

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ © 2010 А.Б. Венедиктов¹, А.П. Тютюнник², С.А. Громилов^{1*}¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Статья поступила 23 декабря 2009 г.

С доработки — 19 января 2010 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование поликристаллов комплексной соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (автодифрактометр STADI-P, $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение, позиционно-чувствительный детектор). Кристаллографические характеристики: $a = 9,2447(2)$, $b = 7,3122(1)$, $c = 9,2005(1)$ Å, $\beta = 109,938(1)^\circ$, пр. гр. $P2_1/m$, $V = 584,67(2)$ Å³.

Ключевые слова: фосфат хлоропентаммин платины(IV), рентгеноструктурный анализ поликристаллов.

Как было показано Л.А. Чугаевым [1], при нагреве суспензии $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ в растворе NH_3 в присутствии Na_2HPO_4 быстро образуется осадок, которому позднее была приписана формула $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{PO}_4$ [2]. Какие-либо свойства этого продукта до сих пор оставались совершенно не изученными, в отличие от его хлоридного аналога.

Фосфатная соль хлоропентаммина платины была получена нами по следующей методике. Навеску $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ смешивали с двойным по весу количеством Na_2HPO_4 и обрабатывали водой до растворения Na_2HPO_4 , а затем прибавляли концентрированный NH_3 , чтобы мольное соотношение $\text{NH}_3:\text{Pt}$ составляло около 90:1. При осторожном кипячении смеси в течение 10—12 мин желтый осадок $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ постепенно исчез, а образовался белоснежный поликристаллический осадок.

Общепринятый способ определения содержания Pt прокаливанием полученного комплекса в атмосфере водорода до $T \approx 800$ °С по данным рентгенофазового анализа (РФА) приводил к образованию смеси фосфидов платины. При обработке комплекса избытком концентрированный HCl на холоду выделялся осадок, состав которого по данным РФА, ДТА, ИКС, элементного анализа и ЭСП растворов отвечал $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Это полностью согласуется с данными работ [1, 3] и однозначно доказывает наличие катиона $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$. Попытки прямого гравиметрического определения содержания фосфат-ионов по методике [4] не привели к успеху из-за выпадения осадка фосфата хлоропентаммин платины(IV) в слабощелочных растворах.

ИК спектр синтезированного продукта имеет интенсивные полосы в области 1000—1060 cm^{-1} . По данным работы [4], они относятся к характеристичным колебаниям $\nu(\text{P}—\text{O})$ и свидетельствуют о существовании внешнесферных анионов в форме PO_4^{3-} . Спектры протонированных фосфатов имеют более сложный вид. Кроме того, фосфаты гидратированы: полоса при 3282 cm^{-1} относится к валентным, а полосы в области 1600—1640 cm^{-1} — к деформационным колебаниям связи (O—H) в гидратах [4].

Термограмма $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{PO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в гелии имеет ступень со слабым наклоном в области 100—200 °С с потерей массы от 8,1 до 9,8 %, откуда легко вычисляется величина $n = 2,0 \pm 0,2$. Таким образом, фосфат хлоропентаммин платины(IV) является дигидратом.

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

Т а б л и ц а 1

Координаты и тепловые факторы атомов

АТОМ	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{изотр}}, \text{\AA}^2$	АТОМ	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{изотр}}, \text{\AA}^2$
Pt	0,6552(2)	0,2500	0,7538(2)	0,021*	O(3)	0,721(2)	0,7500	0,885(2)	0,035
Cl	0,5022(8)	0,2500	0,4905(7)	0,019	O(4)	0,746(1)	0,924(2)	0,124(1)	0,035
P	0,7847(9)	0,7500	0,0568(8)	0,020	N(1)	0,517(2)	0,042(2)	0,790(2)	0,035
O(1w)	0,8537(1)	0,060(1)	0,410(1)	0,035	N(2)	0,804(2)	0,457(1)	0,715(2)	0,035
O(2)	0,949(2)	0,7500	0,117(2)	0,035	N(3)	0,793(4)	0,2500	0,987(2)	0,035

* Характеристики анизотропных колебаний атома Pt: $U_{11} = 0,045$, $U_{22} = 0,012$, $U_{33} = 0,011$, $U_{12} = 0$, $U_{13} = 0,015$, $U_{23} = 0$.

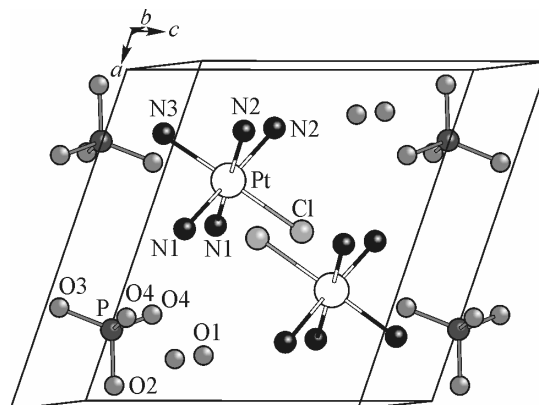
Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния (d , \AA) и валентные углы (ω , град.)

Связь	d	Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
Pt—Cl	2,352(6)	P—O(2)	1,425(16)	Cl—Pt—N(1)	88,7(5)	N(2)—Pt—N(3)	88,1(6)
Pt—N(1)	2,085(14)	P—O(3)	1,491(14)	Cl—Pt—N(2)	91,4(4)	O(2)—P—O(3)	113,3(11)
Pt—N(2)	2,157(13)	P—O(4)	1,511(11)	Cl—Pt—N(3)	179,35(1)	O(2)—P—O(4)	102,3(7)
Pt—N(3)	2,086(20)			N(1)—Pt—N(2)	88,5(5)	O(3)—P—O(4)	111,6(6)
				N(1)—Pt—N(3)	91,7(6)		

Так как многократные попытки получения монокристалла успеха не имели, было проведено исследование поликристаллического образца. Дифрактограмма синтезированной комплексной соли была получена на автодифрактометре STADI-P ($\text{CuK}\alpha_1$ -излучение, мини-PSD, геометрия "на прохождение", интервал углов 2θ 2—120°, шаг сканирования 0,02°, комнатная температура). В качестве внешнего стандарта использовали поликристаллический кремний ($a = 5,43075(5) \text{\AA}$). Индексирование проведено в моноклинной ячейке с параметрами: $a = 9,2447(2)$, $b = 7,3122(1)$, $c = 9,2005(1) \text{\AA}$, $\beta = 109,938(1)^\circ$, пр. гр. $P2_1/m$, $V = 584,67(2) \text{\AA}^3$. "Лишних" отражений на дифрактограмме не выявлено, что доказывает однофазность синтезированного продукта.

Модель кристаллической структуры определена по программе EXPO [6]. Для ее уточнения использовали программу GSAS [7]. Профили дифракционных линий аппроксимировали функцией псевдо-Войта, уровень фона задавали в виде комбинации из 15 полиномов Чебышева. В результате расшифровки структуры был определен состав синтезированного соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Атомы водорода не локализованы. Уточнение тепловых колебаний атома Pt проведено в анизотропном приближении, а N, O, P и Cl — в изотропном. При окончательном уточнении все ограничения на геометрию фрагментов структуры были сняты. Значения факторов расходимости: $wR_p = 2,67$, $R_p = 1,98$, $\chi^2 = 3,34$, $R(F^2) = 5,86\%$. Координаты атомов даны в табл. 1, а межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 2.



Кристаллическая структура $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Атомы водорода не показаны

Кристаллическая структура $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с нумерацией атомов показана на рисунке. Кратчайшие контакты $\text{O} \dots \text{O}$ и $\text{N} \dots \text{O}$ между анионами $(\text{PO}_4)^{3-}$ и молекулами кристаллизационной воды 2,9 Å.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чугаев Л.А. // Изв. Ин-та платины. – 1926. – Вып. 4. – С. 3 – 43.
2. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы (справочник) / Под ред. И.И. Черняева. – М.: Наука, 1964.
3. Юсенко К.В., Задесенец А.В., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 4. – С. 749.
4. Corbridge O.E.C., Lowe E.J. // J. Chem. Soc. – 1954. – P. 453 – 502.
5. Firsching F.H. // Anal. Chem. – 1961. – **33**, № 7. – P. 873 – 874.
6. Altomare A., Burla M.C., Camalli M. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**. – P. 339.
7. Larson A.C., Von Dreele R.B. // GSAS LANSCE, MS-H805. – Los Alamos Natl. Lab. Los Alamos, NM 87545.