III**) отфильтровывали, промывали дважды водой, затем этанолом и высушивали на воздухе. Поскольку серебряная соль светочувствительна, ее высушивание и хранение осуществляли, применяя защиту от лабораторного освещения. Для получения *цис*-(CH₃)₄N[Rh(NH₃)₂(NO₂)₄]·H₂O (**IV**) к 1 мл насыщенного водного раствора (CH₃)₄NNO₃ добавили 1 мл насыщенного водного раствора соединения **I**. Медленное концентрирование раствора при комнатной температуре приводит к образованию кристаллов, пригодных для РСА.

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

Рентгенофазовый анализ образцов проведен с помощью дифрактометра ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после испарения гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~ 100 мкм). Съемку проводили при комнатной температуре по точкам в интервале $5\text{--}50^\circ 2\theta$, шаг $0,03^\circ 2\theta$, время накопления — 1 с. Дифрактограммы комплексов были проиндцированы по теоретическим дифрактограммам соответствующих монокристаллов.

Исследование монокристаллов проведено на автоматическом дифрактометре X8 APEX BRUKER ($\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор). Для соединений **I**, **II** и **III** экспериментальные данные получены при комнатной температуре, для **IV** — при $150(2)$ К. Кристаллографические характеристики и параметры эксперимента приведены в табл. 1. Структуры решены прямым методом и уточнены в анизотропно-изотропном (для H) приближении, атомы водорода частично локализованы, частично заданы геометрически. Координаты и тепловые параметры атомов в кристаллических структурах соединений **I**, **II** и **III** депонированы в немецком банке неорганических соединений (ICSD № 424969, 424971, 424970). Полные кристаллоструктурные данные для соединения **IV** депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номером 889571. Средние значения основных геометрических характеристик для изученных соединений приведены в табл. 2. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [4].

ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР И ВЫВОДЫ

Все соединения, за исключением соли калия, кристаллизуются в моноклинной сингонии. Структурными единицами всех исследованных соединений являются изолированные комплексные анионы родия(III) состава $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]^-$, одновалентные катионы M^+ (где $\text{M} = \text{K}^+$, Cs^+ , Ag^+ , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$) и молекулы кристаллизационной воды (в состав соединения **II** молекулы воды не входят). Во всех соединениях атом Rh комплексного аниона координирует две молекулы аммиака и четыре атома N, принадлежащих четырем NO_2 -группам. В итоге координационные полиэдры Rh — слабо искаженные октаэдры $[\text{RhN}_6]$, имеющие *цис*-строение, показанное на рис. 1.

Структура $\text{K}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (I). Строение соединения впервые было исследовано в работе [2] с $R = 0,123$. В данной работе мы провели уточнение состава и структуры этой соли. В структуре два кристаллографически независимых комплексных аниона Rh и два катиона калия. Комплексные анионы имеют близкое строение: длины связей $\text{Rh}-\text{N}_{\text{NO}_2}$ и $\text{Rh}-\text{N}_{\text{NH}_3}$ меняются в интервалах $2,018\text{--}2,044$ и $2,071\text{--}2,086$ Å, отклонения валентных углов от 90° на атомах Rh не превышают $4,2^\circ$. В нитро-группах комплексных анионов разброс для связей $\text{N}-\text{O}$ не превышает $0,032$ Å при среднем значении $1,228$ Å, средняя величина углов $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ $118,6^\circ$. Плоскости двух нитро-групп, находящихся в *транс*-положении друг к другу, развернуты относительно друг друга

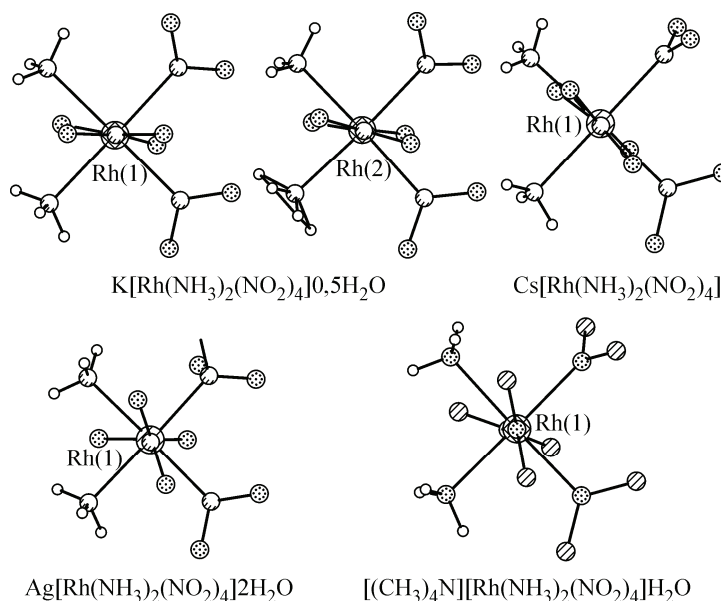


Рис. 1. Молекулярная структура аниона *цис*- $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для соединений I, II, III и IV

Комплекс	K[Rh(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄]· ·0.5H ₂ O (I)	Cs[Rh(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄] (II)	Ag[Rh(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄]· ·2H ₂ O (III)	(Me ₄ N)[Rh(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄]· ·H ₂ O (IV)
Стехиометрическая формула	H7 K N6 O8,50 Rh	H6 Cs N6 O8 Rh	H10 Ag N6 O10 Rh	C4 H20 N7 O9 Rh
Молекулярный вес	369,13	453,93	464,92	413,18
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Параметры ячейки <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å; <i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> , град.	7,3956(2), 8,9846(3), 16,4036(6); 90,841(1), 95,345(1), 107,664(1)	9,7831(2), 10,2399(2), 10,7850(2); 90,997(1)	7,3991(6), 12,1122(9), 12,8987(9); 94,321(3)	10,6487(4), 11,6775(4), 12,4625(4); 102,8430(10)
<i>V</i> , Å ³ ; <i>Z</i>	1033,00(6); 4	1080,26(4); 4	1152,69(15); 4	1510,94(9); 4
Плотность (расчетная), г/см ³	2,373	2,791	2,679	1,816
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	2,106	4,944	3,192	1,186
<i>F</i> (000)	724	848	896	840
Размер кристалла, мм	0,18×0,12×0,10	0,20×0,07×0,06	0,25×0,07×0,05	0,22×0,16×0,16
Диапазон по <i>θ</i> , град.	от 2,64 до 32,07	от 2,74 до 33,17	от 2,76 до 32,26	от 2,28 до 33,24
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, 13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Число измер. / независ. рефлексов	15455 / 7192 [<i>R</i> (int) = 0,0269]	12558 / 4117 [<i>R</i> (int) = 0,0283]	15374 / 4001 [<i>R</i> (int) = 0,0415]	23230 / 5804 [<i>R</i> (int) = 0,0181]
Полнота сбора данных по <i>θ</i> = 25,25°, %	99,7	99,9	99,7	99,9
Макс. и мин. пропускание	0,8170 и 0,7030	0,7558 и 0,4380	0,8567 и 0,5025	0,8330 и 0,7804
Метод уточнения		Полноматричный МНК по <i>F</i> ²		
Число рефлексов / огр. / параметров	7192 / 3 / 308	4117 / 0 / 170	4001 / 6 / 177	5804 / 0 / 262
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1,035	1,037	1,056	1,026
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0,0213, <i>wR</i> 2 = 0,0534	<i>R</i> 1 = 0,0204, <i>wR</i> 2 = 0,0501	<i>R</i> 1 = 0,0288, <i>wR</i> 2 = 0,0587	<i>R</i> 1 = 0,0183, <i>wR</i> 2 = 0,0443
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> 1 = 0,0251, <i>wR</i> 2 = 0,0548	<i>R</i> 1 = 0,0236, <i>wR</i> 2 = 0,0513	<i>R</i> 1 = 0,0449, <i>wR</i> 2 = 0,0619	<i>R</i> 1 = 0,0210, <i>wR</i> 2 = 0,0453
Коэффициент экстинкции	0,0029(3)	0,0019(2)		
Макс. и мин. остат. электрон. плотность, е/Å ³	0,643 и -0,590	1,189 и -1,017	0,883 и -0,836	1,050 и -0,787

Т а б л и ц а 2

Основные геометрические характеристики соединений I, II, III и IV

$d, \text{Å}, \omega, \text{град.}$	$\text{K}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (I)	$\text{Cs}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ (II)	$\text{Ag}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III)	$(\text{Me}_4\text{N})[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IV)
Rh—N(NO ₂)	⟨2,036⟩	⟨2,040⟩	⟨2,043⟩	⟨2,036⟩
Rh—N(NH ₃)	⟨2,079⟩	⟨2,072⟩	⟨2,068⟩	⟨2,071⟩
N—O	⟨1,228⟩	⟨1,221⟩	⟨1,223⟩	⟨1,238⟩
O—N—O	⟨118,6⟩	⟨118,4⟩	⟨117,8⟩	⟨119,3⟩
M—O	2,658—3,214	3,087—3,329, 3,676	2,466—2,868	
⟨КЧ⟩	⟨9, 10⟩	⟨8+1⟩	⟨4+4⟩	
M...M (min)	4,239	5,871	6,891	—
Rh...M	4,420—6,352 (6 расстояний)	4,728—6,876 (8 расстояний)	4,990—5,729 (6 расстояний)	—
Rh...Rh (min)	6,105	6,043	6,452	6,378

на углы 11,3 и 8,6° (для Rh1 и Rh2), плоскости двух других нитро-групп, находящиеся в *транс*-положениях к амино-группам, образуют между собой углы ~49°. Ближайшие расстояния между центрами комплексных анионов Rh...Rh в структуре лежат внутри интервала значений 6,105—6,622 Å. Окружение двух неэквивалентных катионов калия (9 и 10) образовано атомами кислорода NO₂-групп. Расстояния К—О лежат в интервале 2,658—3,214 Å. В структуре К-полиэдры имеют общие грани и ребра, три ближайших расстояния К...К 4,239—4,620 Å. Молекулы кристаллизационной воды не участвуют в координации калия, они связаны попарно водородной связью с расстоянием О...О 2,74 Å. Упаковка структурных единиц в кристалле вдоль направления *X* показана на рис. 2. Можно предполагать, что в кристалле комплексные анионы и молекулы воды объединены еще и системой слабых водородных связей О—Н...О и N—Н...О, расстояния О...О и N...О, характеризующие эти связи, имеют оценки в интервалах 2,74—2,91 и 3,04—3,25 Å. Полиэдры калия и комплексные анионы родия объединены в структуре с шестью кратчайшими расстояниями Rh...К 4,420—6,352 Å. В целом структура соли калия носит слоистый характер.

Структура Cs[Rh(NH₃)₂(NO₂)₄] (II). В структуре Cs-соли локализованы все атомы водорода. В комплексном анионе средние значения длин связей Rh—N_{NO₂} и Rh—N_{NH₃} равны соответственно 2,040 и 2,072 Å, разница средних значений составляет 0,032 Å. Валентные углы N—Rh—N отличаются от идеальных 90° не более чем на 1,4°. В нитро-группах связи N—O меняются в интервале 1,189—1,237 (ср. 1,221) Å, среднее значение валентных углов O—N—O составляет 118,4°. Угол между плоскостями двух нитро-групп (N1 и N3), находящихся в *транс*-положении друг к другу, составляет 11°, плоскости двух других нитро-группы (N2 и N4), находящиеся в *транс*-положениях к амино-группам, образуют с двумя первыми группами и между собой углы близкие к 90° (82—86°). Восемь расстояний Rh...Rh лежат внутри интервала значений 6,043—7,467 Å.

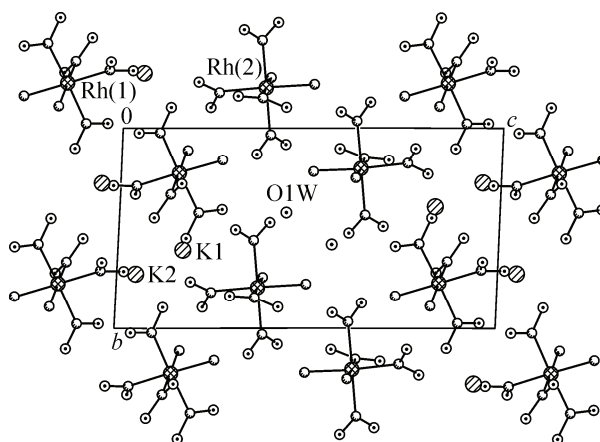


Рис. 2. Упаковка структурных единиц вдоль направления *X* в соединении $\text{K}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

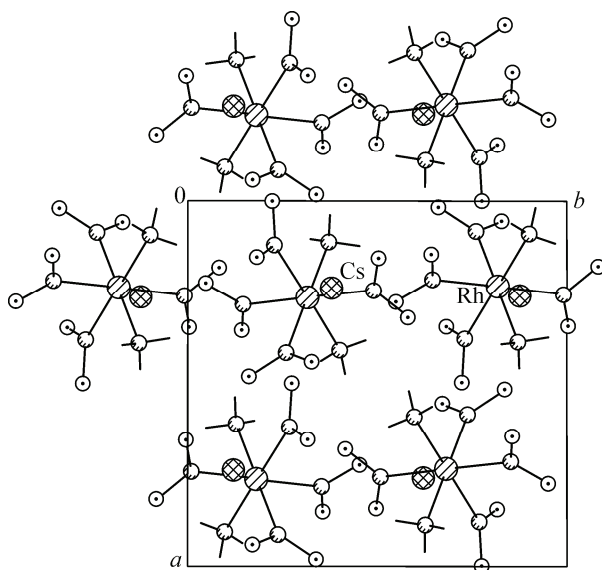


Рис. 3. Упаковка структурных единиц вдоль направления Z в структуре $\text{Cs}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$

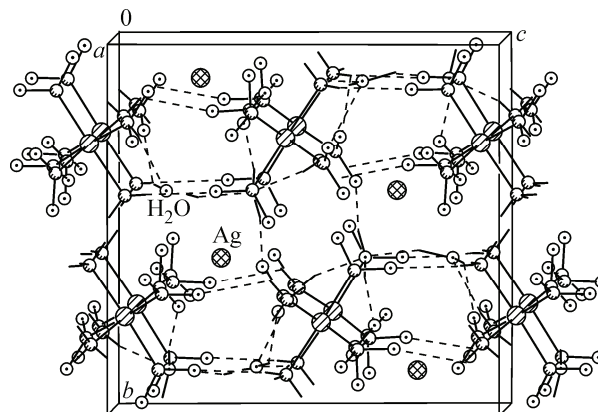


Рис. 4. Упаковка структурных единиц вдоль направления Z в $\text{Ag}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Катион цезия в структуре имеет окружение (8+1), образованное атомами кислорода всех NO_2 -групп. Расстояния Cs—O колеблются в интервале 3,087—3,329, 3,676 Å (сумма ковалентных радиусов Cs и O составляет 3,43 Å). В структуре Cs-полиэдры имеют общие вершины, кратчайшее расстояние $\text{Cs}\dots\text{Cs}$ равно 5,871 Å.

Упаковка структурных единиц вдоль направления Z показана на рис. 3. В кристалле комплексные анионы объединены еще и системой водородных связей $\text{N—H}\dots\text{O}$. Расстояния $\text{N}\dots\text{O}$ и $\text{H}\dots\text{O}$, характеризующие водородные связи, имеют оценки в интервалах 2,80—3,21 и 2,10—2,77 Å соответственно. Полиэдры Cs и комплексные анионы Rh объединены в трехмерный каркас, восемь расстояний $\text{Rh}\dots\text{Cs}$ лежат внутри интервала значений 4,728—6,876 Å.

Структура $\text{Ag}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III). В комплексных анионах $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ средние значения длин связей $\text{Rh—N}_{\text{NO}_2}$ и $\text{Rh—N}_{\text{NH}_3}$ равны соответственно 2,043 и 2,068 Å, разница средних значений составляет 0,025 Å. Валентные углы N—Rh—N отличаются от идеальных 90° не более чем на $3,5^\circ$. В нитро-группах комплексного аниона связи N—O меняются в узком интервале со средним значением 1,223 Å, среднее значение валентных углов O—N—O составляет $117,8^\circ$. Угол между плоскостями двух нитро-групп (N1 и N3), находящихся в *транс*-положении друг к другу, составляет $70,8^\circ$, плоскости нитро-групп (N2 и N4), находящиеся в *транс*-положениях к амино-группам, образуют между собой угол $38,5^\circ$.

Катион серебра в структуре имеет окружение (4+4), образованное атомами кислорода всех NO_2 -групп, расстояния Ag—O лежат в интервале 2,561—2,868 Å. В структуре Ag-полиэдры имеют общее ребро и образуют псевдодимеры, в которых расстояние $\text{Ag}\dots\text{Ag}$ равно 3,836 Å. Упаковка структурных единиц вдоль направления Z показана на рис. 4. Расстояние между атомами кислорода гидратных молекул воды 2,94 Å, а между этими атомами и ближайшими атомами кислорода координированных нитрогрупп 2,82 и 2,96 Å, что позволяет предполагать наличие системы водородных связей в этой структуре.

Структура $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IV). В состав соединения входит молекула кристаллизационной воды, в структуре локализованы все атомы водорода. В комплексном анионе средние значения длин связей $\text{Rh—N}_{\text{NO}_2}$ и $\text{Rh—N}_{\text{NH}_3}$ равны 2,035 и 2,071 Å, разница значений 0,036 Å. Валентные углы N—Rh—N отличаются от идеальных 90° не более чем на $3,2^\circ$. В нитро-группах средние значения длин связей N—O и валентных углов O—N—O составляют 1,238 Å и $119,3^\circ$. Плоскости нитро-групп N(1) и N(3), находящиеся в *транс*-положении друг

Рис. 5. Упаковка структурных единиц вдоль направления X в соединении $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

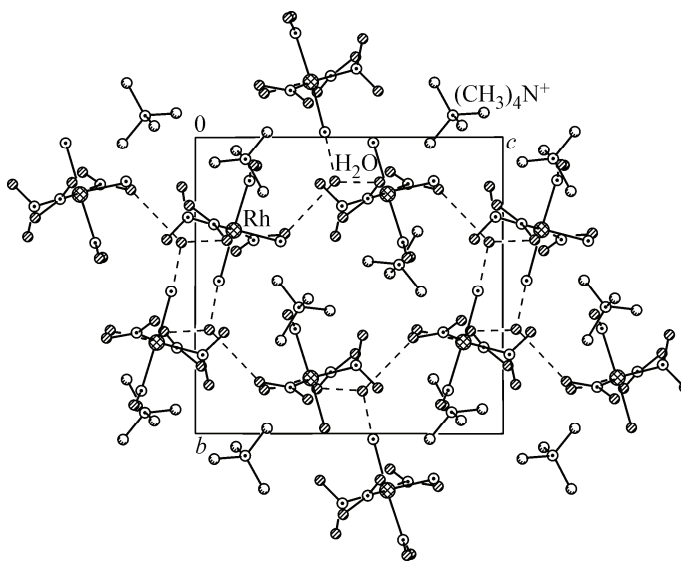
к другу, образуют между собой угол $58,0^\circ$. Плоскости двух других нитрогрупп N(2) и N(4), находящихся в *цис*-положении, образуют с экваториальной плоскостью N_4 углы $71,7$ и 2° соответственно. Внутримолекулярные расстояния $\text{H}\dots\text{O}$ в комплексном анионе имеют оценки $\sim 2,26\text{--}2,84 \text{ \AA}$.

В катионе тетраметиламмония расстояния N—C близки, их среднее значение составляет $1,485 \text{ \AA}$, углы на атоме азота меняются в интервале $106,7\text{--}111,5^\circ$.

Упаковка структурных единиц вдоль направления X показана на рис. 5. Структурные единицы связаны в кристалле водородными связями. Молекула кристаллизационной воды связывает три комплексных аниона, расстояния, характеризующие связи $\text{OW}\dots\text{O}$, составляют $2,85$ и $2,89 \text{ \AA}$, расстояние $\text{OW}\dots\text{N}$ — $2,90$ ($2,10$) \AA . Ближайшие расстояния между центрами комплексных анионов $\text{Rh}\dots\text{Rh}$ имеют значения $6,378$ и $6,602 \text{ \AA}$.

ИК спектры соединений **I**, **II**, **III** однотипны: $\nu(\text{N—H})$ три компоненты $3326\div 3216$, $\delta(\text{N—H})$ $1634\div 1630$, $\nu(\text{N—O})$ четыре компоненты $1432\div 1295$, $\delta(\text{N—O})$ $625\div 617$ и 588 , $\rho(\text{—NO}_2)$ 828 , $\nu(\text{Rh—NH}_3)$ 470 (**I**), 488 (**II**), 470 (**III**), $\nu(\text{Rh—NO}_2)$ 391 (**I**), (**II**), 391 (**III**), $\nu(\text{O—H})$ гидратной воды 3593 (**I**), отсутствует (**II**), 3593 , 3458 (**III**) cm^{-1} . Спектроскопическое подтверждение наличия системы водородных связей было получено для соединений **I** и **III**. Первое соединение можно дегидратировать при температуре 175°C , при этом в ИК спектре исчезает полоса 3593 cm^{-1} , $\nu(\text{N—H})$ расщепляются 3338 , 3307 , 3296 и 3220 cm^{-1} , $\delta(\text{N—H})$ смещается к 1626 cm^{-1} , остальные полосы сохраняют свое положение с точностью $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$, как и в ИК спектре гидрата. Такая трансформация спектра позволяет считать, что водородная связь образуется между молекулами гидратной воды и координированными молекулами аммиака. В ИК спектре соединения **III** имеется широкая полоса в области 3500 cm^{-1} со слабовыраженными максимумами 3458 и 3593 cm^{-1} , позволяющая считать, что водородная связь образуется между гидратными молекулами воды. Вариация положения полос $\nu(\text{N—O})$ при замене катиона не может служить доказательством образования водородной связи, поскольку она вызвана электростатическим взаимодействием катиона с отрицательным концом диполя аниона.

Особенность изученных структур в том, что анион *цис*- $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$, благодаря координационным связям лигандов с центральным атомом, является достаточно жесткой структурой. Полученные геометрические характеристики координационного октаэдра близки между собой, длины связей Rh—NO_2 во всех соединениях короче связей Rh—NH_3 в среднем на $0,030 \text{ \AA}$, основное различие в строении комплексных анионов заключается в ориентации NO_2 -групп (см. табл. 2). Комплексный анион обладает дипольным моментом в силу *цис*-конфигурации, при этом отрицательный конец диполя локализуется в области кислородных атомов координированных нитрогрупп. По этой причине положительно заряженные катионы размещаются в структурах солей **I**, **II**, **III** в области координированных нитрогрупп. Взаимное расположение катионов относительно центрального атома родия аниона в рассматриваемых структурах, по нашему мнению, определяется кулоновским взаимодействием отрицательных зарядов на атомах кислорода всех нитрогрупп с положительным зарядом катионов. Это приводит к тому, что в **I** и **II** ближайшими к атому родия находятся по два катиона с расстояниями $4,462$, $5,376$ и $4,728$, $4,820 \text{ \AA}$ соответственно, тогда как в **III** — четыре катиона с расстояниями $4,999$, $5,024$,



5,095 и 5,133 Å. Различие возникает из-за того, что K^+ и Cs^+ имеют симметричную электронную конфигурацию инертных газов [Ar] и [Xe], тогда как Ag^+ — конфигурацию [Kr]4d¹⁰ с полностью заполненной *d*-оболочкой. Различная поляризуемость этих катионов является причиной того, что угол между плоскостями нитрогрупп на координате O₂N—Rh—NO₂ практически одинаков для солей калия и цезия и сильно отличается для соли серебра. В тетраметиламмониевой соли поляризуемость катиона минимальна, поэтому он занимает в структуре особое положение, а в области локализации отрицательного заряда диполя находятся молекулы гидратной воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волкова Л.С., Волков М.В., Черников С.С. // Журн. неорганической химии. – 1971. – **16**, № 9. – С. 2594.
2. Алиев З.Г., Атовмян Л.О. // Координационная химия. – 1975. – **1**, № 5. – С. 680.
3. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы (справочник) / Ред. И.И. Черняев. – М.: Наука, 1964.
4. Sheldrick G.M. SHELX-97 and SHELXL. Program for refinement of Crystal Structure. – Germany: University of Gottingen, 1997.