

УДК 548.736

Посвящается юбилею академика Ф.А. Кузнецова

**[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](WO<sub>4</sub>)Cl.  
СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

**С.П. Храненко<sup>1</sup>, А.В. Алексеев<sup>1</sup>, Д.Ю. Наумов<sup>1</sup>, П.Е. Плюснин<sup>1,2</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"

Статья поступила 5 августа 2011 г.

Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура комплексной соли [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](WO<sub>4</sub>)Cl. Проведены исследования термических свойств, рентгенофазовый анализ продуктов, полученных при нагревании соли в различных газовых атмосферах.

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

Двойные комплексные соли являются перспективными предшественниками биметаллических порошков. Так, в работе [ 1 ] для кумулятивного нанесения сверхтвердых покрытий (типа победит) были использованы комплексные соли, содержащие W и Co — [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](WO<sub>4</sub>)NO<sub>3</sub> и [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]WO<sub>4</sub>. Кристаллическая структура и термические свойства [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]WO<sub>4</sub> были изучены нами в [ 2 ]. Показано, что разложение в атмосфере водорода приводит к образованию смеси металлических фаз Co<sub>7</sub>W<sub>6</sub>, Co<sub>3</sub>W и фазы на основе объемно-центрированной (ОЦК) структуры вольфрама с  $a = 3,157(3)$  Å. Представлялось интересным получить и изучить термические свойства близкой по составу соли [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](WO<sub>4</sub>)Cl.

Для синтеза [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](WO<sub>4</sub>)Cl использовали Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (хч) и [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>, синтезированные по методике [ 3 ]. 1 ммоль [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> растворяли при нагревании в смеси 10 мл аммиака и 20 мл воды. Туда вносили 1 ммоль (0,33 г) Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Полученный прозрачный раствор помещали для кристаллизации в эксикатор с твердым NaOH. В течение 5 дней выпали хорошо ограниченные кристаллы красно-оранжевого цвета.

Рентгенодифрактометрическое исследование поликристаллов проведено на дифрактометрах 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.

Рентгеноструктурный анализ монокристалла с размерами 0,12×0,08×0,03 мм проведен на автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор, область углов  $\theta$  от 2,28 до 26,44°, 8012 экспериментальных и 1293 независимых отражений,  $R_{\text{int}} = 0,0907$ ) при  $T = 150(2)$  К. Получены следующие кристаллографические данные:  $a = 12,620(3)$ ,  $b = 12,621(4)$ ,  $c = 7,315(2)$  Å,  $V = 1165,1(6)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $Pnmm$ ,  $Z = 4$ ,  $V/Z = 291,27$  Å<sup>3</sup>,  $d_x = 3,875$  г/см<sup>3</sup>. Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном (изотропном — для атомов водорода) приближении. Атомы водорода локализованы геометрически. При окончательном полноматричном уточнении 83 структурных параметров значения факторов

Т а б л и ц а 1

Координаты базисных атомов, их эквивалентные тепловые факторы и заселенности позиций в структуре I

Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> <sub>экв</sub>	Заселенность	Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> <sub>экв</sub>	Заселенность
W(1)*	2967(1)	3342(1)	0	9(1)	0,80	O(2)	457(3)	3298(3)	0	20(1)	0,20
W(2)**	2013(2)	3325(2)	0	14(1)	0,20	O(3)	2563(6)	1978(6)	0	20(2)	1
Co(1)	0	0	0	9(1)	1	O(4)	2546(5)	4024(5)	2031(7)	24(1)	1
Co(2)	0	5000	5000	8(1)	1	N(11)	835(5)	707(6)	1925(9)	17(2)	1
Cl(1)	457(3)	3298(3)	0	20(1)	0,80	N(12)	-960(7)	1206(8)	0	17(2)	1
Cl(2)	4430(5)	3367(6)	0	22(1)	0,20	N(21)	801(7)	3653(7)	5000	17(2)	1
O(1)	4430(5)	3367(6)	0	22(1)	0,80	N(22)	925(5)	5564(6)	3104(9)	18(2)	1

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния (*d*, Å) и валентные углы ( $\omega$ , град.) в структуре I

Расстояние	<i>d</i>	Угол	$\omega$
W(1)—O(1)	1,848(6)	N(12)—Co(1)—N(11)	88,8(3)
W(1)—O(3)	1,796(8)	N(12)#2—Co(1)—N(11)	91,2(3)
W(1)—O(4)	1,797(5)	N(11)#2—Co(1)—N(11)#3	91,1(4)
W(1)—O(4)#1	1,797(5)	N(11)—Co(1)—N(11)#3	88,9(4)
Co(1)—N(11)	1,972(6)	N(22)—Co(2)—N(21)#6	89,6(3)
Co(1)—N(12)	1,945(10)	N(22)#5—Co(2)—N(21)	90,4(3)
Co(2)—N(21)	1,979(9)	N(22)#5—Co(2)—N(22)#6	89,2(4)
Co(2)—N(22)	1,948(6)	N(22)#5—Co(2)—N(22)	90,8(4)

расходимости составили:  $R_1 = 0,0647$ ,  $wR_2 = 0,0855$ , для отражений с  $I \geq 2\sigma(I)$   $R_1 = 0,0431$ ,  $wR_2 = 0,0794$ , *S*-фактор по  $F^2$  — 1,123. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [4]. В ходе расшифровки структуры было установлено разупорядоченное расположение вольфрамат-анионов по двум позициям. Заселенности положений атома вольфрама — W(1) и W(2) — были уточнены и составляют 0,80 и 0,20 соответственно. Координаты трех атомов кислорода — O(3), O(4) и O(4a) — для обоих положений сохраняются. Координаты атомов O(2) и Cl(1) уточнялись как одна позиция с заселенностью 0,20 и 0,80 соответственно. Координаты базисных атомов, их эквивалентные тепловые факторы и заселенности позиций приведены в табл. 1, а межатомные расстояния и валентные углы в — табл. 2. Конфигурация структурных единиц с нумерацией атомов и эллипсоиды тепловых колебаний показаны на рис. 1.

Исследование термических свойств соли в различных газовых атмосферах проведено с использованием термовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH. Масса навесок 20 мг, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-тигель, скорость нагрева 10 град./мин. Полученные термограммы представлены на рис. 2.

Анализ на сумму металлов проводили, восстанавливая образец, помещенный в кварцевую лодочку в реакторе в токе водорода при 1000 °C с последующей продувкой реакционного объема гелием. Для [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](WO<sub>4</sub>)Cl найдено/вычислено Co+W: 54,0/54,63.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов термолита (рис. 3) проведен с использованием базы данных PDF-2 [5].

Кристаллическая структура построена из комплексных катионов [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, анионов Cl<sup>-</sup> и вольфрамат-анионов, таким образом, соотношение металлов Co:W = 1:1 (эта информация будет использована при обсуждении состава продуктов термического разложения). Геометрические характеристики двух кристаллографически независимых комплексных катионов практически не отличаются от известных в литературе, например, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O [6],

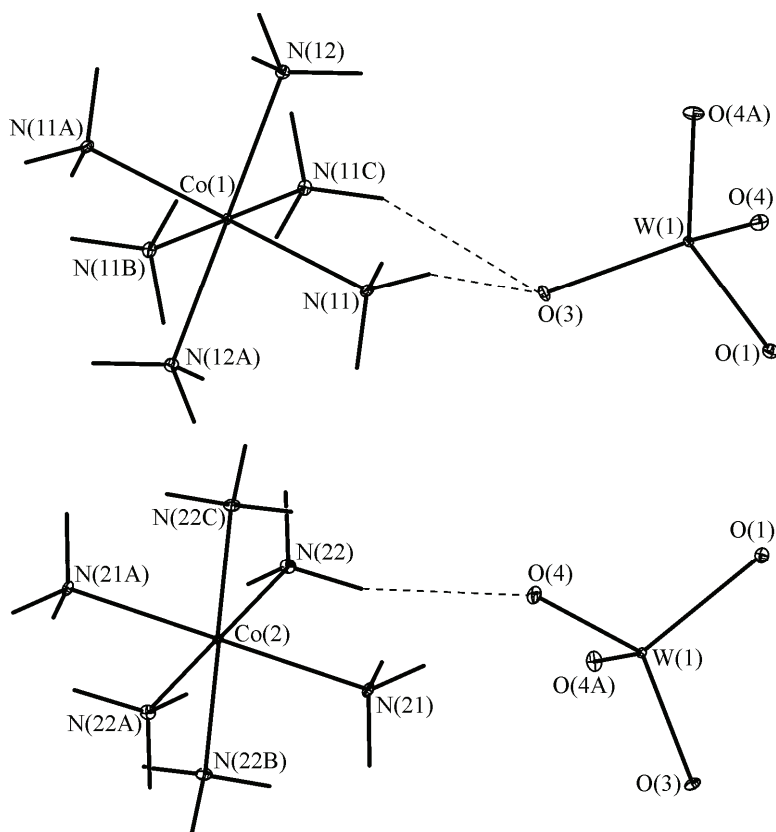


Рис. 1. Фрагменты кристаллической структуры с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний. Пунктиром показаны кратчайшие водородные связи Н...О(3) 2,058 и Н...О(4) 2,046 Å

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{AuX}_4]\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ ) [7],  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MCl}_3]$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Cd}$ ) [8],  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{MCl}_6]$  ( $\text{M} = \text{Tl}, \text{Sm}, \text{Ir}$ ) [8–10]. Характеристики вольфрамат-анионов соответствуют установленным нами в структурах  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) [1, 11, 12].

Упаковка фрагментов структуры представлена на рис. 4, показано только одно из возможных расположений вольфрамат-анионов. Кратчайшие водородные связи  $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$  показаны на рис. 1.

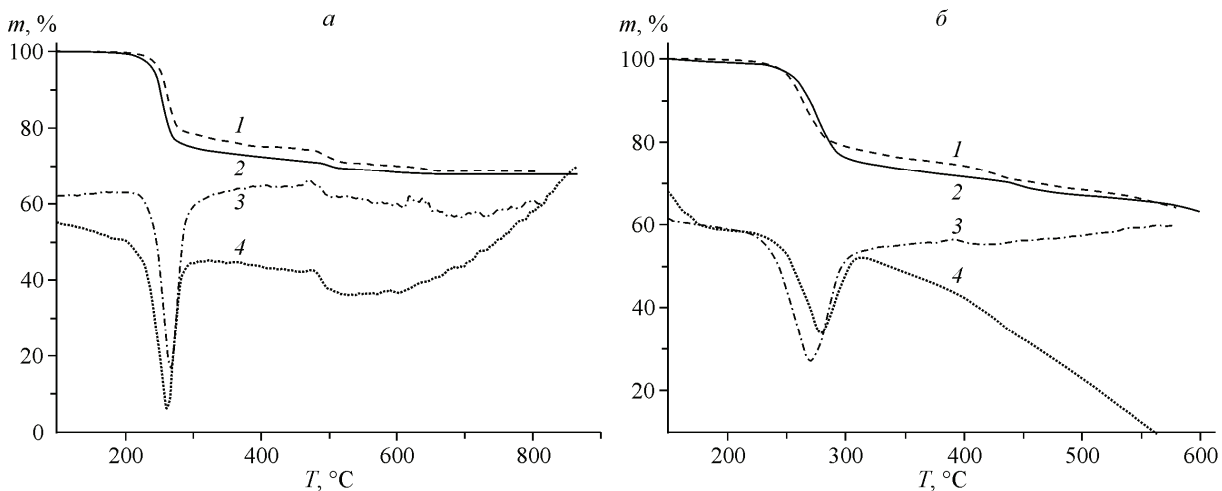


Рис. 2. Термограммы комплексов в атмосфере гелия (а) и водорода (б) при скорости нагрева 10 град./мин: 1 — TG —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ , 2 — TG —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{WO}_4)\text{Cl}$ , 3 — с-DTA —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ , 4 — с-DTA —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{WO}_4)$

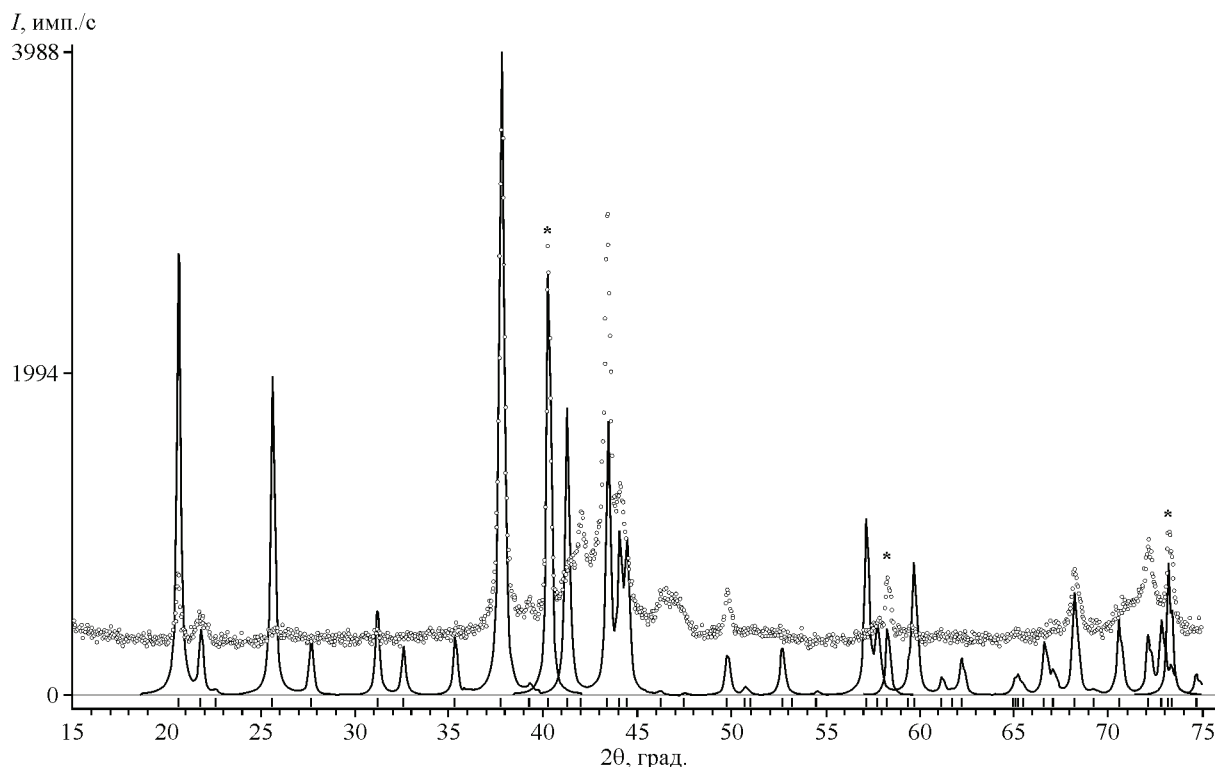


Рис. 3. Дифрактограмма продукта термоллиза  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{WO}_4)\text{Cl}$  ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , водород). По данным РФА все отражения относятся к  $\text{Co}_7\text{W}_6$  и  $\text{W}$  (пики отмечены)

Термогравиметрические эксперименты показали, что термоллиз соединения  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \times (\text{WO}_4)\text{Cl}$  в инертной и восстановительной атмосфере протекает аналогично изученному ранее соединению  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ . В атмосфере гелия комплексы начинают разлагаться при температуре около  $200\text{ }^\circ\text{C}$  (см. рис. 2, а). Первая ступень разложения в интервале температур  $200\text{—}400\text{ }^\circ\text{C}$  сопровождается эндоэффектом, вторая при  $450\text{—}550\text{ }^\circ\text{C}$  незначительным экзоэффектом, третья ступень при  $550\text{—}680\text{ }^\circ\text{C}$  не сопровождается выраженными тепловыми эффектами. Полное разложение комплексов происходит при температуре  $\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ . Потеря массы при этой температуре составляет  $32,2\%$ , что примерно соответствует стехиометрии  $\text{CoWO}_4$ . По данным РФА этот продукт представляет собой многофазную смесь, где основными фазами являются  $\text{CoWO}_4$  и  $\text{WO}_2$ . В атмосфере водорода  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{WO}_4)\text{Cl}$  начинает разлагаться при температуре выше  $200\text{ }^\circ\text{C}$  (см. рис. 2, б). Разложение протекает в две ступени, обе сопровождаются эндоэффектом. Отметим, что при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  не происходит полного восстановления комплекса с образованием металлических продуктов. Потеря массы при этой температуре составляет  $36,8\%$ , что соответствует стехиометрии  $\text{Co}_2\text{W}_2\text{O}_5$ . По данным РФА этот продукт представляет собой многофазную смесь, где основными фазами являются  $\text{CoWO}_4$  и  $\text{WO}_2$ .

При нагревании комплекса в атмосфере водорода до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  и выдерживании при этой температуре в течение 1 ч образуются металлические фазы

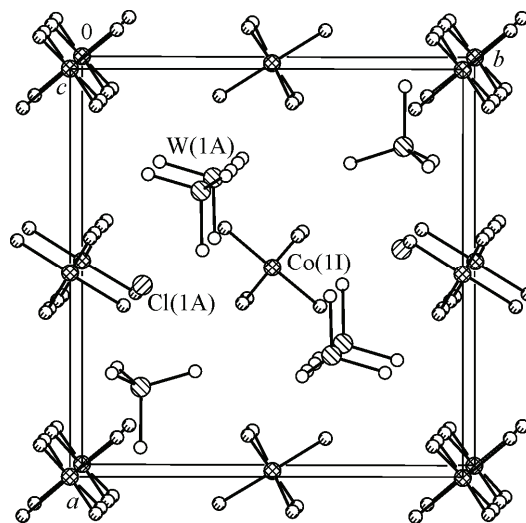


Рис. 4. Вид кристаллической структуры  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \times (\text{WO}_4)\text{Cl}$  в направлении оси  $z$

$\text{Co}_7\text{W}_6$  (5, № 00-002-1091) и W (см. рис. 3). Такой состав значительно отличается от продукта, полученного при нагревании  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$  в атмосфере водорода до 800 °С [2]. Во-первых, отсутствует интерметаллид  $\text{Co}_3\text{W}$ , во-вторых, вместо фазы на основе ОЦК-структуры вольфрама получен чистый вольфрам (с точностью до ошибки измерения параметра элементарной ячейки).

Таким образом, в работе описаны синтез и кристаллическая структура биметаллической комплексной соли  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{WO}_4)\text{Cl}$ . Проведенные термические исследования показали, что фаза может быть использована для получения как металлических, так и оксидных фаз, содержащих кобальт и вольфрам.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 10-03-00527-а и Государственного контракта № П960 Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 гг.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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, 2011. – С. 55 – 59.
2. Шушарина Е.А., Храненко С.П., Плюснин П.Е. и др. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 5. – С. 934 – 939.
3. *Руководство по неорганическому синтезу* / Ред. Г. Брауэр. Т. 5. – М.: Мир, 1985.
4. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
5. Powder Diffraction File. PDF-2/Release 2010. // International Centre for Diffraction Data. USA, 2010.
6. Байдина И.А., Филатов Е.Ю., Макотченко Е.В., Смоленцев А.И. // Журн. структур. химии. – 2011. – **53**, № 1. – С. 117 – 123.
7. Макотченко Е.В., Байдина И.А., Плюснин П.Е. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 282 – 288.
8. Bernal I., Korp J.D. // Polyhedron. – 1982. – **1**, N 4. – P. 365 – 369.
9. Watanabe T., Atoji M., Okazaki C. // Acta Crystallogr. – 1950. – **3**. – P. 405 – 408.
10. Schroeder D.R., Yakobson R.A. // Inorg. Chem. – 1973. – **12**, N 1. – P. 210 – 213.
11. Храненко С.П., Шушарина Е.А., Смоленцев А.И. и др. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 3. – С. 601 – 604.
12. Шушарина Е.А., Плюснин П.Е., Храненко С.П. и др. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 1. – С. 129 – 136.