

УДК 548.736

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
[Pt(NH₃)₅Cl][ReCl₆]Cl·H₂O****А.В. Задесенец^{1,2}, И.В. Корольков¹, С.А. Громилов^{1,2}**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: grom@niic.nsc.ru²Новосибирский государственный университет, Научно-образовательный комплекс "Наносистемы и современные материалы"

Статья поступила 19 декабря 2011 г.

С доработки — 23 января 2012 г.

Определена кристаллическая структура двойной комплексной соли [Pt(NH₃)₅Cl]·[ReCl₆]Cl·H₂O. Кристаллографические характеристики: $a = 23,9502(4)$, $b = 7,5963(1)$, $c = 8,9016(2)$ Å, $V = 1619,49(5)$ Å³, пр. гр. *Pnma*, $Z = 4$, $d_x = 3,150$ г/см³. Изучена упаковка фрагментов структуры. Показано, что при нагревании соли в атмосфере гелия до 840 °C образуется смесь двух твердых растворов ГЦК Pt_{0,90}Re_{0,10} и ГПУ Pt_{0,25}Re_{0,75}.

Ключевые слова: рений, платина, термолиз, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ.

Двойные комплексные соли (ДКС) широко используются для получения металлических фаз в нанокристаллическом состоянии [1—3]. Это позволяет использовать их, например, в качестве предшественников различных катализаторов [4]. Платино-рениевые катализаторы широко используются при риформинге бензиновых фракций. Настоящая работа посвящена изучению структуры и термических свойств [Pt(NH₃)₅Cl][ReCl₆]Cl·H₂O — предшественника сплава Pt_{0,50}Re_{0,50}.

ДКС [Pt(NH₃)₅Cl][ReCl₆]Cl·H₂O была приготовлена смешиванием растворов соли Чугаева [Pt(NH₃)₅Cl]Cl₃·H₂O и Na₂[ReCl₆]·6H₂O. Навески солей по 140 и 264 мг соответственно были растворены в 5 мл воды. Полученные растворы смешивали и оставляли на 1 ч. Образовавшийся осадок отделяли на стеклянном фильтре, промывали водой, ацетоном и высушивали. Монокристаллы, пригодные для РСА, были получены путем упаривания маточного раствора на воздухе.

Исследование монокристалла [Pt(NH₃)₅Cl][ReCl₆]Cl·H₂O проведено на автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK_α-излучение, графитовый монохроматор, область углов θ от 1,70 до 32,14°, 24228 экспериментальных и 3026 независимых отражений) при $T = 296(2)$ К. Размеры монокристалла 0,17×0,15×0,05 мм. Кристаллографические характеристики H₁₇Cl₈N₅OPtRe: $a = 23,9502(4)$, $b = 7,5963(1)$, $c = 8,9016(2)$ Å, $V = 1619,49(5)$ Å³, пр. гр. *Pnma*, $Z = 4$, $d_x = 3,150$ г/см³. Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном приближении. Атомы Н аминогрупп заданы геометрически, параметры их тепловых колебаний не уточнялись. При окончательном полноматричном уточнении 85 структурных параметров значения факторов расходимости составили: $R_1 = 0,0247$, $wR_2 = 0,0467$, для 2847 отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ $R_1 = 0,0220$, $wR_2 = 0,0458$, S -фактор по F^2 — 1,225. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELXTL [5]. Координаты базисных атомов и их эквивалентные тепловые факторы приведены в табл. 1. Межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2.

Т а б л и ц а 1

Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов

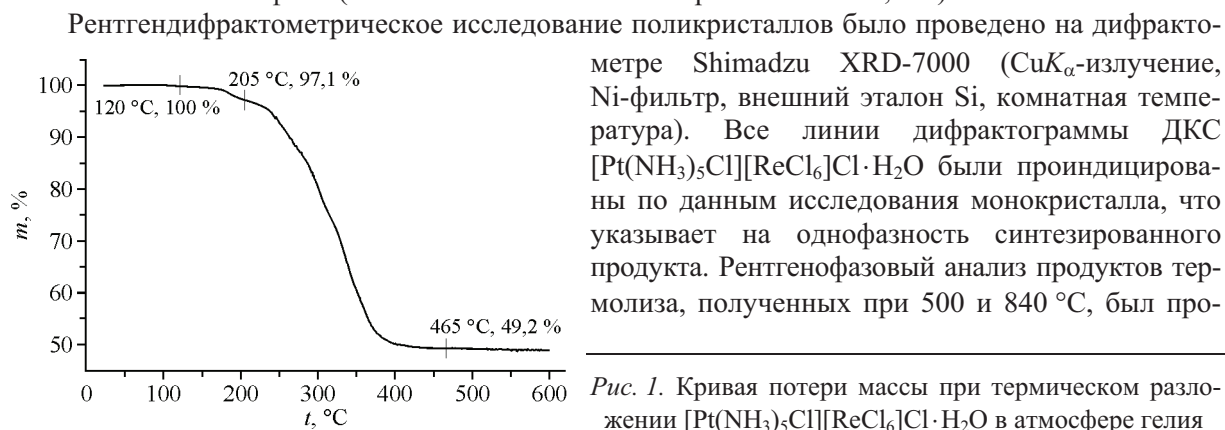
| Атом | x/a | y/b | z/c | $U_{\text{экв}}, \text{Å}^2$ |
|-------|-------------|-------------|--------------|------------------------------|
| Pt | 0,337871(6) | 0,2500 | 0,684164(18) | 0,01447(4) |
| Re | 0,583523(7) | 0,2500 | 0,73838(2) | 0,01857(5) |
| Cl(1) | 0,56483(5) | 0,2500 | 0,99572(13) | 0,0284(2) |
| Cl(2) | 0,65114(4) | 0,02624(13) | 0,77232(11) | 0,02936(18) |
| Cl(3) | 0,51592(4) | 0,02989(14) | 0,69611(11) | 0,03142(19) |
| Cl(4) | 0,60447(6) | 0,2500 | 0,47559(14) | 0,0289(2) |
| Cl(5) | 0,27638(5) | 0,2500 | 0,88196(14) | 0,0263(2) |
| Cl(6) | 0,78451(5) | -0,2500 | 0,67241(14) | 0,0266(2) |
| N(1) | 0,39663(19) | 0,2500 | 0,5124(5) | 0,0259(9) |
| N(2) | 0,29122(12) | 0,0581(4) | 0,5790(3) | 0,0213(5) |
| N(3) | 0,38084(12) | 0,0559(4) | 0,7961(3) | 0,0231(6) |
| O(1) | 0,43264(19) | 0,2500 | 0,0275(5) | 0,0410(10) |

Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния ($d, \text{Å}$) и валентные углы (ω , град.)

| Связь | d | Валентный угол | ω | Валентный угол | ω |
|----------|------------|----------------|------------|-----------------|-----------|
| Pt—N(1) | 2,078(4) | N(3)—Pt—N(2) | 89,10(12) | Cl(1)—Re—Cl(3) | 91,43(3) |
| Pt—N(2) | 2,062(3) | N(3)—Pt—N(1) | 91,00(12) | Cl(1)—Re—Cl(2) | 90,34(3) |
| Pt—N(3) | 2,056(3) | N(2)—Pt—N(1) | 91,88(12) | Cl(3)—Re—Cl(2) | 88,91(4) |
| Pt—Cl(5) | 2,2955(12) | N(3)—Pt—Cl(5) | 87,10(9) | Cl(3)—Re—Cl(4) | 89,31(3) |
| Re—Cl(1) | 2,3341(12) | N(2)—Pt—Cl(5) | 90,04(9) | Cl(2)—Re—Cl(4) | 88,93(3) |
| Re—Cl(2) | 2,3671(9) | N(1)—Pt—Cl(5) | 177,28(13) | Cl(3)—Re—Cl(2)# | 178,10(3) |
| Re—Cl(3) | 2,3577(9) | N(3)—Pt—N(2)# | 177,00(12) | Cl(1)—Re—Cl(4) | 178,95(5) |
| Re—Cl(4) | 2,3924(12) | | | | |

Термогравиметрические измерения в атмосфере H_2 проведены на термовесах TG 209 F1 Iris фирмы NETZSCH (масса навески 19,539 мг, Al_2O_3 -тигель, скорость нагрева 10 град./мин). Обработка результатов проведена с использованием стандартного пакета программного обеспечения Proteus Analysis [6]. Кривая термического разложения приведена на рис. 1. На первой ступени (120—200 °C) происходит обезвоживание образца (рассчитанное содержание воды в соли составляет 2,3 %). К 465 °C потеря массы составила 49,2 %, что соответствует образованию металлической фазы (вычисленное значение потери массы — 49,6 %).

Рис. 1. Кривая потери массы при термическом разложении $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере гелия

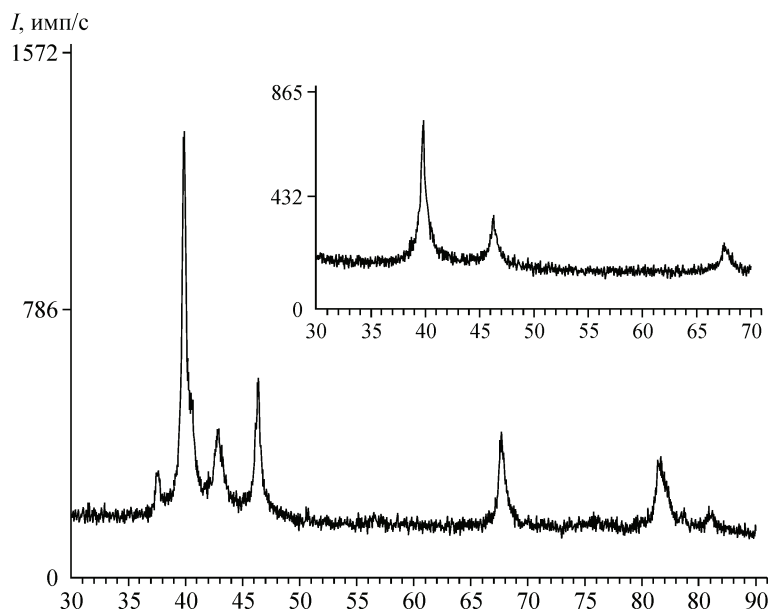


Рис. 2. Дифрактограмма образца, полученного при термическом разложении $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в атмосфере гелия при 840°C . На вставке показаны результаты полнопрофильного уточнения

веден с использованием базы данных PDF-2 [7]. Дифрактограммы представлены на рис. 2. Параметры элементарных ячеек (ПЭЯ) обнаруженных фаз определены путем полнопрофильного уточнения в диапазоне углов 2θ $90\text{--}160^\circ$ (шаг $0,03^\circ$ 2θ , накопление 20 с). Использована программа полнопрофильного уточнения PowderCell 2.4 [8], пики описывали функцией псевдо-Войта.

Фрагменты кристаллической структуры $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний показаны на рис. 3.

Координационный полиэдр атома Re, искаженный октаэдр, образованный шестью атомами Cl. Расстояния Re—Cl лежат в интервале $2,334(1)\text{--}2,392(1)\text{ \AA}$, а отклонения валентных углов Cl—Re—Cl от 90° не превышают $1,8^\circ$. Литературные значения расстояний Re—Cl в соединениях $A_2[\text{ReCl}_6]$ ($A = \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Ag}^+, \text{NH}_4^+$) с идеальным октаэдрическим окружением атома Re лежат в пределах $2,353\text{--}2,362\text{ \AA}$ [8].

Координационный полиэдр атома Pt, искаженный октаэдр, образованный пятью атомами N аминогрупп и атомом Cl. Расстояния Pt—N лежат в интервале $2,056(3)\text{--}2,078(4)\text{ \AA}$. Отклонения валентных углов N—Pt—N(Cl) от 90° не превышают $1,9^\circ$, *транс*-угол N—Pt—Cl $177,28^\circ$.

На рис. 4 показаны водородные связи N—H...O $2,821(2)\text{ \AA}$. Хлор-анион имеет относительно короткие контакты с шестью атомами азота $3,22\text{--}3,29\text{ \AA}$, четыре из них показаны на рис. 4 и еще два на рис. 5.

Мотив построения кристаллической структуры был определен по методике выделения трансляционных подрешеток [9], согласно которой детерминант матрицы (Δ), составленной из ин-

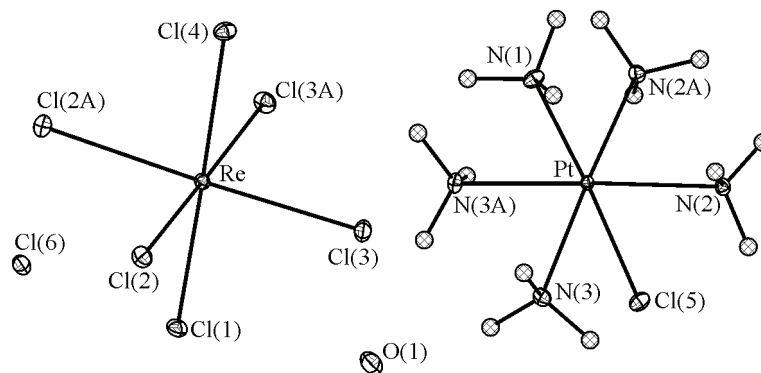


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний

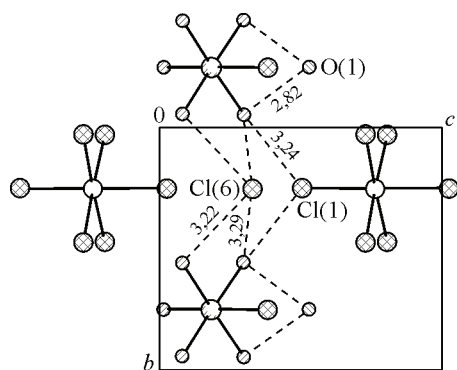


Рис. 4. Строение кристаллографической плоскости (4 0 0) в структуре $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Показаны короткие контакты $\text{O}(1)\dots\text{N}$, $\text{Cl}(6)\dots\text{N}$ и $\text{Cl}(1)\dots\text{N}$

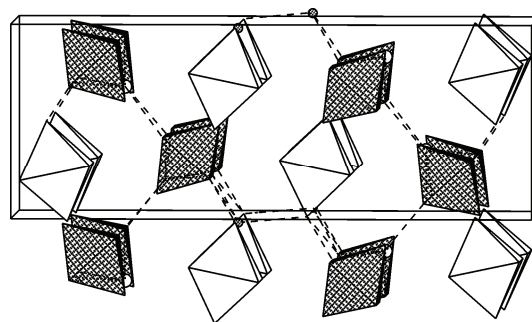


Рис. 5. Взаимное расположение фрагментов структуры $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Атомы металлов следуют узлам искаженной примитивной кубической ячейки с параметром $\sim 5,9 \text{ \AA}$. Просматривается искаженный мотив NaCl

дексов наиболее интенсивных отражений, должен быть равным числу тяжелых фрагментов в ячейке, т.е. с учетом $Z = 4$ и соотношения комплексных катионов и анионов, мы ориентировались на $\Delta = 8$. Анализ теоретической дифрактограммы показал, что наиболее симметричная подрешетка может быть выделена при использовании следующей тройки отражений от кристаллографических плоскостей (4 0 0), (0 1 1) и (0 1 -1). Векторы трансляционной подрешетки: $\mathbf{a}_k = \mathbf{a}/4$, $\mathbf{b}_k = \mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/2$, $\mathbf{c}_k = \mathbf{b}/2 - \mathbf{c}/2$. Значения параметров подъячейки: $a_k = 5,99$, $b_k = c_k = 5,85 \text{ \AA}$, $\alpha_k = 99,05$, $\beta_k = \gamma_k = 90^\circ$. Рис. 5 демонстрирует реальное взаимное расположение комплексных катионов и анионов в структуре. Можно отметить, что центральные атомы металлов Pt и Re следуют узлам найденной подрешетки, но не лежат в них точно, хорошо видна гофрировка кристаллографических плоскостей (4 0 0). Значения параметров подъячейки и чередование комплексных катионов и анионов позволяют рассматривать структуру как искаженную NaCl.

Результаты термогравиметрического исследования — образование металлической фазы к 465°C — подтверждены рентгенофазовым анализом продукта термолитиза, полученного при 500°C . Установлено, что он представляет собой твердый раствор на основе Pt с $a = 3,921(3) \text{ \AA}$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) и размерами областей когерентного рассеяния (ОКР) ~ 15 нм. При нагревании до 840°C образуется смесь двух фаз. Двухфазность конечного продукта термолитиза коррелирует с данными [10—13], где методом порошковой металлургии были получены и изучены сплавы рения с платиной. В этих работах было установлено, что двухфазная область при $T = 800^\circ\text{C}$ ограничена составами $\text{Pt}_{0,64}\text{Re}_{0,36}$ — $\text{Pt}_{0,40}\text{Re}_{0,60}$. ПЭЯ фазы на основе Re $a = 2,766(2)$ и $c = 4,446(3) \text{ \AA}$ (пр. гр. $P6_3/mmc$, ОКР ~ 19 нм) в пределах погрешности совпадают с параметрами твердого раствора $\text{Pt}_{0,25}\text{Re}_{0,75}$, полученного ранее при термолитизе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [14]. Состав второй фазы, построенной на основе Pt ($a = 3,913(2) \text{ \AA}$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, ОКР ~ 30 нм), согласно [15] можно оценить как $\text{Pt}_{0,90}\text{Re}_{0,10}$. В [16, 17] при термическом разложении близких по составу солей $(\text{NH}_4)_2[\text{ReCl}_6]_{0,50}[\text{PtCl}_6]_{0,50}$ и $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]_{0,50}[\text{ReCl}_6]_{0,50}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ также были получены двухфазные продукты с близкими по составу твердыми растворами на основе Pt и Re. Использование таких биметаллических солей позволяет получать металлические фазы с любым заданным соотношением Re:Pt, но есть проблема с достижением постоянства состава исходных кристаллов. Соли со строго заданными соотношениями $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [14], $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ [18], а также исследованная в настоящей работе соль $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ лишены этого недостатка.

Авторы выражают благодарность ведущему инженеру Е.Ю. Семитуту за проведение термогравиметрического исследования.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00668).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юсенко К.В. Двойные комплексные соли гексахлоро-(бромо)металлатов(IV) (Ir, Pt, Os, Re) хлоропентаминов родия(III) и иридия(III). Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2005.
2. Задесенец А.В. Синтез и физико-химическое исследование комплексных солей — предшественников ультрадисперсных металлических порошков, содержащих Pt, Pd и некоторые неблагородные металлы. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2008.
3. Филатов Е.Ю. Получение и рентгенографическое исследование наноразмерных биметаллических порошков, содержащих платиновые металлы. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2009.
4. Собянин В.А., Снытников П.В., Козлов Д.В. и др. Способ приготовления нанесенных полиметаллических катализаторов // Патент РФ RU 2294240 С2. – 2006.
5. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.
6. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v. 4.8.1. NETZSCH-Gerätebau, Germany, 2005.
7. Powder Diffraction File. Inorganic Phases, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA. – 2009.
8. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, 2008.
9. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.
10. Воронова Л.И., Полякова В.П., Савицкий Е.М. // Металлы. – 1984. – № 1. – С. 185 – 187.
11. Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Поварова К.Б. Сплавы рения. – М.: Наука, 1965.
12. Тжебятковский В., Берак И. // Бюл. Польск. АН. – 1954. – **2**, № 1. – С. 35 – 38.
13. Rudman P.S. // J. Less-Common Met. – 1967. – **12**, N 1. – P. 79 – 81.
14. Юсенко К.В., Байдина И.А., Громилов С.А., Корнев С.В. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 3. – С. 618 – 622.
15. Быкова Е.А., Задесенец А.В., Дьячкова Т.В., Герасимов Е.Ю., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 3. – С. 563 – 568.
16. Громилов С.А., Шушарина Е.А., Задесенец А.В. // Методы исследования состава и структуры функциональных материалов. Тез. докл. 1-й Всерос. науч. конф. – Новосибирск, 2009. – С. 87.
17. Шушарина Е.А., Задесенец А.В., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 2. – С. 447 – 450.
18. Корольков И.В., Задесенец А.В., Громилов С.А., Юсенко К.В., Байдина И.А., Корнев С.В. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 3. – С. 503 – 511.