

УДК 546(786+47) : 546.05

СИНТЕЗ ПАРАВОЛЬФРАМАТА Б ЦИНКА

Г. М. Розанцев, Е. В. Ерошина, А. Ю. Марийчак, С. В. Радио*

Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, Винница, Украина

Из подкисленного до $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1,29$ раствора системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--HNO}_3\text{--ZnSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ действием ацетона (соотношение вода:ацетон = 1:1) выделен белый кристаллический осадок паравольфрамата Б цинка $\text{Zn}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$. Методом ИК-спектроскопии установлено, что положения максимумов поглощения валентных колебаний в каркасе W–O–W надежно согласуются с ранее определенными для солей с анионом паравольфрамата Б и различными катионами, строение которых определено методом рентгеноструктурного анализа. Установлено, что образование индивидуального паравольфрамата Б цинка не происходит в растворе при $Z = 1,17$, при этом в результате высаливания ацетоном осаждается твердая фаза, содержащая до 10 % сульфат-аниона.

Ключевые слова: анион паравольфрамата Б, изополивольфрамат, цинк (II), ИК-спектроскопия.

Введение

Известно, что синтез изополисоединений с анионом паравольфрамата Б, $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$, возможен только из водных растворов [1–5]. При этом чаще всего полученные солей проводят из подкисленных до $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1,17$ или 1,29 водных растворов Na_2WO_4 при комнатной температуре [1–3] либо путем обменной реакции взаимодействия раствора паравольфрамата Б натрия $\text{Na}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ с растворами солей многозарядных катионов M^{x+} ($x \leq 4$) [4–5].

Данная работа продолжает исследования по разработке условий синтеза солей 3d-металлов с анионом паравольфрамата Б из растворов $\text{M}^{2+}\text{--WO}_4^{2-}\text{--H}^+\text{--H}_2\text{O}$ [6–8] и посвящена установлению условий получения индивидуального паравольфрамата Б цинка $\text{Zn}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что выделение средней соли возможно из раствора $\text{ZnSO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при $Z = 1,29$ действием апротонного растворителя ацетона. Состав полученной соли охарактеризован методами ИК-спектроскопии и химического анализа.

Экспериментальная часть

Характеристика и стандартизация исходных веществ. При проведении исследований были использованы водные растворы $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ «ч.д.а.», HNO_3 «х.ч.»,

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ «ч.». Установление точных концентраций растворов исходных веществ проводили по стандартным методикам: Na_2WO_4 – гравиметрически, гравиметрическая форма WO_3 ($\delta = 0,5\%$) [9]; HNO_3 – титрованием точной навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (индикатор метиловый красный) ($\delta = 0,5\%$) [10]; ZnSO_4 – прямым комплексонометрическим титрованием ($\delta = 0,8\%$) (аммиачный буферный раствор pH 10; индикатор эриохром черный Т) [11].

Методика синтеза. Для синтеза солей полуторакратный мольный избыток (в пересчете на изополивольфрамат-анион) раствора ZnSO_4 приливали при интенсивном перемешивании к растворам Na_2WO_4 ($C = 0,10$ моль/л), подкисленным до $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1,17$ и 1,29. Именно эти значения Z отвечают образованию паравольфрамата Б- $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ ($Z = 1,17$) и гидрогептавольфрамат-аниона $[\text{H}[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{5-}]$ ($Z = 1,29$), в соответствии с общей схемой [2, 12]:



Для снижения растворимости солей к растворам прибавляли ацетон («ч.д.а.»). Образующиеся осадки отделяли от маточных растворов фильтрованием через фильтр «синяя лента» на воронке Бюхнера, промывали холодной смесью дистиллированная вода:ацетон (1:1), высушивали на воздухе до

* E-mail: radio@donnu.edu.ua

постоянной массы и проводили элементный анализ на содержание основных компонентов.

Методика химического анализа. Вначале точные навески (по ~0,2000 г) воздушно-сухих образцов кипятили в смеси концентрированных HCl и HNO₃ (15 и 5 мл соответственно) для перевода вольфрама в нерастворимый гидратированный триоксид WO₃·(1–2)H₂O и частичного отделения его от катионов Zn²⁺. Для полного отделения Zn²⁺ к мокрому осадку после упаривания добавляли 10 мл HNO₃ (w = 63 %) и выпаривали на водяной бане практически досуха. Затем приливали 70 мл дистиллированной воды и упаривали на водяной бане до 40 мл. После этого осадок WO₃·xH₂O отфильтровывали через фильтр «синяя лента», промывали 3 %-м раствором HNO₃, высушивали и прокаливали при 800 °С до гравиметрической формы WO₃ (δ = 0,5 %) [9]. В фильтрате, который оставался после отделения WO₃·(1–2)H₂O, определяли содержание Zn²⁺ прямым комплексонометрическим титрованием [11]. Сначала фильтрат упаривали практически досуха, прибавляли 20 мл дистиллированной воды, создавали pH 10 прибавлением аммиачного буферного раствора. Затем выполняли титрование раствором трилона Б. Точку эквивалентности фиксировали визуально по появлению синей окраски эриохрома черного Т после его вытеснения из комплекса с ионами цинка(II), имеющего красную окраску. Содержание воды в солях определяли прокаливанием точных навесок воздушно-сухих образцов при 500 °С (δ = 0,5 %).

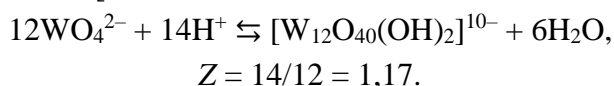
Параллельно методом атомно-абсорбционной спектроскопии устанавливали содержание Na⁺ (δ = 1,0 %) в фильтрате (ААС «Сатурн-3»; пламя ацетилен–воздух; аналитическая линия 589,6 нм; источник резонансного излучения – высокочастотная безэлектродная лампа ВСБ–2; I = 70 мА).

ИК-спектроскопический анализ. Для идентификации анионов в составе синтезированных солей использован ИК-спектроскопический анализ. ИК-спектры записывали на ИК-спектрометре FTIR Spectrum ВХП

(Perkin-Elmer) в области волновых чисел 400–4000 см⁻¹. Для этого навеску соли 0,0030 г перетирали с 0,6000 г монокристаллического KBr и спрессовывали в тонкие диски.

Результаты и их обсуждение

Как известно, Z = 1,17 соответствует образованию в растворе аниона паравольфрамата Б [2, 6–8, 12]:



В отличие от описанного в [6–8] взаимодействия ионов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с подкисленным до Z = 1,17 раствором Na₂WO₄ (C = 0,1 моль/л), прибавление ионов Zn(II) к аналогичному раствору не приводило к мгновенному образованию осадка. Для получения осадка раствор оставляли открытым при комнатной температуре для медленного испарения воды и после двух месяцев наблюдали образование бесцветных кристаллов, которые оказывались гигроскопичными, что делало невозможным проведение их идентификации методом химического анализа. Для выделения осадка полиоксовольфраматов цинка(II) к подкисленному до Z = 1,17 раствору Na₂WO₄ после добавления Zn(II) прибавляли ацетон до 50 об.%. Это приводило к уменьшению полярности среды образующегося смешанного растворителя и выпадению осадка белого цвета, который отфильтровывали, промывали смесью вода:ацетон (1:1) и высушивали на воздухе до постоянной массы. Химический анализ полученной твердой фазы не позволил однозначно установить брутто-формулу полиоксовольфрамата цинка, поскольку помимо последнего в составе осадка присутствовал сульфат-анион (~10 %). ИК-спектроскопический анализ (рис. 1) также не дает возможности однозначно установить структурный тип аниона в составе синтезированной соли и показывает, что помимо колебаний полиоксовольфрамат-аниона (443, 710, 799, 866, 934 см⁻¹) фиксируются интенсивные колебания в сульфат-анионе (максимумы поглощения при 618, 640, 1117, 1153 см⁻¹), отнесение которых сделано согласно [13–14].

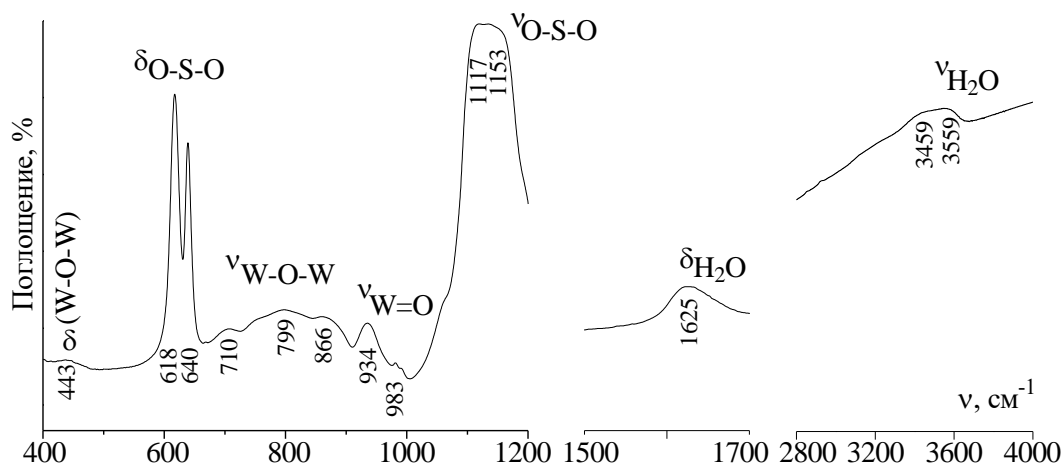
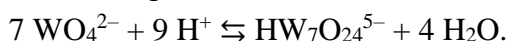
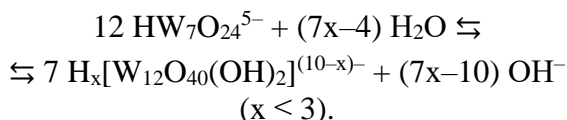


Рис. 1. ИК-спектр осадка, выделенного из раствора $ZnSO_4-Na_2WO_4-HNO_3$ при $Z = 1,17$

Как показано в [2, 7, 12], в подкисленных до $Z = 1,29$ водных растворах Na_2WO_4 происходит образование гидрогептавольфрамат-аниона по реакции:



В [2] было отмечено, что со временем в таком растворе происходит гидролитическое превращение $HW_7O_{24}^{5-}$ в протонированные формы аниона паравольфрамата Б:



Эти данные были взяты за основу при установлении возможности выделения индивидуальной соли цинка с анионом паравольфрамата Б.

Как и при $Z = 1,17$, прибавление ионов $Zn(II)$ к подкисленному до $Z = 1,29$ водному раствору вольфрамата натрия ($C = 0,1$ моль/л) не приводило ко мгновенному образованию осадка. Для получения осадка раствор оставляли открытым при комнатной температуре для медленного испарения воды. Спустя два месяца наблюдали образование бесцветных кристаллов, которые оказывались хорошо растворимыми в воде и

растворялись при любой попытке их промыть, что делало невозможным проведение их идентификации. Для выделения твердой фазы полиоксвольфраматов цинка к подкисленному до $Z = 1,29$ раствору Na_2WO_4 после добавления $Zn(II)$ приливали ацетон до 50 об.%. Это приводило к образованию белого пластинчатого осадка, который отфильтровывали, промывали смесью вода:ацетон (1:1) и высушивали на воздухе до постоянной массы. Химический и ИК-спектроскопический анализ выделенной фазы (табл. 1, рис. 2) указывает на получение среднего паравольфрамата Б цинка, $Zn_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 35H_2O$.

ИК-спектр выделенной соли (рис. 2а) по положению максимумов поглощения валентных колебаний в каркасе $W-O-W$ надежно согласуется с ранее определенными для солей с анионом паравольфрамата Б и различными катионами, строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2б) [6–8]. Колебания $940-950 \text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям концевых связей $W=O$, $600-900 \text{ см}^{-1}$ – валентным и $430-440 \text{ см}^{-1}$ – деформационным колебаниям связей в мостиковых группах $W-O-W$ в структуре $[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$.

Таблица 1. Результаты химического анализа соли, выделенной при $Z = 1,29$

Результаты химического анализа	w, %		
	ZnO	WO ₃	H ₂ O
Соль, выделенная из раствора $ZnSO_4-Na_2WO_4-HNO_3(Z = 1,29)-H_2O$ после добавления ацетона, найдено, мас. %	10,44	72,12	16,79
Вычислено для $Zn_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 35H_2O$, мас. %	10,60	72,50	16,90

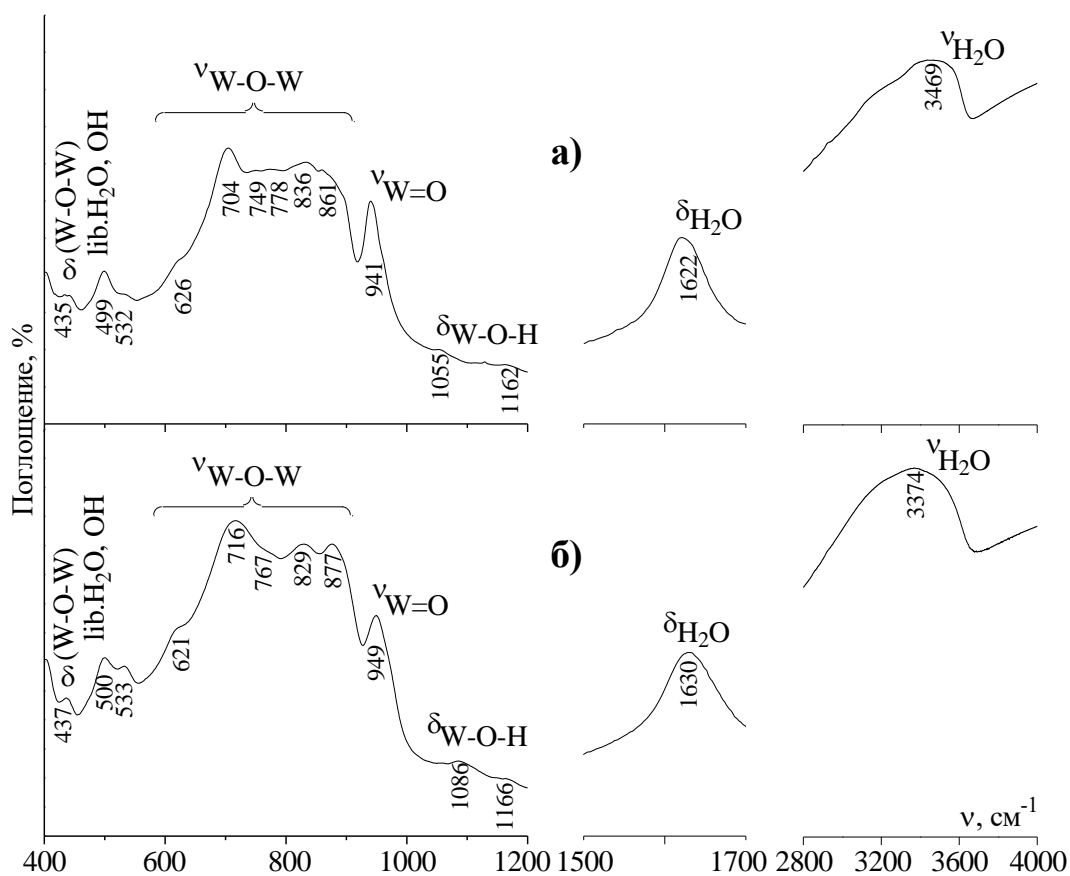


Рис. 2. ИК-спектры: а) $Zn_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 35H_2O$; б) $Ni_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 37H_2O$ [7] (выделен при $Z = 1,29$ из раствора $Ni(NO_3)_2-Na_2WO_4-HNO_3-H_2O$)

Следует добавить, что выделение индивидуального паравольфрамата Б цинка(II) $Zn_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 35H_2O$, как и в случае паравольфрамата Б никеля(II) $Ni_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 37H_2O$ [7], достигается при $Z = 1,29$. Отличие в содержании молекул воды может быть обусловлено тем, что в случае выделения паравольфрамата Б цинка для высаливания был использован ацетон, что могло привести к удалению некоординированных молекул H_2O , находящихся в пустотах кристаллической структуры.

Заключение

Таким образом, установлена возможность выделения индивидуального паравольфрамата Б цинка(II) $Zn_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 35H_2O$ из раствора $ZnSO_4-Na_2WO_4-HNO_3-H_2O$ при $Z = 1,29$. Выделенная соль охарактеризована методами химического анализа и ИК-спек-

троскопии. Показано, что выделение паравольфрамата Б цинка(II) достигается после добавления ацетона до 50 об. %.

Благодарности

Работа выполнена в соответствии с программой фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины (проект № 0116U002521).

Список литературы

1. Лунк, Х. И.; Чуваев, В. Ф.; Колли, И. Д.; и др. Исследование строения паравольфраматов лития, натрия и калия методом п.м.р. *Докл. АН СССР*. **1968**, *181* (2), 357–360.
2. Rozantsev, G. M.; Radio, S. V.; Gumerova, N. I. Strontium Isopoly Tungstates: Synthesis and Properties. *Polish J. Chem.* **2008**, *82* (11), 2067–2080.
3. Rozantsev, G. M.; Radio, S. V.; Gumerova, N. I.; et al. Synthesis and Crystal Structure of Hydrogen Strontium Paratungstate $Sr_{4.5}H[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2010**, *55* (5), 683–691 DOI: 10.1134/S0036023610050062.

4. Белоусова, Е. Е.; Розанцев, Г. М.; Криво-бок, В. И. (Донецкий гос. ун-тет, Украина). Способ получения паравольфраматов элементов III группы. Патент РФ № 2088531, 27.08.1997.

5. Радио, С. В. Синтез солей лантаноидов с анионом паравольфрамата B, $\text{Ln}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Ce, Dy, Ho). *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія*. **2014**, 22 (1), 81–88.

6. Radio, S. V.; Kryuchkov, M. A.; Zavalova, E. G.; et al. Equilibrium in the acidified aqueous solutions of tungstate-anion: synthesis of Co(II) isopoly tungstates. Crystal structure of Co(II) paratungstate B $\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$. *J. Coord. Chem.* **2010**, 63 (10), 1678–1689 DOI:10.1080/00958972.2010.489947.

7. Radio, S. V.; Rozantsev, G. M.; Baumer, V. N.; et al. Crystal Structure of Nickel Paratungstate B $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$. *J. Struct. Chem.* **2011**, 52 (1), 111–117 DOI: 10.1134/S002247661101015X.

8. Radio, S. V.; Melnik, N. A.; Ivantsova, E. S.; et al. Crystal Structure of Double Sodium-Copper(II) Paratungstate B: $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. *J. Struct. Chem.* **2014**, 55 (5), 879–886 DOI: 10.1134/S0022476614050126.

9. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. 975 с.

10. Коростелев, П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 400 с.

11. Шварценбах, Г.; Флашка, Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.

12. Cruywagen, J. J.; Merve, F. I. Van der. Tungsten (VI) equilibria: A Potentiometric and calorimetric investigation. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, no. 7, 1701–1705 DOI: 10.1039/DT9870001701.

13. Burgina, E. B.; Ponomareva, V. G.; Baltahinov, V. P.; et al. Spectroscopic investigation of structure and mechanism of proton conductivity CsHSO_4 and composites $\text{CsHSO}_4/\text{SiO}_2$. *J. Struct. Chem.* **2005**, 46 (4), 608–618 DOI:10.1007/s10947-006-0178-y.

14. Vorob'yova, S. N.; Baidina, I. A.; Alekseev, A. V.; et al. X-ray study of rhodium(III) sulfates. *J. Struct. Chem.* **2009**, 50 (6), 1134–1142 DOI:10.1007/s10947-009-0166-0.

Рукопис надійшов до редакції 03.06.2017

УДК 546(786+47) : 546.05

Синтез цинку паравольфрамату Б

Г. М. Розанцев, К. В. Єрошина, О. Ю. Марійчак, С. В. Радіо

З підкисленого до $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1,29$ розчину системи $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--HNO}_3\text{--ZnSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ дією ацетону (відношення вода:ацетон = 1:1) виділено білий кристалічний осад цинку паравольфрамату Б $\text{Zn}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що положення максимумів поглинання валентних коливань у каркасі W–O–W надійно узгоджуються із раніше визначеними для солей із аніоном паравольфрамату Б і різними катіонами, будову яких встановлено методом рентгеноструктурного аналізу. Встановлено, що утворення індивідуального цинку паравольфрамату Б не відбувається в розчині за $Z = 1,17$, при цьому в результаті висолоювання ацетоном осаджується тверда фаза, що містить до 10 % сульфат-аніону.

Ключові слова: аніон паравольфрамату Б, ізополівольфрамат, Цинк (II), ІЧ-спектроскопія.

Synthesis of Zinc Paratungstate B

G. M. Rozantsev, K. V. Yeroshyna, O. Yu. Mariichak, S. V. Radio

Vasyl' Stus Donetsk National University, Faculty of Chemistry, Vinnytsia, Ukraine

The procedure for crystalline zinc paratungstate B $\text{Zn}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}$ synthesis from the acidified up to $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1.29$ solution of the $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--HNO}_3\text{--ZnSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system under acetone adding (ν/ν ratio $\text{H}_2\text{O}:\text{acetone} = 1:1$) was elaborated. By the FTIR spectroscopy method it was established that the positions of absorption maxima of stretching vibrations in the W–O–W framework are in good agreement with the previous determined for paratungstate B salts with other cations, the structure of which were determined by X-ray single crystal analysis. It has been established that the formation of an individual zinc paratungstate B does not occur in solution at acidity $Z = 1.17$, while a solid phase containing up to 10 % of the sulfate anion precipitates as a result of salting out with acetone.

Keywords: paratungstate B anion, isopoly tungstate, Zinc (II), FTIR spectroscopy.

References

- Lunk, H. I.; Chuvaev, V. F.; Kolly, I. D.; et al. Issledovaniye stroeniya paravol'framatov litiya, natriya i kaliya metodom p.m.r. [Investigation of the structure of lithium, sodium and potassium paratungstates by the ^1H NMR method]. *Dokl. AN SSSR*. **1968**, 181 (2), 357–360. (in Russian)
- Rozantsev, G. M.; Radio, S. V.; Gumerova, N. I. Strontium Isopoly Tungstates: Synthesis and Properties. *Polish J. Chem.* **2008**, 82 (11), 2067–2080.
- Rozantsev, G. M.; Radio, S. V.; Gumerova, N. I.; et al. Synthesis and Crystal Structure of Hydrogen Strontium Paratungstate $\text{Sr}_{4.5}\text{H}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2010**, 55 (5), 683–691 DOI: 10.1134/S0036023610050062.

4. Belousova, E. E.; Rozantsev, G.M.; Krivobok, V.I. (Donetsk State University, Ukraine). Sposob polucheniya paravol'framatov elementov III gruppy [Procedure for the paratungstates of III group elements obtaining]. Patent of Russian Federation no. 2088531, August 27, 1997. (in Russian)
5. Radio, S. V. Synthesis of Lanthanide Salts With Paratungstate B Anion, $\text{Ln}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Ce, Dy, Ho). *The Bulletin of DonNTU. The Chemical Series / Naukovi Praci DonNTU. Seriya: Khimiya i khimichna tehnologiya*. **2014**, 22 (1), 81–88. (In Russian)
6. Radio, S. V.; Kryuchkov, M. A.; Zavalova, E. G.; et al. Equilibrium in the acidified aqueous solutions of tungstate-anion: synthesis of Co(II) isopoly tungstates. Crystal structure of Co(II) paratungstate B $\text{Co}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$. *J. Coord. Chem.* **2010**, 63 (10), 1678–1689 DOI:10.1080/00958972.2010.489947.
7. Radio, S. V.; Rozantsev, G. M.; Baumer, V. N.; et al. Crystal Structure of Nickel Paratungstate B $\text{Ni}_5[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 37\text{H}_2\text{O}$. *J. Struct. Chem.* **2011**, 52 (1), 111–117 DOI: 10.1134/S002247661101015X.
8. Radio, S. V.; Melnik, N. A.; Ivantsova, E. S.; et al. Crystal Structure of Double Sodium-Copper(II) Paratungstate B: $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CuOH})_2[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. *J. Struct. Chem.* **2014**, 55 (5), 879–886 DOI: 10.1134/S0022476614050126.
9. Charlot, G. *Metody analiticheskoy khimii. Kolichestvennyi analiz neorganicheskikh soedinenii* [Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds]; Moscow: Khimiya, 1965. (in Russian)
10. Korostelev, P. P. *Prigotovlenie rastvorov dlia khimicheskikh i analiticheskikh rabot* [Preparation of solutions for chemical and analytical studies]; Moscow: Nauka, 1964. (in Russian)
11. Schwarzenbach, G.; Flaschka, H. *Kompleksonometricheskoe titrovaniye* [Complexometric Titrations]; Moscow: Khimiya, 1970. (in Russian)
12. Cruywagen, J. J.; Merve, F. I. Van der. Tungsten (VI) equilibria: A Potentiometric and calorimetric investigation. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, no. 7, 1701–1705 DOI: 10.1039/DT9870001701.
13. Burgina, E. B.; Ponomareva, V. G.; Baltahinov, V. P.; et al. Spectroscopic investigation of structure and mechanism of proton conductivity CsHSO_4 and composites $\text{CsHSO}_4/\text{SiO}_2$. *J. Struct. Chem.* **2005**, 46 (4), 608–618 DOI:10.1007/s10947-006-0178-y.
14. Vorob'yova, S. N.; Baidina, I. A.; Alekseev, A. V.; et al. X-ray study of rhodium(III) sulfates. *J. Struct. Chem.* **2009**, 50 (6), 1134–1142 DOI:10.1007/s10947-009-0166-0.