

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.719+546.94+539.26+548.737

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$ © 2007 К. В. Юсенко*, И. В. Корольков, С. А. Громилов,
С. В. Коренев

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 19 мая 2006 г.

Методом рентгеноструктурного анализа поликристаллов уточнена кристаллическая структура соли состава $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$: $a = 11,645(3)$, $b = 8,3788(2)$, $c = 15,277(4)$ Å, $\beta = 91,029(6)^\circ$, $V = 1490(1)$ Å³, $d_x = 3,163$ г/см³, пространственная группа $P2_1/m$, $Z = 4$. Продукт термолитза соли в атмосфере водорода представляет собой твердый раствор замещения $\text{Os}_{0,5}\text{Re}_{0,5}$: $a = 2,753(2)$, $c = 4,366(3)$ Å, пространственная группа $P6_3/mmc$, размер ОКР ~ 230 Å.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, твердые растворы замещения, рений, осмий.

В [1] нами был изучен ряд изоструктурных двойных комплексных солей (ДКС) с общей формулой $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}'\text{Cl}_6]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{M}' = \text{Re}, \text{Os}, \text{Pt}, \text{Ir}$). В результате термолитза указанных соединений в атмосфере гелия или водорода образуются одно- или двухфазные металлические порошки. В работе [2] изучено несколько сплавов осмия с рением, полученных методом дуговой плавки смеси порошков чистых осмия и рения в атмосфере аргона. Параметры элементарных ГПУ-ячеек твердых растворов приведены в табл. 1. Фазовая диаграмма системы Os—Re [2] характеризуется неограниченной смешиваемостью металлов как в жидком, так и в твердом состоянии. Однако твердый раствор состава $\text{Os}_{0,5}\text{Re}_{0,5}$ авторы [2] не получили. Целью данной работы было получение такой фазы путем термолитза соли $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$.

Экспериментальная часть. Первоначально планировалось получение ряда ДКС состава $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Re}$). Однако при синтезе мы столкнулись со следующим затруднением. При смешивании водных растворов $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ вместо продукта коричнево-черного цвета, характерного для соединений Ir(IV), мгновенно образовывался осадок

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные для фаз в системе Os—Re

| Состав, ссылка | a , Å | c , Å | V/Z , Å ³ | d_x , г/см ³ | Обозначение точки на рис. 2 |
|---|-----------|-----------|------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Os, [3, № 6-662] | 2,7341 | 4,3197 | 13,98 | 22,587 | Os |
| $\text{Re}_{0,2}\text{Os}_{0,8}$ [2] | 2,7403 | 4,3296 | 14,078 | 22,339 | Г1 |
| $\text{Re}_{0,4}\text{Os}_{0,6}$ [2] | 2,7448 | 4,3490 | 14,188 | 22,073 | Г2 |
| $\text{Re}_{0,5}\text{Os}_{0,5}$, до отжига [Наст. работа] | 2,753(2) | 4,366(3) | 14,328 | 21,810 | Г3 |
| $\text{Re}_{0,5}\text{Os}_{0,5}$, после отжига [Наст. работа] | 2,751(2) | 4,366(3) | 14,308 | 21,842 | Г4 |
| $\text{Re}_{0,6}\text{Os}_{0,4}$, [2] | 2,7538 | 4,3890 | 14,412 | 22,251 | Г5 |
| $\text{Re}_{0,8}\text{Os}_{0,2}$ [2] | 2,7543 | 4,4120 | 14,493 | 22,239 | Г6 |
| Re [3, № 5-702] | 2,7609(4) | 4,4576(4) | 14,705 | 21,026 | Re |

* E-mail: yusenko@che.nsk.su

кремового цвета, а раствор окрашивался в оливково-зеленый цвет, характерный для соединений Ir(III). Таким образом, можно было заключить, что между хлоропентаммином осмия(III) и солью иридия произошло взаимодействие, связанное с окислительно-восстановительным процессом. Действительно, Ir(IV) является довольно сильным окислителем. Согласно данным Латимера [4], потенциал пары Ir(III)/Ir(IV) равен $-1,017$ В. Анион $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ также склонен к восстановлению до $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Из указанных анионов только $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ не склонен к восстановлению, именно с ним и удалось получить ДКС. Детально окислительно-восстановительные превращения, протекающие при осаждении ДКС с катионом $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, мы не изучали.

Исходные соединения $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ и $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ получены нами по методикам [5, 6]. Синтез $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$ проводили следующим образом. К 10 мл 0,03 М раствора $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ добавляли 15 мл солянокислого раствора, содержащего 0,03 М $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$. Мгновенно образовывался мелкокристаллический осадок оранжевого цвета, который отфильтровывали, промывали водой, ацетоном, сушили на воздухе. Выход составил 85 %, однофазность подтверждена методом рентгенофазового анализа (РФА). Результаты элементного анализа, проведенного путем нагревания точной навески комплекса в токе водорода в лодочке из плавленого кварца (температуру в реакторе поднимали со скоростью 10—15 К/мин до значения 500 °С, выдерживали при этой температуре 5—10 мин, а затем охлаждали в токе гелия): для $\text{H}_{15}\text{Cl}_7\text{ReO}_5$ найдено, Re+Os / вычислено Re+Os, %: 55,2 / 53,04.

Рентгендифрактометрическое исследование комплекса проводили на дифрактометре STADI-P фирмы STOE (CuK_α -излучение, позиционный чувствительный детектор). Съемка проведена в области углов $2-120^\circ 2\theta$ с шагом $0,02^\circ$ и временем накопления 2040 с. Индексирование дифрактограммы комплекса проводили по аналогии с $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$, структура которого описана в [1]. Съемку продуктов термолитиза проводили на дифрактометре ДРОН-SEIFERT-RM4 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, комнатная температура).

Уточнение кристаллической структуры $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$ проводили методом полнопрофильного анализа. При уточнении по программе GSAS [7] варьировали профильные параметры, фон, координаты атомов и их тепловые колебания. Уточнение проводили до $R_p = 5,30$ и $R_{wp} = 8,11$ %. Значения параметров элементарной ячейки комплекса: $a = 11,645(3)$, $b = 8,3788(2)$, $c = 15,277(4)$ Å, $\beta = 91,029(6)^\circ$, $V = 1490(1)$ Å³, $d_x = 3,163$ г/см³, пространственная группа $P2_1/m$, $Z = 4$. В табл. 2 приведены значения координат и тепловых факторов атомов в кристаллической структуре. В ячейке содержится по два кристаллографически независимых аниона $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ и катиона $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Строение независимых анионов не отличается, среднее расстояние Re—Cl равно 2,335 Å (ср. расстояние Re—Cl в K_2ReCl_6 равно 2,354 Å [8]). Средние межатомные расстояния в кристаллографически независимых катионах заметно отличаются: Os—Cl 2,256 и 2,204, Os—N 2,046 и 2,056 Å. Расстояния Os—Cl и Os—N в структуре $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ [9]

Т а б л и ц а 2

Координаты и эквивалентные тепловые факторы атомов в структуре $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4][\text{ReCl}_6]$

| АТОМ | x/a | y/b | z/c | $U_{\text{ЭКВ}}$ | АТОМ | x/a | y/b | z/c | $U_{\text{ЭКВ}}$ |
|-------|------------|-------------|------------|------------------|--------|------------|------------|------------|------------------|
| Os(1) | 0,3399(8) | 0,25 | 0,8842(6) | 21(2) | Cl(8) | 0,6984(14) | 0,0492(11) | 0,8828(16) | 22(3) |
| Os(2) | 0,1579(7) | 0,25 | 0,3951(5) | 21(2) | Cl(9) | 0,8205(25) | 0,25 | 0,7217(11) | 22(3) |
| Re(1) | 0,6546(7) | 0,25 | 0,3623(5) | 32(2) | Cl(10) | 0,8517(27) | 0,25 | 0,0196(11) | 22(3) |
| Re(2) | 0,8409(8) | 0,25 | 0,8702(5) | 32(2) | Cl(11) | 0,9827(13) | 0,0516(11) | 0,8623(16) | 22(3) |
| Cl(1) | 0,3413(16) | 0,25 | 0,0313(8) | 22(3) | N(1) | 0,3378(31) | 0,25 | 0,7502(11) | 25(6) |
| Cl(2) | 0,1511(18) | 0,25 | 0,5388(8) | 22(3) | N(3) | 0,3379(21) | 0,0060(12) | 0,8833(11) | 25(6) |
| Cl(3) | 0,5052(21) | 0,25 | 0,2595(17) | 22(3) | N(5) | 0,2833(15) | 0,0760(12) | 0,3990(14) | 25(6) |
| Cl(4) | 0,8022(21) | 0,25 | 0,4727(17) | 22(3) | N(6) | 0,0353(16) | 0,0777(12) | 0,3841(14) | 25(6) |
| Cl(5) | 0,5255(21) | 0,25 | 0,4728(16) | 22(3) | N(7) | 0,1701(36) | 0,25 | 0,2598(14) | 25(6) |
| Cl(6) | 0,7960(22) | 0,25 | 0,2540(17) | 22(3) | N(2) | 0,5145(15) | 0,25 | 0,8855(14) | 25(6) |
| Cl(7) | 0,6573(14) | -0,0274(11) | 0,3598(12) | 22(3) | N(4) | 0,1632(15) | 0,25 | 0,8817(14) | 25(6) |

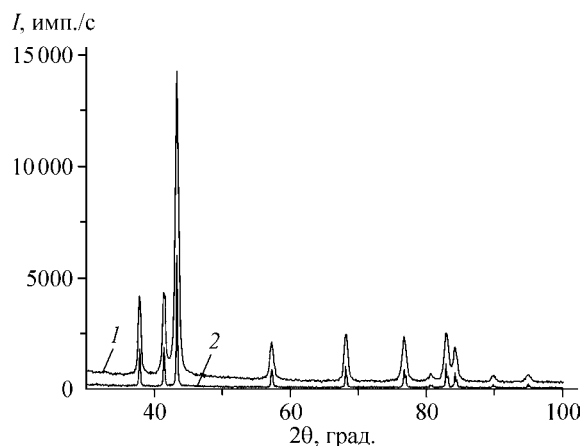


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов термоллиза $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$: 500 °С, атмосфера H_2 , (вверху) 1; отжиг 800 °С в течение суток (внизу) 2

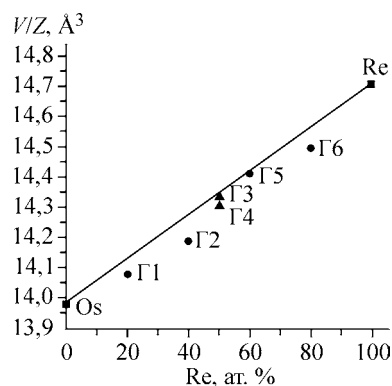


Рис. 2. Зависимость V/Z от состава твердого раствора $\text{Re}_x\text{Os}_{1-x}$. Состав фаз дан в табл. 1

(2,369 и 2,113 Å). Таким образом, при кристаллизации соли, содержащей одновременно объемные катионы и анионы, геометрия координационных частиц претерпевает заметные искажения, особенно это выражается в уменьшении расстояний между лигандами и центральными атомами.

Описание продуктов термоллиза. Кристаллохимические характеристики продуктов термоллиза соли $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$ приведены в табл. 1. В атмосфере водорода при температуре 500 °С образуется твердый раствор состава $\text{Os}_{0,5}\text{Re}_{0,5}$ с гексагональной структурой ($a = 2,753(2)$, $c = 4,366(3)$ Å, пр. гр. $P6_3/mmc$, размер ОКР ~ 230 Å, точка Г3). Для повышения точности определения параметров ячейки полученный продукт термоллиза дополнительно отжигали в вакууме. Для этого навеску металлического порошка помещали в ампулу из кварца, откачивали вакуумным насосом до давления 1 мм рт. ст. и запаивали. Ампулу с образцом помещали в трубчатую печь, медленно поднимали температуру до 800 °С и выдерживали при этой температуре сутки и закачивали, помещая в воду. Рентгенографическую съемку проводили сразу после вскрытия ампулы. После отжига структура продукта не изменилась, ПЭЯ в пределах погрешности остались прежними (точка Г4). Дифрактограммы металлических продуктов до и после отжига показаны на рис. 1. Хорошо видно, что дифракционные пики после отжига стали заметно уже, что свидетельствует об увеличении ОКР. Таким образом, при температуре, равной 1/6 от температуры плавления осмия нам удалось получить однородный твердый раствор $\text{Os}_{0,5}\text{Re}_{0,5}$.

При анализе систем, имеющих гексагональную структуру, удобно применять правило Зена [9], связывающее линейным образом объем, приходящийся на один атом, с мольной долей компонента. Как правило, точки, соответствующие реальному твердому раствору, отклоняются от заданной прямой. На рис. 2 приведена такая зависимость для известных на данный момент твердых растворов $\text{Os}_x\text{Re}_{1-x}$. Значение V/Z продукта термоллиза ДКС хорошо соответствуют правилу Зена, что говорит о близости состояния полученного продукта к равновесному.

В заключение авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. А.В. Тютюннику (Институт химии твердого тела УрО РАН) за рентгенографическое исследование поликристаллов соли $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$.

Работа выполнена при поддержке Интеграционного проекта ОХНМ 2006-2008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громилов С.А., Коренев С.В., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – 43, № 3. – С. 514 – 520.
2. Тылкина М.А., Полякова В.П., Савицкий Е.М. // Журн. неорган. химии. – 1962. – 7, № 6. – С. 1469 – 1470.

3. *Powder diffraction file. Alphabetical index. Inorganic phases*, JCPDS, International centre for diffraction data. – Pennsylvania, USA, 1983.
4. *Латимер В.М.* Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах. – М.: Иностран. лит., 1954.
5. *Руководство по неорганическому синтезу. Т. 5.* // Под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985.
6. *Allen A.D., Stevens J.R.* // *Canad. J. Chem.* – 1973. – **51**. – P. 92 – 98.
7. *Larson A.C., Von Dreele R.B.* // *General Structure Analysis System*. – Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 2000. – P. 86 – 748.
8. *Takazawa H., Ohba S., Saito Y.* // *Acta Crystallogr.* – 1990. – **B46**. – P. 166 – 168.
9. *Hambley T.W., Lay P.A.* // *Inorg. Chem.* – 1986. – **25**. – P. 4553 – 4558.
10. *Пирсон У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. 1. – М.: Мир, 1977.