

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[\text{PbCo}(\text{NO}_2)_3(\mu\text{-OH})_2]_2$ С. П. Храненко¹, Н. В. Куратьева^{1,2}, А. В. Задесенец^{1,2},
С. А. Громилов^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: grom@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 7 мая 2014 г.

Методом рентгеноструктурного анализа монокристалла определено строение $[\text{PbCo}(\text{NO}_2)_3(\mu\text{-OH})_2]_2$. Проведен анализ геометрических характеристик, определен мотив упаковки.

DOI: 10.15372/JSC201504024

Ключевые слова: свинец, кобальт, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия, твердый раствор, сплав.

Биметаллические соединения, в частности соли, содержащие комплексные катионы и/или анионы, рассматриваются в качестве перспективных предшественников для получения различных сплавов в нанокристаллическом состоянии. Такие продукты уже находят широкое применение при разработке функциональных материалов. Так, для получения сплавов, содержащих свинец и кобальт ("... такие сплавы могут служить микроминиатюрными магнитами и работать в агрессивных средах, заменяя используемые в настоящее время сплавы на основе драгоценных металлов" [1]), необходимо синтезировать удобные предшественники. Однако, согласно фазовой диаграмме Co—Pb [2, 3], кобальт и свинец практически очень плохо растворяются друг в друге. При температурах выше $T_{\text{плавл}}$ свинца возможно образование ограниченных твердых растворов на основе гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки. При температуре 1550 °С атомы кобальта могут заместить лишь 1,15 % атомов свинца. Цель настоящей работы заключалась в получении продуктов, содержащих указанные металлы. Для решения этой задачи можно использовать термическое разложение биметаллических координационных соединений. В частности, в литературе известна комплексная соль $\text{Pb}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [4—6]. Представлялось интересным исследовать ее термические свойства и провести поиск других подобных фаз.

При проведении синтезов использовали соль $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, синтезированную по методике [7, 1786], и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ марки ХЧ.

Ориентируясь на стехиометрию соли $\text{Pb}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, при комнатной температуре сливали свежеприготовленные водные растворы 0,005 М $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и 1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, с избытком последнего на 5 %. При концентрировании на воздухе в течение пяти дней выделился кристаллический осадок темно-вишневого цвета (далее **I**). Изучение под микроскопом позволило выделить монокристалл, пригодный для проведения рентгеноструктурного анализа. В параллельном опыте при сливании свежеприготовленных водных растворов 0,02 М $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и 1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (избыток 5 %) мгновенно выпадал мелкокристаллический светло-оранжевый

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики и результаты уточнения структуры $[\text{PbCo}(\text{NO}_2)_3(\mu\text{-OH})_2]_2$

Брутто-формула	$\text{Co}_2\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_{16}\text{Pb}_2$
Молекулярный вес	876,33
Температура, К	293(2)
Размер кристалла, мм	0,10×0,08×0,06
$a, b, c, \text{Å}; \beta$, град.	15,6330(6), 7,2464(2), 13,7640(8); 117,749(1)
$V, \text{Å}^3$	1379,91(10)
Пр. группа	$C2/c$ (No 15)
$Z, d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	4, 4,218
Интервал θ , град.	2,94—27,54
Число измер. / независ. рефлексов	5856 / 1579
Число независ. рефлексов с $I \geq 2\sigma(I)$	1505
Число уточняемых параметров	127
$R_{\text{инт}}, \%$	3,14
Полнота сбора ($2\theta \leq 25,25$), %	99,1
$R_1 (wR_2), \%$	2,50 (5,48)
$R_1 (wR_2)$ для $I \geq 2\sigma(I), \%$	2,35 (5,43)
S по F^2	1,161

осадок. Его отсасывали на стеклянном фильтре, дважды промывали минимальным объемом ледяной воды, затем ацетоном и высушивали на воздухе до постоянного веса. В трех проведенных синтезах выход составил 84—85 % (далее продукт **II**).

Рентгенографическое исследование образцов **I** и **II** проведено на дифрактометрах ARL X'TRA (CuK_α -излучение, полупроводниковый детектор) и Shimadzu 7000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр) в геометрии Брэгга—Брентано при комнатной температуре. Только часть линий на дифрактограмме **I** удалось проиндексировать по кристаллографическим данным, полученным на монокристалле, что указывает на наличие неизвестных фаз. Дифрактограмма **II** (см. рис. 2, б) проиндексирована в соответствии с данными [4—6].

Рентгеноструктурный анализ монокристалла, отобранного из **I**, проведен на дифрактометре Bruker APEX DUO (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор). Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении. Атомы водорода локализованы экспериментально и уточнены с ограничением длины связи O—H на 0,98 Å. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [8]. Полученные кристаллографические данные и результаты уточнения представлены в табл. 1. Координаты и тепловые параметры атомов депонированы в банк структурных данных ICSD [5] под номером 427734. Структурными единицами являются centrosymmetric комплексы состава $[\text{PbCo}(\text{NO}_2)_3(\mu\text{-OH})_2]_2$. Значения межатомных расстояний и валентных углов, характеризующих строение комплекса, даны в табл. 2. На рис. 1, а показано строение комплекса с нумерацией атомов и эллипсоидами их тепловых колебаний. Каждый атом Co имеет слабоискаженную октаэдрическую координацию, образованную тремя атомами азота, принадлежащими нитрогруппам, и тремя атомами кислорода, принадлежащими гидроксогруппам. Средние геометрические характеристики нитрогрупп — $\text{N—O}_{\text{ср}}$ 1,235 Å, $\angle \text{ONO}_{\text{ср}}$ 120,7°. Три нитрогруппы находятся в *гран*-положении, т.е. атомы азота образуют одну из граней координационного октаэдра. Две гидроксильные группы играют роль мостиков, связывая два координационных октаэдра Co: расстояние $\text{Co}\dots\text{Co}$ 2,995(2) Å, $\angle \text{CoO}(1)\text{Co}$ 100,7(2)°. Можно отметить, что расстояния от атомов Co до мостиковых атомов O(1) несколько больше, чем до атомов O(2), связанных еще с двумя атомами свинца. Расстояние $\text{Pb}\dots\text{Pb}$ 3,955(2) Å. В окружение атома свинца входят пять атомов кислорода на расстояниях до 3 Å.

Межатомные расстояния (d , Å) и валентные углы (ω , град.) $[\text{PbCo}(\text{NO}_2)_3(\mu\text{-OH})_2]_2$

Межатомное расстояние	d	Межатомное расстояние	d	Межатомное расстояние	d
Co(1)—N(1)	1,891(5)	N(1)—O(12)	1,210(7)	O(1)—H(1)	0,979(5)
Co(1)—N(2)	1,893(5)	N(1)—O(11)	1,252(7)	O(2)—H(2)	0,979(5)
Co(1)—N(3)	1,911(5)	N(2)—O(21)	1,212(7)		
Co(1)—O(1)	1,945(4)	N(2)—O(22)	1,262(7)	Pb(1)—O(1)	2,423(4)
Co(1)—O(2)	1,936(4)	N(3)—O(32)	1,234(7)	Pb(1)—O(2)	2,364(4)
		N(3)—O(31)	1,240(7)	Pb(1)—O(2)#1	2,507(4)
Валентный угол	ω	Валентный угол	ω	Валентный угол	ω
N(1)—Co(1)—N(2)	95,4(2)	N(1)—Co(1)—O(1)	93,36(19)	O(12)—N(1)—O(11)	120,5(5)
N(1)—Co(1)—N(3)	91,9(2)	N(3)—Co(1)—O(1)	92,1(2)	O(21)—N(2)—O(22)	119,7(5)
N(2)—Co(1)—N(3)	92,3(2)	O(2)—Co(1)—O(1)	84,16(17)	O(32)—N(3)—O(31)	122,0(5)
N(1)—Co(1)—O(2)	89,5(2)	O(1)#1—Co(1)—O(1)	79,25(18)		
N(2)—Co(1)—O(2)	91,2(2)	N(1)—Co(1)—O(1)#	171,9(2)		
N(2)—Co(1)—O(1)#	91,7(2)	N(2)—Co(1)—O(1)	170,1(2)		
N(3)—Co(1)—O(1)#	91,70(19)	N(3)—Co(1)—O(2)	176,0(2)		
O(2)—Co(1)—O(1)#	86,45(17)				

Оператор симметрии, использованный для генерации эквивалентных атомов: # $-x+1, y, -z+1/2$.

Упаковку структуры $[\text{PbCo}(\text{NO}_2)_3(\mu\text{-OH})_2]_2$ в целом можно охарактеризовать следующим образом. Учитывая образование нейтрального комплекса, логично рассматривать взаимное расположение именно таких фрагментов. Был использован метод трансляционных подрешеток, предложенный в [9]. Все вычисления проведены с помощью программы [10]. Установлено, что подрешетка образована пересечением семейств плоскостей $\{200\}$, $\{-111\}$, $\{-1-11\}$ и построена на векторах: $\mathbf{a}_T = \mathbf{a}/2 + \mathbf{c}/2$, $\mathbf{b}_T = \mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/2$, $\mathbf{c}_T = -\mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/2$. Метрики подъячейки — $a_T = 7,64$, $b_T = 7,78$, $c_T = 7,78$ Å, $\alpha = 55,53$, $\beta = 67,94$, $\gamma = 67,94^\circ$ — позволяют рассматривать ее как псевдоромбоэдрическую. На рис. 1, б показана проекция структуры в направлении оси y . Кратчайшие межмолекулярные контакты $\text{H}(\text{OH})\dots\text{O}(\text{NO}_2)$ 2,468 Å.

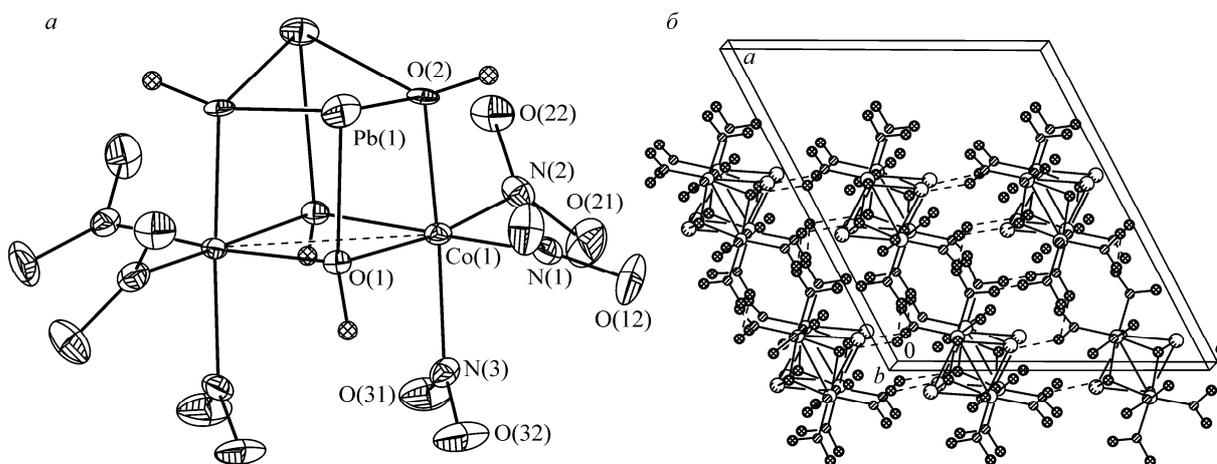


Рис. 1. Фрагменты кристаллической структуры $[\text{PbCo}(\text{NO}_2)_3(\mu\text{-OH})_2]_2$: нумерация атомов и их 50%-ые эллипсоиды тепловых колебаний (а); упаковка структуры в направлении оси y (б)

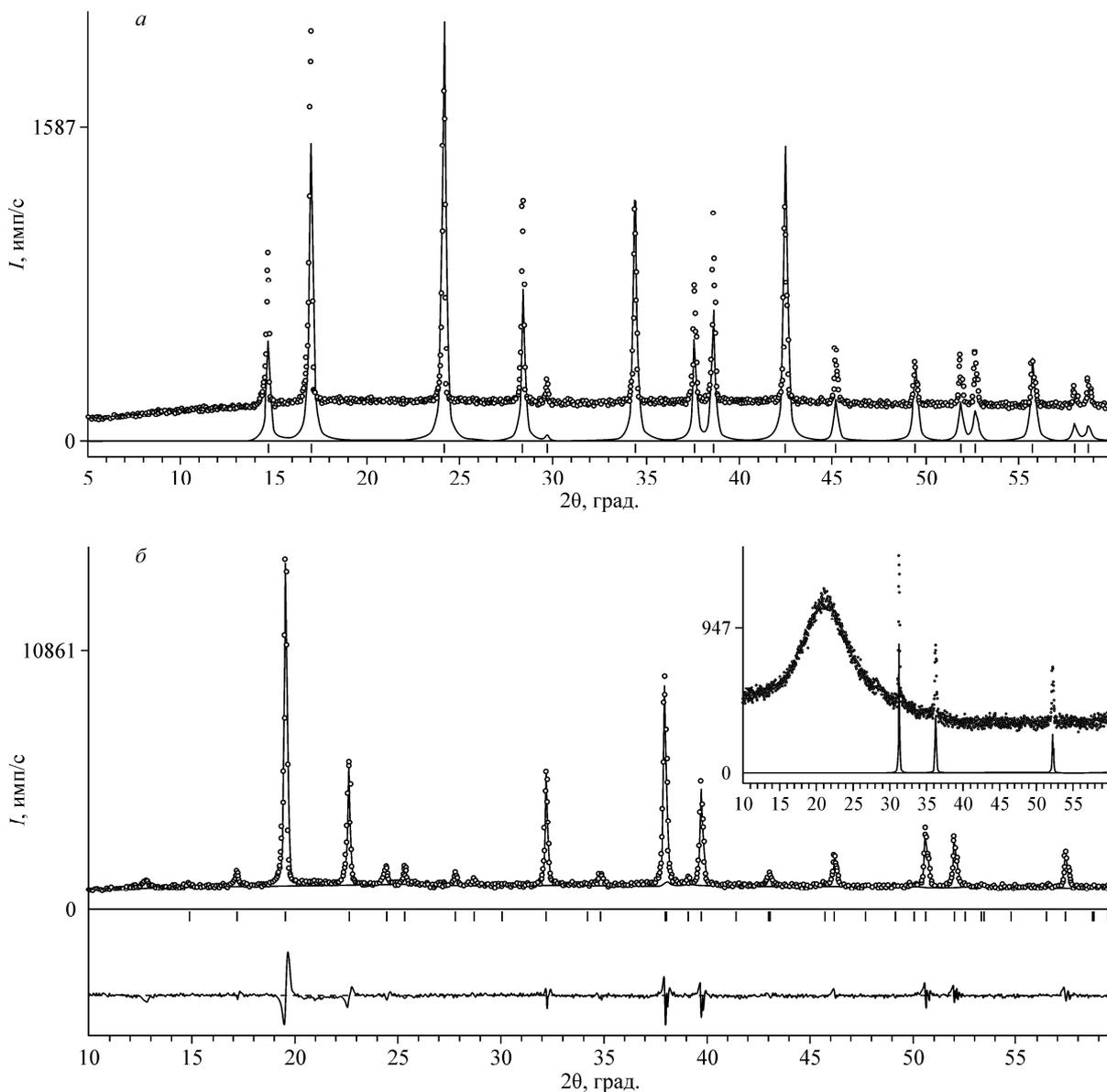


Рис. 2. Экспериментальные дифрактограммы. Исходная дифрактограмма $\text{Pb}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а). Дифрактограмма продукта, полученного при выдерживании $\text{Pb}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в сушильном шкафу при 115°C в течение 5 ч, представляет смесь соли и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (б). На вставке — дифрактограмма продукта, полученного при выдерживании $\text{Pb}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере водорода при 250°C в течение 2 ч

Термическое разложение продуктов **I** и **II** проводили в атмосфере водорода (250°C , выдерживание в течение 2 ч). В обоих случаях на дифрактограммах полученных продуктов присутствуют острые дифракционные рефлексы, соответствующие металлическому Pb (см. вставку на рис. 2, б). По данным рентгенофазового анализа (РФА) в продукте термического разложения **I** фиксируется PbO. В обоих случаях кристаллических фаз, содержащих Co, не обнаружено. Очевидно, что атомы кобальта находятся в аморфной фазе, о присутствии которой свидетельствует широкий пик в области $10\text{--}30^\circ 2\theta$. В результате установлено, что в обоих случаях параметр элементарной ГЦК ячейки Pb уменьшен в сравнении с эталонным значением $a = 4,9506$ до $4,945(3) \text{ \AA}$. Это можно трактовать следующим образом. Атомный объем (т.е. объем, приходящийся на один атом в кристаллической структуре) свинца равен $30,33 \text{ \AA}^3$, что намного больше атомного объема кобальта $11,02 \text{ \AA}^3$. Таким образом, замещение атомов свинца атомами ко-

бальта должно привести к уменьшению этой характеристики. В нашем случае атомный объем равен $30,23 \text{ \AA}^3$ и, если ориентироваться на правило Зена [11], то составы образующихся твердых растворов можно оценить как $\text{Pb}_{0,95}\text{Co}_{0,05}$. Ранее такой уровень замещения был достигнут лишь при температуре почти в 3 раза выше, т.е. при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [2].

Термическое разложение **II** в атмосфере воздуха было проведено путем выдерживания навески $0,133 \text{ г}$ в сушильном шкафу при $115 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч . Это привело к потере веса $19,6 \%$ и образованию (по данным количественного РФА) до $85 \text{ вес.}\%$ кристаллической фазы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. При этом параметр элементарной кубической ячейки a исходной соли уменьшился с $10,422(3)$ до $10,298(3) \text{ \AA}$. Полнопрофильное уточнение дифрактограмм проведено по программе PCW [12] до $R_p = 0,047$, $R_{\text{эксп}} = 0,030$, результаты показаны на рис. 2, б. Пик с относительной интенсивностью до 2% в районе $12,8^\circ 2\theta$ отнести не удалось.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суржко О.А., Левченко В.М. Электролит для осаждения сплавов кобальт-свинец. Государственный комитет Совета министров СССР по делам изобретений и открытий. 1976 г. Патент SU 529263.
2. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. – М.: Машиностроение, 2001. – Т. 2.
3. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. – М.: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии. – 1962. – Т. 1. – С. 519 – 520.
4. Ferrari A., Leandro C. // Gazzetta Chimica Italiana. – 1939. – **69**. – P. 3 – 10.
5. Inorganic Crystal Structure Database. / ICSD, Release 2014, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2014. – N 45666.
6. PDF-2. Powder Diffraction File / International Centre for Diffraction Data. Pennsylvania, USA, 2013.
7. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1964. – Т. 5.
8. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
9. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.
10. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1013 – 1018.
11. Пирсон У. Кристаллохимия металлов и сплавов. Т. 1. – М.: Мир, 1977.
12. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – **29**. – P. 301 – 302.