

УДК 548.736

[Co(NH₃)₅Cl]MO₄ (M = Mo, W): СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА© 2011 Е.А. Шушарина¹, С.П. Храненко¹, П.Е. Плюснин^{1,3}, Т.Ю. Кардаш², С.А. Громилов^{1,3*}¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск³Новосибирский государственный университет, НОК "Наносистемы и современные материалы"

Статья поступила 19 ноября 2010 г.

С доработки — 16 февраля 2011 г.

Методом рентгеноструктурного анализа определены кристаллические структуры комплексных солей [Co(NH₃)₅Cl]MoO₄ и [Co(NH₃)₅Cl]WO₄, установлено, что в интервале температур $T = -123$ — 20 °С в направлении оси *c* ромбической элементарной ячейки (пр. гр. *Rnma*) наблюдается отрицательное тепловое расширение на уровне 0,26 % для обеих солей. Проведены исследования термических свойств солей. Изучен фазовый состав продуктов, полученных при нагревании солей в различных газовых атмосферах.

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

В работах [1—3] были синтезированы и изучены методом РСА соли [M^A(NH₃)₅Cl]M^BO₄ (M^A = Rh, Ir; M^B = Mo, W). Термические превращения перечисленных солей в инертной атмосфере начинаются с ~200 °С и заканчиваются к 800 °С, что позволяет использовать их для получения тугоплавких полиметаллических систем и композитов. Настоящая работа посвящена исследованию солей [Co(NH₃)₅Cl]MoO₄ и [Co(NH₃)₅Cl]WO₄, которые потенциально могут выступать как предшественники высокотвердых сплавов.

Для синтеза солей использовали Na₂WO₄·2H₂O (ХЧ), Na₂MoO₄·2H₂O (ХЧ) и [Co(NH₃)₅Cl]×Cl₂, синтезированный по методике [4]. Реакционные смеси водных растворов исходных реагентов, взятые в мольном соотношении 1:1, выдерживали при комнатной температуре на воздухе. Выпавшие кристаллические осадки отделяли на пористых стеклянных фильтрах, промывали небольшим количеством воды и высушивали на воздухе. Выход продуктов ~90 %.

Рентгенодифрактометрическое исследование поликристаллов [Co(NH₃)₅Cl]MoO₄ и [Co(NH₃)₅Cl]WO₄ проведено на дифрактометре ARL X'TRA (CuK_α-излучение, полупроводниковый детектор, комнатная температура). Установлено, что оба продукта однофазны и структурны ранее изученным фазам [M^A(NH₃)₅Cl]M^BO₄ (M^A = Rh, Ir; M^B = Mo, W) [1—3].

Исследование поведения комплексных солей при нагревании на воздухе было проведено *in situ* на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение, зеркало Гебеля, графитовый монохроматор на отраженном пучке, сцинтилляционный детектор), оснащенном высокотемпературной камерой Anpro Paag НТК16 (скорость нагрева 1 град./с). Чтобы нивелировать влияние смещения образца с оси гониометра при нагревании, был использован внутренний эталон — поликристаллический α-Al₂O₃ SRM 676 ($a = 4,75919(44)$, $c = 12,99183(174)$ Å) [5]. Влияние теплово-

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

го расширения на параметры элементарной ячейки α -Al₂O₃ учитывалось при помощи уравнения, приведенного в [6].

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проведен на автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор) при $T = -123$ °C, -48 °C и 20 °C. Структуры уточнены в анизотропном приближении. Атомы Н частично локализованы экспериментально, а частично заданы геометрически. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELXTL [7]. Кристаллографические характеристики и результаты уточнения структур даны в табл. 1 и 2. Взаимное расположение структурных единиц [Co(NH₃)₅Cl]WO₄ показано на рис. 1. Координаты базисных атомов, их эквивалентные тепловые факторы, межатомные расстояния, валентные углы и характеристики уточнения кристаллических структур депонированы в Неорганический банк кристаллоструктурных данных (ICSD, Fachinformationszentrum Karlsruhe, B-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany; e-mail

Т а б л и ц а 1

Кристаллоструктурные характеристики [Co(NH₃)₅Cl]MoO₄

Параметр	Температура, °C		
	-123	-48	20
a , Å	11,0654(4)	11,0874(2)	11,1264(2)
$\Delta a/a$ (-123 °C \Rightarrow 20 °C), %	—	+0,20	+0,55
b , Å	8,4156(3)	8,4140(2)	8,4173(1)
$\Delta b/b$ (-123 °C \Rightarrow 20 °C), %	—	-0,02	+0,02
c , Å	10,5174(3)	10,4972(2)	10,4898(1)
$\Delta c/c$ (-123 °C \Rightarrow 20 °C), %	—	-0,19	-0,26
V , Å ³	979,40(6)	979,28(3)	982,41(2)
Пр. группа	$Pnma$	$Pnma$	$Pnma$
Z	4	4	4
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	2,302	2,303	2,295
Число независимых отражений	2260	2269	2274
R_1 , % (wR_2 , %)	2,59 (4,73)	3,01 (5,31)	3,23 (5,69)
R_1 ($I \geq 2\sigma(I)$), % (wR_2 , %)	2,10 (4,59)	2,40 (5,13)	2,46 (5,46)
S по F^2	1,045	1,053	1,065
$\langle \text{Co—N} \rangle$, Å	1,957	1,957	1,956
Co—Cl , Å	2,275	1,275	2,275
$\angle \text{N—Co—Cl}$, град.	178,46(6)	178,74(7)	179,01(7)
$\langle \text{Mo—O} \rangle$, Å	1,766	1,762	1,760
$\angle \text{O—Mo—O}$, град.	109,0—109,7	108,9—109,7	109,2—109,6
ICSD №	422142	422143	422144

Изменение параметров элементарной ячейки по данным исследования поликристаллов

Параметр	Температура, °C		
	30	100	150
a , Å	11,131(3)	11,179(3)	11,208(3)
$\Delta a/a$ (30 °C \Rightarrow 150 °C), %	—	+0,44	+0,70
b , Å	8,420(3)	8,416(3)	8,415(3)
$\Delta b/b$ (30 °C \Rightarrow 150 °C), %	—	-0,04	-0,06
c , Å	10,482(3)	10,478(3)	10,480(3)
$\Delta c/c$ (30 °C \Rightarrow 150 °C), %	—	-0,04	-0,01

crysdata@fiz-karlsruhe.de) [8]. Номера ICSD изученных фаз даны в последних строчках табл. 1 и 2.

Исследование термических свойств солей в различных газовых атмосферах проведено с использованием термовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH. Масса навески 20—30 мг, Al₂O₃-тигель, скорость нагрева 10 град./мин. Анализ на сумму металлов проводили, восстанавливая образец, помещенный в кварцевую лодочку в реакторе в токе водорода при 800 °С с последующей продувкой реакционного объема гелием. Для [Co(NH₃)₅Cl]MoO₄ найдено/вычислено Co+Mo, %: 45,9 ± 0,4/45,62, для [Co(NH₃)₅Cl]WO₄ найдено/вычислено Co+W, %: 57,10 ± ± 0,4/56,80.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов термолитиза проведен с использованием базы данных PDF-2 [9].

Т а б л и ц а 2

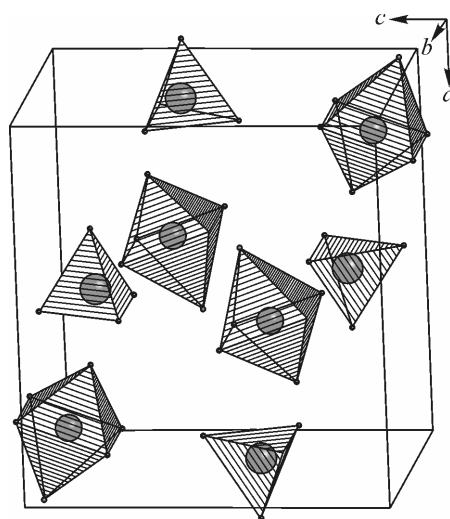
Кристаллоструктурные характеристики [Co(NH₃)₅Cl]WO₄

Параметр	Температура, °С		
	-123	-48	20
<i>a</i> , Å	11,1075(2)	11,1455(2)	11,1826(2)
$\Delta a/a$ (-123 °С ⇒ 20 °С), %	—	+0,34	+0,67
<i>b</i> , Å	8,4236(2)	8,4256(2)	8,4262(1)
$\Delta b/b$ (-123 °С ⇒ 20 °С), %	—	+0,02	+0,03
<i>c</i> , Å	10,5009(2)	10,4812(2)	10,4731(2)
$\Delta c/c$ (-123 °С ⇒ 20 °С), %	—	-0,19	-0,26
<i>V</i> , Å ³	982,52(3)	984,26(3)	986,85(3)
Пр. группа	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
<i>Z</i>	4	4	4
<i>d</i> _{выч.} , г/см ³	2,889	2,884	2,877
Число независимых отражений	2276	2277	2288
<i>R</i> ₁ , %	1,97 (3,86)	2,15 (4,21)	1,63 (3,58)
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)), %	1,72 (3,79)	1,84 (4,13)	1,47 (3,54)
<i>S</i> по <i>F</i> ²	1,074	1,095	1,106
⟨Co—N⟩, Å	1,956	1,956	1,955
Co—Cl, Å	2,274	2,275	2,276
∠N(3)—Co—Cl, град.	178,87(8)	179,35(10)	179,52(8)
⟨W—O⟩, Å	1,774	1,771	1,770
∠O—W—O, град.	108,9—109,7	109,1—109,6	109,3—109,6
ICSD №	422139	422140	422141

Изменение параметров элементарной ячейки по данным исследования поликристаллов

Параметр	Температура, °С		
	30	100	150
<i>a</i> , Å	11,182(3)	11,221(3)	11,247(3)
$\Delta a/a$ (30 °С ⇒ 150 °С), %	—	+0,36	+0,58
<i>b</i> , Å	8,428(3)	8,427(3)	8,426(3)
$\Delta b/b$ (30 °С ⇒ 150 °С), %	—	-0,01	-0,02
<i>c</i> , Å	10,474(3)	10,474(3)	10,477(3)
$\Delta c/c$ (30 °С ⇒ 150 °С), %	—	0	+0,03

Рис. 1. Вид кристаллической структуры [Co(NH₃)₅Cl]WO₄ в направлении оси *b*



Сравнивая геометрические характеристики комплексных анионов и катионов (см. табл. 1 и 2), можно отметить, что в интервале температур -123 — 20 °С в обоих случаях межатомные расстояния практически не изменяются. При нагревании углы O—M—O стремятся к тетраэдрическим. Наибольшее изменение претерпевают углы $\angle N(3)$ —Co—Cl, которые увеличиваются примерно на $0,6^\circ$ и приближаются к 180° .

При сравнении параметров элементарных ячеек, измеренных в интервале -123 — 20 °С, выяснилась значительная анизотропия теплового расширения (см. табл. 1 и 2), в обоих солях в направлении оси *c* имеет место небольшое отрицательное тепловое расширение на уровне $0,26\%$. При этом параметр *a* увеличивается на $\sim 0,6\%$, а параметр *b* практически не изменяется. Как показали высокотемпературные исследования поликристаллов (Bruker D8 Advance, камера Anton Paar НТК16), при дальнейшем повышении температуры до 150 °С (см. табл. 1 и 2) параметр *a* продолжает увеличиваться (на $0,6$ — $0,7\%$), а параметры *b* и *c* в пределах погрешности эксперимента практически не изменяются. Следует отметить, что [Co(NH₃)₅Cl]MoO₄ в воздушной атмосфере полностью аморфизуется к 200 °С, а при дальнейшем нагревании до 600 °С образуется CoMoO₄ (рис. 2) [PDF № 21-868, 9]. Подобным образом ведет себя [Co(NH₃)₅Cl]WO₄, однако конечным продуктом при 600 °С является смесь сложных оксидов Co и W.

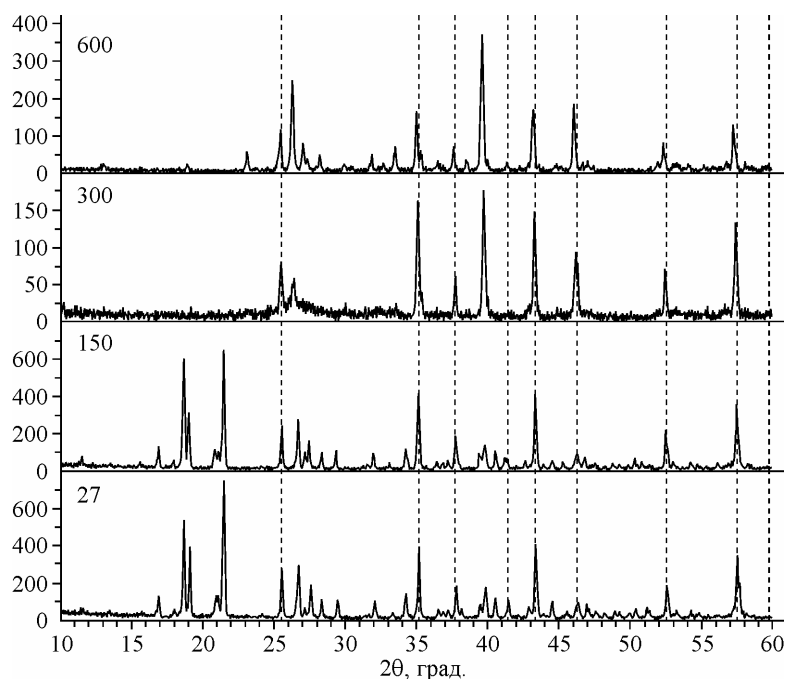


Рис. 2. Дифрактограммы, полученные при нагревании [Co(NH₃)₅Cl]MoO₄ на воздухе в высокотемпературной камере (скорость нагрева 1 °С/с, шаг сканирования $0,020^\circ 2\theta$, время накопления 6 с). Конечный продукт (верхняя кривая) представляет собой CoMoO₄. Пунктирными линиями показаны положения отражений внутреннего эталона α -Al₂O₃

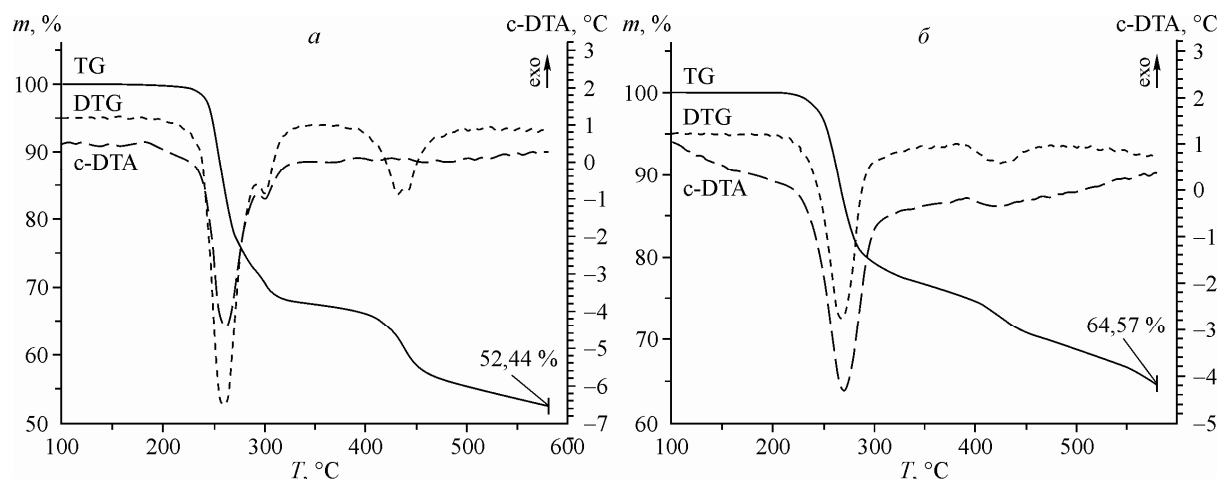


Рис. 3. Кривые термического разложения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$ (а) и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ (б) в атмосфере водорода, скорость нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

Термогравиметрические эксперименты в атмосфере водорода показали, что соединения начинают разлагаться при температуре порядка $200\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3). Разложение протекает в две ступени, обе сопровождаются эндоэффектами. Отметим, что при $580\text{ }^\circ\text{C}$ не происходит полного восстановления комплексных солей с образованием металлических продуктов. Потеря массы при этой температуре в случае $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$ составляет $47,56\%$, что примерно соответствует стехиометрии остатка CoMoO . Потеря массы для $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ составляет $35,43\%$, что соответствует стехиометрии CoWO_2 . По данным РФА продукты термолиты в атмосфере водорода при $600\text{ }^\circ\text{C}$ представляют собой многофазные смеси двойных оксидов Co и Mo (или W).

Разложение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ в атмосфере водорода при $800\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживание при заданной температуре в течение 3 ч привело к образованию смеси Co_7W_6 (пр. гр. $R\text{-}3m$, PDF № 01-002-1091), фазы на основе ячейки W ($a = 3,157(3)\text{ \AA}$, пр. гр. $Im\text{-}3m$, PDF № 01-004-0806) и фазы Co_3W , изоструктурной Co_3Mo ($a = 5,132(2)$, $c = 4,130(3)\text{ \AA}$, пр. гр. $P6_3/mmc$, PDF № 01-029-0488). Микроскопическое исследование (ТМ-1000, Hitachi) этого продукта показало наличие псевдоморфизма, т.е. сохранение огранки монокристаллов-предшественников (рис. 4).

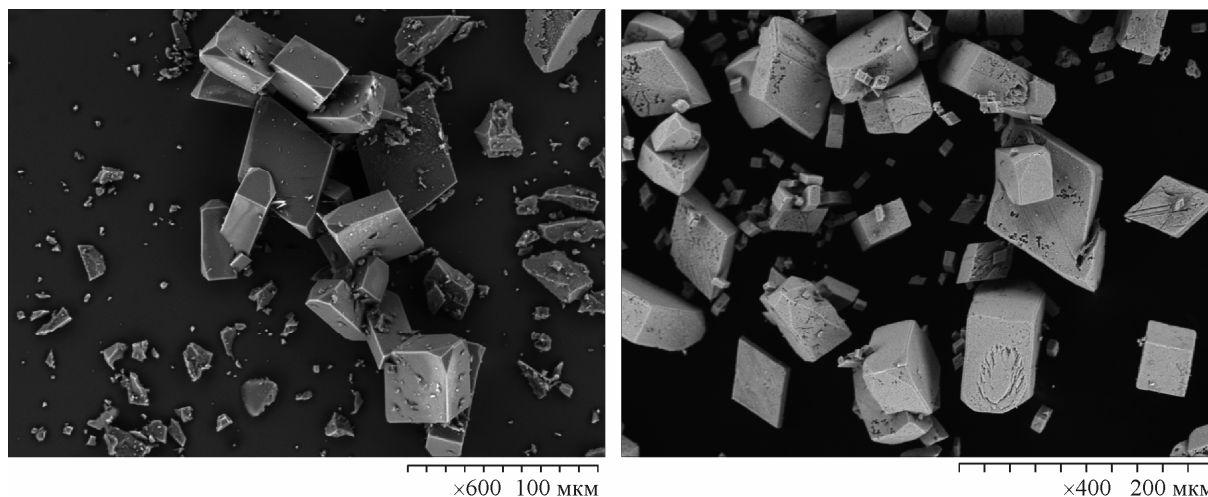


Рис. 4. Слева показаны кристаллы комплексной соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$, справа — частицы продукта термолиты этой соли в атмосфере H_2 (скорость нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$, выдерживание 3 ч), сохранившие форму исходных кристаллов. По данным РФА полученные псевдоморфные частицы представляют собой смесь трех металлических фаз: Co_3W , Co_7W_6 и W

Аналогично разлагается и [Co(NH₃)₅Cl]MoO₄ с образованием смеси Co₃Mo, фазы на основе ячейки Mo (пр. гр. *Im-3m*, PDF № 01-042-1120) и фазы Co₇Mo₆, изоструктурной Co₇W₆; параметры элементарных ячеек фаз уточнить не удалось из-за плохого качества дифрактограммы.

Таким образом, в работе методом РСА определены кристаллические структуры комплексных солей [Co(NH₃)₅Cl]MoO₄ и [Co(NH₃)₅Cl]WO₄, установлено, что в интервале температур $T = -123—20$ °С в направлении оси *c* ромбической элементарной ячейки (пр. гр. *Pnma*) наблюдается отрицательное тепловое расширение на уровне 0,26 % для обеих солей. Проведенные термические исследования показали, что соли могут быть использованы для получения металлических и оксидных фаз при температурах до 800 °С.

Авторы выражают благодарность инженеру I категории Е.Ю. Семитуту за проведение ряда экспериментов по термическому разложению изученных комплексных солей.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 11-03-00668-а, Междисциплинарного проекта Президиума СО РАН № 112 и Государственного контракта № П960 Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Храненко С.П., Шушарина Е.А., Смоленцев А.И. и др. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 3. – С. 601 – 604.
2. Громилов С.А., Шушарина Е.А., Плюснин П.Е. и др. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 4. – С. 800 – 804.
3. Шушарина Е.А., Плюснин П.Е., Храненко С.П., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 1. – С. 129 – 136.
4. Шубин Ю.В., Коренев С.В., Юсенко К.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2002. – № 1. – С. 39 – 43.
5. National Institute of Standard and Technology. NIST, 1991. https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=676.
6. Stinton G.W., Evans J.S.O. // J. Appl. Crystallogr. – 2007. – **40**, N 1. – P. 87 – 95.
7. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
8. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Release 2008, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2008.
9. Powder Diffraction File. PDF-2/Release 2009 // International Centre for Diffraction Data. USA, 2009.