

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ © 2010 С. П. Храненко¹, Е. А. Шушарина^{1,2}, А. И. Смоленцев¹,
П. Е. Плюснин^{1,2}, С. А. Громилов^{1,2*}¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 5 мая 2009 г.

При T 150 К изучена кристаллическая структура $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$: $a = 11,2374(4)$, $b = 8,4857(3)$, $c = 10,5326(3)$ Å, $V = 1004,36(6)$ Å³, пр. гр. *Pnma*, $Z = 4$, $d_x = 3,117$ г/см³. В структуре комплексные ионы связаны между собой водородными связями N—H...O, кратчайшие из которых 2,85—2,94 Å. Показано, что упаковку ионов можно рассматривать как искаженную ромбоэдрическую с параметрами $a_T \approx 5,26$ Å, $\alpha_T \approx 106^\circ$. Изучены термические свойства соли в атмосфере водорода. Продукт термического разложения при 750 °С представляет собой смесь трех твердых растворов $\text{Rh}_x\text{W}_{1-x}$ — на основе структур ГЦК, ОЦК и ГПУ. Все полученные фазы являются нанокристаллическими, размеры областей когерентного рассеяния 10—12 нм.

Ключевые слова: вольфрам, родий, комплексная соль, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ, термический анализ.

Комплексный катион $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ достаточно широко используется при синтезе комплексных и двойных комплексных солей, можно указать: $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$ ($M = \text{Re}, \text{Os}, \text{Pt}, \text{Ir}$) [1—3], $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]$ ($M = \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}$) [1, 4], $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MBr}_6]$ ($M = \text{Pt}, \text{Re}$) [4, 5], $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MHal}_4]$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) [6, 7], $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [8] и $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$ [9]. Путем термолиза таких солей удобно получать металлические фазы в нанокристаллическом состоянии [10]. Все указанные соли содержат атомы металлов, которые при сплавлении могут образовывать твердые растворы только на основе структур с плотнейшей упаковкой атомов — гранецентрированной кубической (ГЦК) или гексагональной плотноупакованной (ГПУ). Представляется интересным расширить круг твердых растворов за счет введения металла с объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой. В настоящей работе в качестве такого металла взят вольфрам. На фазовой диаграмме Rh—W [11] имеется три области твердых растворов — на основе структур ГЦК, ОЦК и ГПУ.

Подходящих предшественников для получения твердых растворов $\text{Rh}_x\text{W}_{1-x}$ мы не обнаружили, поэтому была поставлена цель синтезировать комплексную соль $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$.

Для синтеза $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ использовали $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ) и $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, синтезированный нами по известной методике [12]. $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ получали медленным концентрированием на воздухе при комнатной температуре смеси водных растворов исходных реагентов, взятых в мольном соотношении 1:1. В результате в маточнике образовались кристаллы бледно-желтого цвета. Выход продукта ~95 %.

Рентгенодифрактометрическое исследование синтезированного продукта проведено на ДРОН-УМ1 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Все линии полученной дифрактограммы полностью

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

Т а б л и ц а 1

Координаты ($\times 10^4$) и эквивалентные тепловые параметры ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) атомов в кристаллической структуре $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$	Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
W	0818(1)	2500	1176(1)	9(1)	Cl	5358(1)	7500	0104(1)	17(1)
O(1)	1314(2)	0787(2)	1994(2)	17(1)	N(1)	2910(2)	5806(3)	-0359(2)	15(1)
O(2)	1394(3)	2500	-0382(3)	23(1)	N(2)	1698(3)	7500	1624(4)	20(1)
O(3)	-0752(3)	2500	1093(3)	24(1)	N(3)	3835(2)	5746(3)	2219(2)	15(1)
Rh	3409(1)	7500	0932(1)	8(1)					

проиндцированы по данным исследования монокристалла, что свидетельствует об однофазности продукта.

Исследование монокристалла соли $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$, отобранного из общей массы кристаллов, проведено на автоматическом дифрактометре BRUKER X8 APEX (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, область углов θ от 2,65 до 30,02°, 8660 экспериментальных и 1555 независимых отражений). Размер монокристалла 0,22×0,14×0,10 мм. Кристаллографические характеристики: $a = 11,2374(4)$, $b = 8,4857(3)$, $c = 10,5326(3)$ \AA, $V = 1004,36(6)$ \AA³, пр. гр. $Pnma$, $Z = 4$, $d_x = 3,117$ г/см³. Структура решена методом тяжелого атома и уточнена в анизотропном (изотропном для атомов Н) приближении. Атомы Н локализованы экспериментально. При окончательном полноматричном уточнении 67 структурных параметров значения факторов расходимости составили: $R_1 = 0,0179$, $wR_2 = 0,0400$, для 1506 отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ $R_1 = 0,0170$, $wR_2 = 0,0398$, S -фактор по F^2 — 1,210. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [13]. Координаты базисных атомов и их эквивалентные тепловые факторы приведены в табл. 1, межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2.

Строение структурных единиц $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний показано на рис. 1. Атом Rh находится в частном положении и координирует пять атомов N и один Cl, расположенные по вершинам октаэдра. Среднее значение расстояний Rh—N 2,06 \AA. В анионах расстояния W—O лежат в интервале 1,765(3)—1,779(2) \AA, а валентные углы O—W—O отклоняются от тетраэдрических (109,5°) не более чем на 0,8°. В структуре комплексные ионы связаны между собой водородными связями N—H...O, кратчайшие из которых — 2,849(2), 2,921(3), 2,923(4), 2,944(4) \AA.

Мотив построения кристаллической структуры был определен по методике выделения трансляционных подрешеток [14], согласно которой детерминант матрицы, составленной из индексов наиболее интенсивных отражений, должен быть равным числу тяжелых фрагментов ($N_{\text{ТФ}}$) в ячейке. Формульная единица изученной фазы содержит два таких фрагмента (анион и катион), а с учетом $Z = 4$ на элементарную ячейку приходится $N_{\text{ТФ}} = 8$. Анализ был проведен

Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния d , \AA и валентные углы ω , град. для $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$

Связь	d	Связь	d	Валентный угол	ω	Валентный угол	ω
W—O(1)	1,779(2)	Rh—N(1)	2,056(2)	N(1)—Rh—N(2)	88,84(11)	N(1)—Rh—Cl	90,50(7)
W—O(2)	1,765(3)	Rh—N(2)	2,056(3)	N(2)—Rh—N(3)	89,10(11)	N(3)—Rh—Cl	91,54(7)
W—O(3)	1,767(3)	Rh—N(3)	2,069(2)	N(1)—Rh—N(3)	89,63(10)	N(2)—Rh—Cl	179,08(12)
		Rh—Cl	2,358(1)	N(1)—Rh—N(1)*	88,68(14)		
				N(3)—Rh—N(3)*	91,99(14)		

* Атом размножен элементом симметрии: $x, -y+3/2, z$.

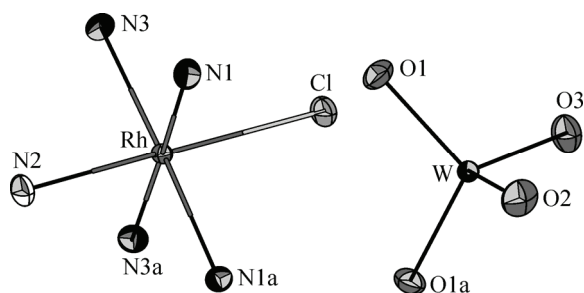


Рис. 1 (слева). Нумерация атомов и эллипсоиды тепловых колебаний. Атомы водорода не показаны

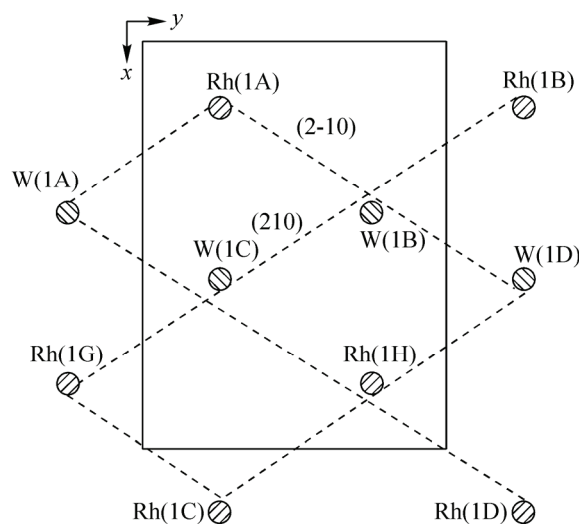


Рис. 2 (справа). Псевдогексагональный мотив взаимного расположения атомов металлов в структуре $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$.

Реальное расположение атомов металлов в плоскости $(0\ 0\ 2)$, пунктиром показано ее пересечение плоскостями $(2\ -1\ 0)$ и $(2\ 1\ 0)$. Легкие атомы не показаны

по теоретической дифрактограмме, рассчитанной только для тяжелых атомов (Rh и W). Наиболее симметричная подрешетка была выделена при использовании следующей тройки отражений от кристаллографических плоскостей: $(1\ 0\ 2)$, $(2\ -1\ 0)$ и $(2\ 1\ 0)$. Векторы трансляционной подрешетки: $\mathbf{a}_T = c/2$, $\mathbf{b}_T = \mathbf{a}/4 - \mathbf{b}/2 - c/8$, $\mathbf{c}_T = \mathbf{a}/4 + \mathbf{b}/2 - c/8$. Значения параметров подъячейки: $a_T = 5,27$, $b_T = 5,26$, $c_T = 5,26$ Å, $\alpha_T = 107,6$, $\beta_T = 104,5$, $\gamma_T = 104,5^\circ$ показывают, что ее условно можно считать псевдоромбоэдрической ($a_T \approx b_T \approx c_T \approx 5,26$ Å, $\alpha_T \approx \beta_T \approx \gamma_T \approx 106^\circ$). Близость угловых параметров подъячейки к $109,5^\circ$ позволяет рассматривать структуру как искаженную ОЦК. При использовании семейств плоскостей $(0\ 0\ 2)$, $(2\ -1\ 0)$ и $(2\ 1\ 0)$ можно перейти к рассмотрению структуры как псевдогексагональной: $\mathbf{a}_T = c/2$, $\mathbf{b}_T = \mathbf{a}/4 - \mathbf{b}/2$, $\mathbf{c}_T = \mathbf{a}/4 + \mathbf{b}/2$; $a_T = 5,27$, $b_T = 5,09$, $c_T = 5,09$ Å, $\alpha_T = 113,0$, $\beta_T = 90$, $\gamma_T = 90^\circ$. Атомы металлов должны следовать узлам таких подрешеток, т.е. не обязательно точно располагаться в них, но быть где-то в окрестности. На рис. 2 показано реальное расположение атомов металлов в плоскости $(0\ 0\ 2)$, их среднее отклонение от этой плоскости составляет $1,0$ Å.

Показано, что термические превращения $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ в атмосфере водорода начинаются с 200 °С. При 500 °С потеря массы составила $66,7\%$, на дифрактограмме этого продукта, полученной при комнатной температуре, присутствуют только широкие пики, относящиеся к ГЦК фазе на основе Rh. Значение параметра $a = 3,832(3)$ Å заметно увеличено в сравнении с $a_{\text{Rh}} = 3,8031$ Å [15], что свидетельствует об образовании твердого раствора. Оценки показывают, что размеры областей когерентного рассеяния ~ 6 нм. По данным РФА после нагревания образца до 750 °С (с последующим охлаждением до комнатной температуры) он представляет собой смесь трех твердых растворов (I, II, III). Полнопрофильное уточнение дифрактограммы проведено по программе PowderCell [16] до $R_p = 3,72$, $R_{wp} = 4,91$, $R_{exp} = 3,19\%$. Кристаллическая структура твердого раствора I построена на основе ГЦК структуры Rh: $a = 3,829(3)$ Å, $Z = 4$, $V/Z = 14,03$ Å³; II на основе ОЦК структуры W: $a = 3,160(3)$ Å, $Z = 2$, $V/Z = 15,77$ Å³; III — на основе ГПУ структуры: $a = 2,728(2)$, $c = 4,390(4)$ Å, $Z = 2$, $V/Z = 14,25$ Å³. По уширению линий были оценены размеры областей когерентного рассеяния; во всех случаях значения лежат в интервале $10\text{--}12$ нм, микронапряжения на уровне $0,002\text{--}0,008$.

Таким образом, в настоящей работе изучена кристаллическая структура $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ и показано, что данная фаза может быть использована для получения твердых растворов $\text{Rh}_x\text{W}_{1-x}$.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 08-03-00603 и Междисциплинарного проекта Президиума СО РАН № 112.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юсенко К.В., Громилов С.А., Корольков И.В. и др. // Журн. неорганической химии. – 2004. – **49**, № 4. – С. 568 – 573.
2. Юсенко К.В., Громилов С.А., Коренев С.В. и др. // Журн. структурной химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 749 – 751.
3. Юсенко К.В., Громилов С.А., Байдина И.А. и др. // Там же. – 2003. – **44**, № 1. – С. 74 – 82.
4. Юсенко К.В. Двойные комплексные соли гексахлоро(бромо)металлатов (IV) (Ir, Pt, Os, Re) хлоропентаамминов родия(III) и иридия(III): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2005.
5. Юсенко К.В., Громилов С.А., Байдина И.А. и др. // Журн. структурной химии. – 2005. – **46**, № 1. – С. 111 – 117.
6. Венедиктов А.Б., Коренев С.В., Шубин Ю.В. и др. // Журн. неорганической химии. – 2003. – **48**, № 3. – С. 448 – 454.
7. Шубин Ю.В., Задесенец А.В., Венедиктов А.Б. и др. // Там же. – 2006. – **51**, № 2. – С. 245 – 252.
8. Шубин Ю.В., Коренев С.В., Юсенко К.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2002. – № 1. – С. 39 – 43.
9. Корольков И.В., Задесенец А.В., Громилов С.А. и др. // Журн. структурной химии. – 2006. – **47**, № 3. – С. 503 – 511.
10. Коренев С.В., Венедиктов А.Б., Шубин Ю.В. и др. // Там же. – 2003. – **44**, № 1. – С. 58 – 73.
11. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3 / Под. общ. ред. Н.П. Лякишева – М.: Машиностроение, 2001.
12. Синтез комплексных соединений / под ред. И.И. Черняева. – М.: Наука, 1964.
13. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
14. Борисов С.В. // Журн. структурной химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.
15. PDF-2. Powder Diffraction Files Database, Release 2003, International Center for Diffraction Data. Newtown Square, Pennsylvania, USA, 2003.
16. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – **29**. – P. 301 – 302.