

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $[\text{CoEn}_3]_2(\text{W}_7\text{O}_{24}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Н. В. Куратьева<sup>1,2</sup>, И. О. Терёшкин<sup>1,2</sup>, С. П. Храненко<sup>1</sup>,  
С. А. Громилов<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: grom@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Научно-образовательный комплекс "Наносистемы и современные материалы", Новосибирск

Статья поступила 10 августа 2012 г.

Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура комплексной соли  $[\text{CoEn}_3]_2(\text{W}_7\text{O}_{24}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Проведен рентгенофазовый анализ продукта термического разложения соли в атмосфере гелия.

**Ключевые слова:** вольфрам, кобальт, комплексная соль, карбиды, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ, термические свойства.

Двойные комплексные соли являются перспективными предшественниками биметаллических порошков. Так, в работах [ 1, 2 ] для кумулятивного нанесения сверхтвердых покрытий были использованы комплексные соли, содержащие W и Co —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{WO}_4)\text{NO}_3$  и  $[\text{CoEn}_3]_2(\text{W}_7\text{O}_{24}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллическая структура и термические свойства  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{WO}_4)\text{Cl}$  были описаны в [ 3 ] и [ 4 ] соответственно, показано, что они могут быть использованы для получения как металлических, так и оксидных фаз, содержащих кобальт и вольфрам. Цель настоящей работы — определение структуры  $[\text{CoEn}_3]_2(\text{W}_7\text{O}_{24}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . В [ 1 ] по данным термогравиметрических измерений была проведена оценка  $n \approx 5-6$ . Показано, что при разложении соли в атмосфере гелия образуется смесь  $\text{CoWO}_4$  и  $\text{WO}_3$ , а в атмосфере водорода — вольфрам (~90 вес.%) и двойные карбиды  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  и  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$  (см. таблицу). Представлялось интересным подобрать условия для получения предпочтительно карбидных фаз W и Co, так как они обладают рядом уникальных свойств [ 5 ].

**Экспериментальная часть.** Комплексную соль (далее КС)  $[\text{CoEn}_3]_2(\text{W}_7\text{O}_{24}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  получали осаждением  $[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3$  свежеприготовленным водным 0,1 М раствором гептавольфрамата натрия (получен по методике [ 6 ]) в мольном отношении реагентов 2:1. Образующийся в момент сливания осадок выдерживали в контакте с раствором сутки. Выделившуюся мелкокристаллическую фазу отфильтровывали, промывали водой до отрицательной реакции на СГ и высушивали на воздухе до постоянного веса. Выход продукта 96—98 %.

Рентгеноструктурный анализ монокристалла  $[\text{CoEn}_3]_2(\text{W}_7\text{O}_{24}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с размерами  $0,02 \times 0,02 \times 0,01$  мм проведен на автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, область углов  $\theta$  от 2,71 до 26,38°, 16969 экспериментальных и 4836 независимых отражений,  $R_{\text{инт}} = 0,062$ ) при  $T = 293(2)$  К. Получены следующие кристаллографические данные:  $a = 18,5035(9)$ ,  $b = 15,0543(9)$ ,  $c = 17,2059(11)$  Å,  $\beta = 98,675(2)^\circ$ ,  $V = 4738,0(5)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ,  $d_x = 3,165$  г/см<sup>3</sup>. Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном (изотропном — для атомов водорода) приближении. Атомы водорода,

## Результаты РФА продуктов термического разложения

| Условия                           | Характеристика          | W            | Co <sub>6</sub> W <sub>6</sub> C | Co <sub>2</sub> W <sub>4</sub> C | WC           | W <sub>2</sub> C |
|-----------------------------------|-------------------------|--------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------|------------------|
| КС, Н <sub>2</sub> , 800 °С [ 1 ] | Количество, %           | 89           | 7                                | 4                                | —            | —                |
|                                   | <i>a</i> , Å            | 3,156        | 10,897                           | 11,222                           | —            | —                |
| КС+С, He, 800 °С                  | Количество, %           | 2*           | 5                                | 72                               | 13           | 6                |
|                                   | <i>a</i> , <i>c</i> , Å | 3,162        | 10,901                           | 11,222                           | 2,903        | 5,216            |
| Литературные данные [ 8 ]         | <i>a</i> , <i>c</i> , Å | 3,165        | 10,898                           | 11,210                           | 2,9063       | 5,190            |
|                                   |                         |              |                                  |                                  | 2,8375       | 4,724            |
|                                   | Пр. гр.                 | <i>Im-3m</i> | <i>Fd-3m</i>                     | <i>Fd-3m</i>                     | <i>P-6m2</i> | <i>P-31m</i>     |
|                                   | № PDF                   | 4-806        | 22-597                           | 6-661                            | 51-939       | 79-743           |

\* В образце, возможно, присутствует Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C [ 8, N 27-1125 ] на уровне 2 %.

принадлежащие En, локализованы экспериментально, а принадлежащие молекулам воды не определены. Установлено, что на формульную единицу приходится 6 молекул кристаллизационной воды. При окончательном полноматричном уточнении 290 структурных параметров значения факторов расхожимости составили:  $R_1 = 0,0649$ ,  $wR_2 = 0,0637$ , для 3447 отражений с  $I \geq 2\sigma(I)$   $R_1 = 0,0337$ ,  $wR_2 = 0,0620$ ,  $S$ -фактор по  $F^2$  — 0,978. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [ 7 ]. Координаты и тепловые параметры атомов депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC [ 8 ] под номером 896092 и могут быть получены по адресу [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Рентгенодифрактометрическое исследование поликристаллов проведено на дифрактометре ARL X'TRA (CuK<sub>α</sub>-излучение, геометрия Брэгга—Брентано, полупроводниковый детектор, комнатная температура). В качестве внешнего стандарта был использован поликристаллический кремний ( $a = 5,43075(5)$  Å). Дифрактограмма полностью проиндексирована по данным исследования монокристалла, отобранного из общей массы продукта. Рентгенофазовый анализ (РФА) продукта термолиза смеси КС и активированного угля (соотношение 1:1 вес., атмосфера He, 800 °С) проведен с использованием базы данных PDF-2 [ 9 ]. Полнопрофильное уточнение проведено по программе PCW [ 10 ] с использованием кристаллоструктурной информации [ 11, 12 ], результаты представлены на рис. 1 и в таблице.

**Результаты и их обсуждение.** Кристаллическая структура КС построена из комплексных катионов [CoEn<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>, гептавольфрамат-анионов (W<sub>7</sub>O<sub>24</sub>)<sup>6-</sup> и молекул кристаллизационной воды.

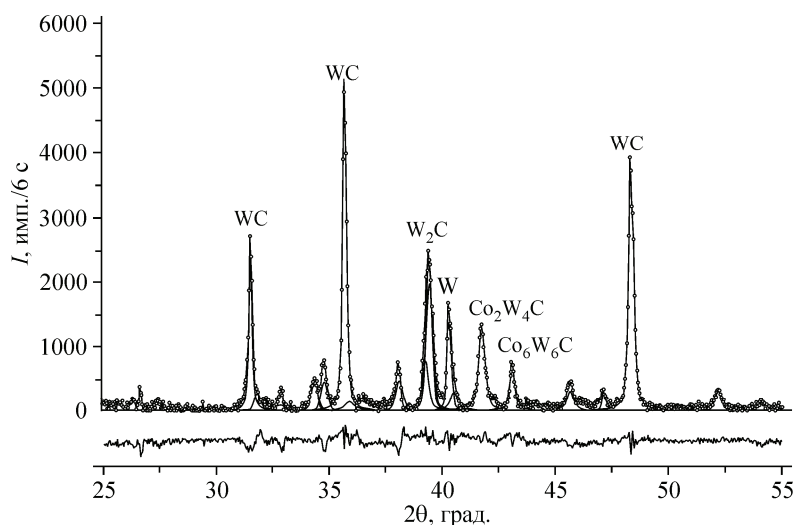


Рис. 1. Дифрактограмма продукта термолиза смеси [CoEn<sub>3</sub>]<sub>2</sub> × (W<sub>7</sub>O<sub>24</sub>) · 6H<sub>2</sub>O и активированного угля.

Помечены наиболее интенсивные отражения обнаруженных фаз. Внизу дана разностная кривая

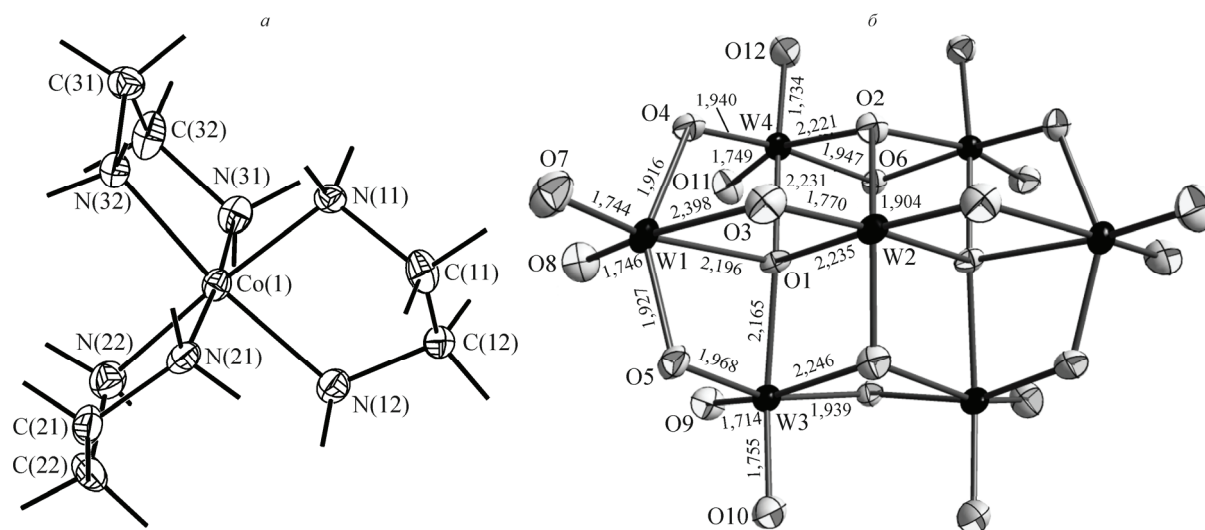


Рис. 2. Строение комплексного катиона  $[\text{CoEn}_3]^{3+}$  (а) и гептавольфрамат-аниона (б)

Соотношение зарядов ионов задает соотношение металлов  $\text{Co}:\text{W} = 2:7$ . На рис. 2 показана нумерация атомов и эллипсоиды их тепловых колебаний. Основные геометрические характеристики комплексного катиона  $[\text{CoEn}_3]^{3+}$  лежат в следующих интервалах:  $\text{Co}-\text{N}$  1,963—1,994,  $\text{N}-\text{C}$  1,489—1,528,  $\text{C}-\text{C}$  1,498—1,565 Å,  $\angle\text{N}-\text{Co}-\text{N}$  86,5—92,4°. Они не отличаются от известных в литературе, например в структуре  $[\text{CoEn}_3](\text{ReO}_4)_3$  [13]. В гептавольфрамат-анионе расстояния  $\text{W}-\text{O}$  лежат в широком интервале 1,713—2,339 Å, в целом его геометрия совпадает с описанной для  $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_6(\text{W}_7\text{O}_{24})$  [12, P1HWO].

Исходя из того что катионы гораздо легче гептавольфрамат-анионов, при поиске мотива построения структуры по методике [14] мы ориентировались на поиск взаимного расположения только анионов. Для этого была вычислена дифрактограмма только по атомам W. Такой подход был использован в ряде подобных случаев в работах [15, 16]. Наиболее симметричная подрешетка была выбрана с помощью программы [17], она образована пересечением семейств плоскостей  $\{-1 -1 -1\}$ ,  $\{1 -1 1\}$ ,  $\{2 0 0\}$ . Подрешетка построена на векторах:  $\mathbf{a}_T = -\mathbf{b}/2 - \mathbf{c}/2$ ,  $\mathbf{b}_T = -\mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/2$ ,  $\mathbf{c}_T = \mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/2$ , а ее метрики:  $a_T = b_T = 11,43$ ,  $c_T = 11,93$  Å,  $\alpha_T = 120,2$ ,  $\beta_T = 109,1$ ,  $\gamma_T = 97,6^\circ$ . Примерное равенство линейных параметров и близость среднего значения углов к  $109,5^\circ$  позволяют перейти к рассмотрению подрешетки как искаженной объемно-центрированной с параметрами  $a_T = 11,64$ ,  $b_T = 13,55$ ,  $c_T = 15,05$  Å,  $\alpha_T = \beta_T = 90$ ,  $\gamma_T = 85,8^\circ$ . Узлам такой подрешетки соответствуют центры тяжести гептавольфрамат-анионов. Различия в параметрах подъячейки соответствуют размерам гептавольфрамат-аниона в разных направлениях. На рис. 3 показано реальное расположение фрагментов структуры в направлении оси  $x$ .

Рассматривая взаимное расположение гептавольфрамат-анионов в структуре  $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_6(\text{W}_7\text{O}_{24})$  [12, P1HWO], также можно выделить примитивную псевдоромбоэдрическую подрешетку с параметрами  $a_T = b_T = 12,33$ ,  $c_T = 12,49$  Å,  $\alpha_T = \beta_T = 106,4$ ,  $\gamma_T = 115,3^\circ$ . При переходе к объемно-центрированной получаем  $a_T = b_T = 14,9$ ,  $c_T = 13,2$  Å,  $\alpha_T = \beta_T = 90$ ,  $\gamma_T = 88,9^\circ$ .

В работе [1] были изучены процессы термического разложения  $[\text{CoEn}_3]_2(\text{W}_7\text{O}_{24}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в различных атмосферах и показано, что в атмосфере водорода образуется в основном W (~90 вес.%) и карбидные фазы  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ,  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ . Подмешивание к КС активированного угля привело к существенному увеличению количества карбидных фаз (см. таблицу). К указанным выше двойным карбидам добавились WC и  $\text{W}_2\text{C}$ , а доля W снизилась до 2%. Содержание основной фазы — двойного карбида  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$  — составляет 72%. С большой вероятностью в образце фиксируются следы еще одного двойного карбида  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  [8, N 27-1125], но из-за большого перекрытия пиков уточнение его ПЭЯ не представляется возможным.

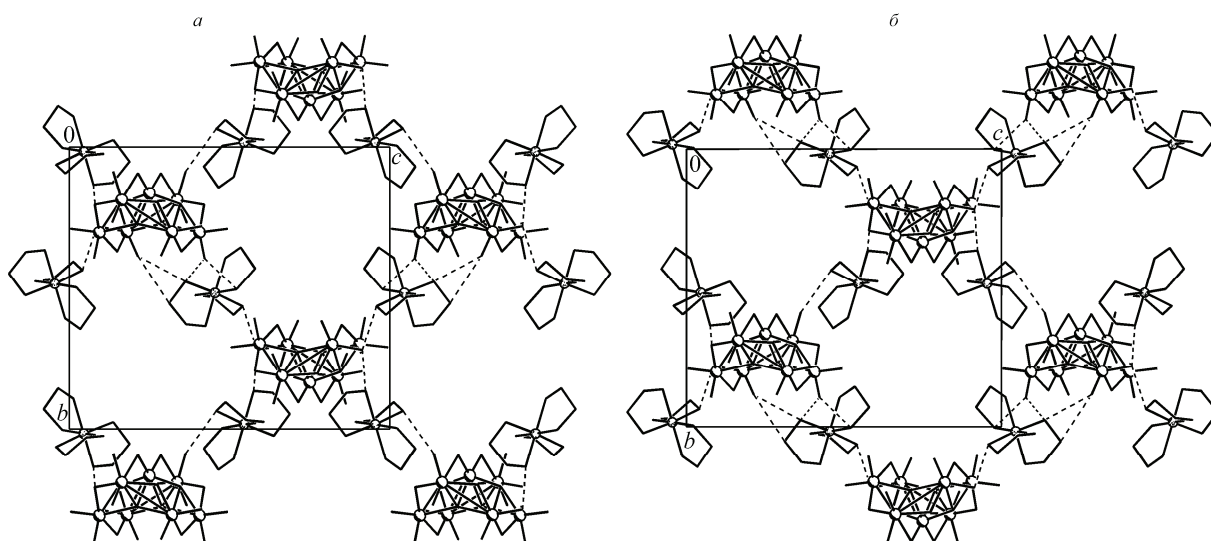


Рис. 3. Вид кристаллической структуры  $[\text{CoEn}_3]_2(\text{W}_7\text{O}_{24}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в направлении оси  $x$ :  $x = 0$  (а),  $x = 0,5$  (б). Молекулы кристаллизационной воды располагаются в пустотах (для ясности рисунка они не показаны)

Авторы выражают благодарность к.х.н. П.Е. Плюснину за проведение термического эксперимента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громилов С.А., Храненко С.П., Семитут Е.Ю., Киреев И.Б. // Физика горения и взрыва. – 2013. – **49**, № 2. – С. 127 – 132.
2. Громилов С.А., Храненко С.П., Кинеловский С.П. и др. // Докл. IV Всерос. конф. "Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине". – Новосибирск: Нонпарель, 2011. – С. 55 – 59.
3. Шушарина Е.А., Храненко С.П., Плюснин П.Е., Кардаш Т.Ю., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 5. – С. 934 – 939.
4. Храненко С.П., Алексеев А.В., Наумов Д.Ю., Плюснин П.Е. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 4. – С. 758 – 762.
5. Самсонов Г.В., Упадхья Г.Ш., Нейпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. – Киев: Наукова думка, 1974.
6. Бурцева К.Г., Кочубей Л.А., Воронанова Л.А., Горбаткова Б.Х. // Журн. неорган. химии. – 1981. – **26**, № 8. – С. 2121 – 2123.
7. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
8. Allen F.H. // Acta Crystallogr. – 2002. – **B58**, N 3-1. – P. 380 – 388.
9. Powder Diffraction File. PDF-2/Release 2009. // International Centre for Diffraction Data. – USA, 2009.
10. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – **29**. – P. 301 – 303.
11. Ramnath V., Jaraman N. // J. Mater. Sci. Lett. – 1987. – **6**. – P. 1414 – 1418.
12. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Release 2011, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2011.
13. Байдина И.А., Филатов Е.Ю., Макотченко Е.В., Смоленцев А.И. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 1. – С. 117 – 123.
14. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.
15. Громилов С.А., Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 4. – С. 724 – 742.
16. Быкова Е.А., Храненко С.П., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 1. – С. 186 – 190.
17. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1013 – 1018.