

УДК 548.736

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ $[M^I(NH_3)_5Cl][M^{II}Br_6]$
($M^I = Rh, Ir$; $M^{II} = Re, Ir$)**© 2010 К.В. Юсенко^{1,2}, Е.А. Шушарина^{1,3}, С.А. Громилов^{1,3*}¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Рур-Университет, Бохум, Германия³Новосибирский государственный университет

Статья поступила 28 октября 2009 г.

По данным рентгеновской дифрактометрии поликристаллов уточнены кристаллические структуры двойных комплексных солей $[Rh(NH_3)_5Cl][ReBr_6]$ и $[Ir(NH_3)_5Cl][ReBr_6]$. Определена структура $[Rh(NH_3)_5Cl][IrBr_6]$. Для построения исходных моделей был применен метод Монте-Карло, реализованный в прямом пространстве. Дальнейшее уточнение проводили методом Ритвельда. Показано, что такой подход является применимым для уточнения кристаллических структур, построенных из жестких изолированных полиэдров, и может быть использован для установления строения солей, не имеющих структурных аналогов.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, полнопрофильный анализ, метод Ритвельда, кристаллохимия, двойные комплексы соли Rh, Ir и Re, Ir.

ВВЕДЕНИЕ

Не всегда актуальные для исследовательских и практических нужд соединения и фазы удается получить в виде монокристалла, пригодного для рентгеноструктурного анализа. Именно поэтому среди специалистов в области кристаллохимии не ослабевает интерес к методам установления кристаллических структур на основе данных рентгеновской дифрактометрии поликристаллов. С развитием метода (как аппаратной составляющей, так и программного обеспечения) расшифровка кристаллической структуры поликристаллических фаз из сложно решаемой (а часто и просто не решаемой) задачи превратилась в рутинный эксперимент. К настоящему времени в литературе появилось достаточное число исчерпывающих руководств по установлению кристаллической структуры на основании анализа только данных рентгеновской дифрактометрии поликристаллов, причем полученных на серийных лабораторных дифрактометрах. Отметим здесь основные из них, появившиеся в последнее время, коллективные монографии [1, 2] и обзорные статьи [3—5]. Однако, несмотря на значительный прогресс в данной области, все-таки существуют ограничения в применении данного метода. Во-первых, требования к качеству и полноте исходных данных [6]. Во-вторых, практическая невозможность решения структур с большим количеством атомов в независимой части ячейки без привлечения дополнительной информации о геометрии молекул и их относительном расположении в кристаллической структуре [7]. Наиболее сложной частью установления новой структуры является нахождение структурного мотива и построение полной модели, которая затем будет уточнена методом полнопрофильного анализа Ритвельда.

Установление кристаллической структуры методом порошка значительно упрощается при использовании информации о строении и размере полиэдров или молекул, образующих кри-

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

сталл, межатомных и межмолекулярных расстояний, упаковки молекул в кристалле. Одним из перспективных подходов является алгоритм, реализованный в программном комплексе FOX [8]. Основой данного подхода является метод Монте-Карло, реализованный в прямом пространстве. Если геометрия структурных блоков известна, то на первом этапе расшифровки кристаллической структуры необходимо найти положения их центров масс в ячейке и взаимную ориентацию. Далее проводится уточнение отдельных характеристик блоков методом Ритвельда. Такой подход, первоначально разработанный для установления кристаллических структур сложных гидридов металлов, зарекомендовал себя как быстрый, эффективный и относительно простой метод установления кристаллических структур как органических, так и сложных неорганических фаз [9].

Объектом нашего интереса являются двойные комплексные соли (ДКС), содержащие в своем составе одновременно координационные катионы и анионы. Такие соединения интересны не только как предшественники для получения наноразмерных полиметаллических фаз, но и как модельные объекты для изучения упаковок изометричных координационных частиц, а также частиц более сложной геометрии. Кристаллическое строение большинства ДКС установлено методом РСА монокристалла (см., например, [10]). Одной из наиболее полно изученных групп ДКС являются соли состава $[M^I(NH_3)_5Cl][M^{II}Cl_6]$ и $[M^I(NH_3)_5Cl][M^{II}Br_6]$ ($M^I = Co, Rh, Ir, Ru, Os$; $M^{II} = Os, Pt, Re, Ir$). Все хлоридные соли этого ряда изоструктурны между собой, что позволило в ряде случаев провести уточнение структур по данным исследования поликристаллов, используя в качестве исходной модели известные ранее аналоги [11]. Бромидные ДКС часто имеют отличную от хлоридных кристаллическую структуру и неизоструктурны между собой. Относительно низкая растворимость бромидных солей $[M^I(NH_3)_5Cl][M^{II}Br_6]$ не позволяет получить их в виде совершенных монокристаллов, так что кристаллические структуры были установлены только для двух солей состава $[Rh(NH_3)_5Cl][PtBr_6]$ [12] и $[Rh(NH_3)_5Cl][ReBr_6]$ [13]. Именно поэтому для установления кристаллических структур бромидов есть только один путь — использовать рентгенографические данные исследования поликристаллов.

Целью данной работы является определение кристаллических структур $[Rh(NH_3)_5Cl] \times [ReBr_6]$, $[Ir(NH_3)_5Cl][ReBr_6]$ и $[Rh(NH_3)_5Cl][IrBr_6]$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $[Rh(NH_3)_5Cl][ReBr_6]$ и $[Ir(NH_3)_5Cl][ReBr_6]$ описан нами в работах [13, 14].

Для синтеза ДКС $[Rh(NH_3)_5Cl][IrBr_6]$ смешивали теплый водный раствор $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (0,024 М) и раствор $K_2[IrBr_6]$ (0,025 М). Иридиевую соль брали в 5%-м мольном избытке по отношению к стехиометрии 1:1. Быстро образовывались кристаллы фиолетового цвета, которые отфильтровывали через 30 мин, промывали водой, ацетоном, сушили на воздухе. Выход 84—93 %. Найдено, %: Rh+Ir — $33,3 \pm 0,2$. Вычислено, %: Rh+Ir — 33,01. ИК спектр, cm^{-1} : 3279(с), 3191(ср), $\nu(NH_3)$; 1628 ($\delta_d(NH_3)$); 1317(с) ($\delta_s(NH_3)$); 820 ($\rho_r(NH_3)$).

Поликристаллы синтезированных ДКС были изучены на дифрактометре STADI-P STOE (CuK_α -излучение, позиционно-чувствительный детектор, область углов $2\theta = 2—120^\circ$ (для $[Rh(NH_3)_5Cl][IrBr_6]$ 2—70°), шаг $0,02^\circ$, время накопления — 2040 с на точку). Во всех случаях образцы оказались однофазными, дифрактограммы были полностью проиндексированы по параметрам ячеек, приведенным в табл. 1.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

$[Rh(NH_3)_5Cl][ReBr_6]$. Кристаллическое строение этой фазы ранее было установлено методом РСА монокристалла [13], качество которого, впрочем, было невысоким ($R = 14,9\%$). Тем не менее имелись геометрические характеристики, на которые можно было ориентироваться при отработке методики расшифровки и уточнения структуры. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии. Объем ячейки позволяет разместить 8 октаэдров (4 катиона и 4 аниона), таким образом, независимых катионов и анионов окажется по 2. Исходную модель строили с помощью комплекса программ FOX [8, 15]. В качестве стартовой модели использовали два

Т а б л и ц а 1

 Кристаллоструктурные характеристики фаз $[M^I(NH_3)_5Cl][M^{II}Br_6]$

Параметр	$[Rh(NH_3)_5Cl][ReBr_6]$ [13]	$[Rh(NH_3)_5Cl] \times$ $\times [ReBr_6]$	$[Ir(NH_3)_5Cl][ReBr_6]$	$[Rh(NH_3)_5Cl][IrBr_6]$	$[Rh(NH_3)_5Cl] \times$ $\times [PtBr_6]$ [12]
Состояние	Монокристалл	Поликристалл	Поликристалл	Поликристалл	Монокристалл
Цвет	Красный	Красный	Фиолетовый	Фиолетовый	Красный
Пр. группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/m$	$P2_1/m$
$a, \text{Å}$	8,541(5)	8,571(5)	8,583(5)	12,030(6)	12,013(2)
$b, \text{Å}$	12,015(6)	12,086(6)	12,099(6)	8,532(5)	8,401(2)
$c, \text{Å}$	16,496(9)	16,569(6)	16,592(6)	16,382(6)	15,999(3)
$\alpha, \text{град.}$	73,695(10)	73,80(1)	73,76(1)	90	90
$\beta, \text{град.}$	89,746(9)	89,43(1)	89,46(1)	106,23(1)	91,13(3)
$\gamma, \text{град.}$	89,676(9)	89,25(1)	89,24(1)	90	90
$V, \text{Å}^3$	1624,7	1648,1	1654,0	1614,4	1614,3
Z	4	4	4	4	4
Мол. вес	889,14	889,14	978,45	895,15	898,01
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	3,624	3,583	3,929	3,683	3,695
Количество точек	—	5900	5900	2950	—
Количество N_{obs} / независ. рефл. N_{var}	—	4910 / 4901	4924 / 4915	548 / 543	—
R_p^*	—	4,8	8,2	7,1	—
R_{wp}	—	6,72	11,9	11,3	—
R_B	—	9,5	13,8	14,9	—
GOOF	—	4,68	4,55	5,00	—
$M^I-N, \text{Å}$	2,02(4)—2,12(3)	2,07(4)—2,13(4)	2,08(9)—2,19(8)	2,08(4)—2,09(3)	2,02(5)—2,16(5)
$M^I-Cl, \text{Å}$	2,30(1), 2,34(1)	2,26(2), 2,28(2)	2,40(4), 2,36(6)	2,34(4), 2,34(3)	2,31(2), 2,33(2)
$\angle N-M^I-N, \text{град.}$	87,1(2)—93,3(2)	89,5(2)—90,4(2)	89(3)—91(3)	89,8(6)—90,3(8)	85(2)—96(2)
$\angle N-M^I-Cl, \text{град.}$	178,6(13), 179,4(11)	179,7(9), 179,8(12)	180(2), 180(3)	180(1), 180(3)	175,5(1), 176,8(1)
$M^{II}-Br, \text{Å}$	2,461(5)—2,532(5)	2,44(2)—2,60(2)	2,48(3)—2,54(4)	2,48(2)—2,53(2)	2,448(7)—2,505(7)
$\angle Br-M^{II}-Br, \text{град.}$	87,1(2)—92,5(2)	88,2(5)—91,9(5)	89(1)—91(1)	89,6(8)—90,6(9)	88,2(2)—93,3(3)
ISCD №	—	421155	421154	421153	—

* R_p , R_{wp} и R_B были автоматически рассчитаны согласно уравнениям, используемым в комплексе программ Jana2006 [17].

правильных октаэдра $[ReBr_6]$ с расстояниями $Re-Br$ 2,50 и два октаэдра $[RhN_5Cl]$ с расстояниями $Rh-N$ 2,08 и $Rh-Cl$ 2,30 Å и углами 90°, расположенными произвольно в элементарной ячейке. На нулевом цикле уточнения было проведено разложение профиля дифрактограммы на одиночные отражения методом Ле Бэйла [16], когда интенсивности рассматриваются как уточняемые параметры. Полученные профильные параметры линий в дальнейшем не уточняли. Затем при зафиксированной геометрии октаэдров (межатомные расстояния варьировали в пределах $\pm 0,02 \text{ Å}$, а валентные углы $\pm 0,1^\circ$) было проведено 5 независимых циклов поиска модели методом Монте-Карло (каждый цикл состоял из 10^6 шагов). В результате суммарный R -фактор составил ~15 %, что свидетельствует о правильности нахождения модели. Уточнение структур-

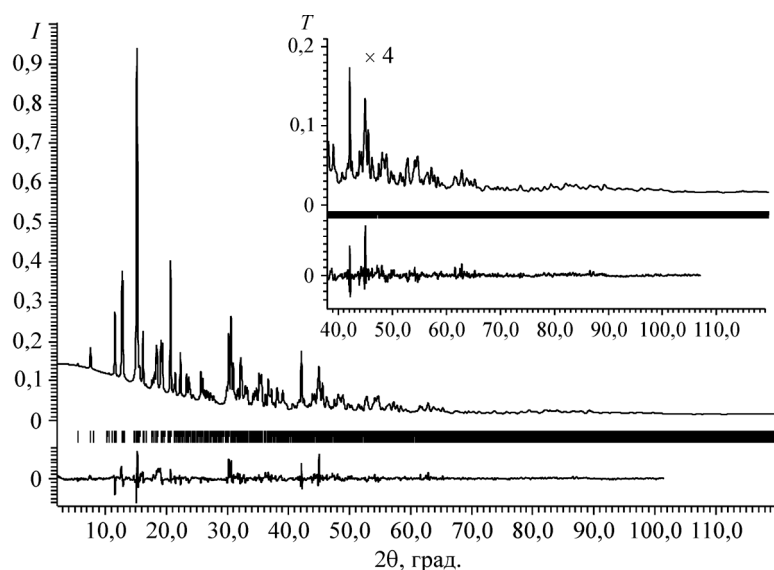


Рис. 1. Результат уточнения методом Ритвельда кристаллической структуры $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$: экспериментальная кривая (вверху); разность между экспериментальной и рассчитанной кривыми по результатам уточнения (внизу); рассчитанные положения рефлексов обозначены вертикальными отрезками

ных и профильных параметров методом Ритвельда провели с помощью комплекса программ Jana2006 [17]. На первом этапе были уточнены параметры фона (полином десятой степени), параметры профиля линий в виде функции псевдо-Войта, параметры ячейки, сдвиг нуля и сдвиг образца относительно оси гониометра. На втором этапе были уточнены структурные параметры катионов и анионов с использованием ограничений на длины связей и углы между ними, взятые из известных литературных данных. Параметры тепловых колебаний были заданы для всех атомов одинаковыми ($U_{\text{изо}} = 0,03 \text{ \AA}^2$) и на этом этапе не уточнялись. На третьем этапе уточнялись все указанные выше параметры. С помощью методики Марша—Доллаза была учтена преимущественная ориентация кристаллитов в образце в направлении $[1\ 0\ 0]$. Результаты уточнения представлены в табл. 1 и на рис. 1. В структуре можно выделить специфические взаимодействия $\text{Br}\dots\text{Br}$ 3,42—3,66 и $\text{Br}\dots\text{Cl}$ 3,63—3,66 Å.

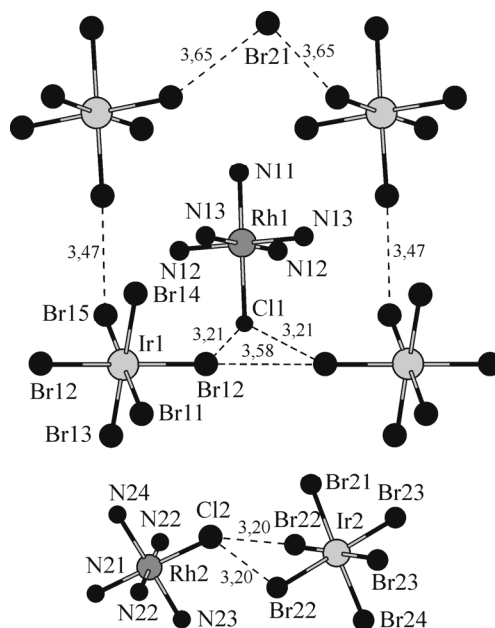
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$. Близость положений и интенсивностей дифракционных линий $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$ и $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$ указывает на их изоструктурность. Процедура расшифровки структуры была аналогична описанной выше. В качестве стартовой модели использовали два правильных октаэдра $[\text{ReBr}_6]$ с расстояниями Re—Br 2,50 и два октаэдра $[\text{IrN}_5\text{Cl}]$ с расстояниями Ir—N 2,08 и Ir—Cl 2,30 Å и углами 90° , расположенными произвольно в элементарной ячейке. На последнем этапе уточняли все структурные параметры, преимущественная ориентация кристаллитов выявлена не была. Результаты уточнения представлены в табл. 1. В структуре можно выделить специфические взаимодействия $\text{Br}\dots\text{Br}$ 3,51—3,61 и $\text{Br}\dots\text{Cl}$ 3,52 Å.

$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$. Эта соль изоструктурна $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}$). Подробное описание структуры с $\text{M} = \text{Os}$ дано в работе [18]. Процедура расшифровки структуры была аналогична вышеописанной. В качестве стартовой модели использовали два правильных октаэдра $[\text{IrBr}_6]$ с расстояниями Ir—Br 2,50 и два октаэдра $[\text{RhN}_5\text{Cl}]$ с расстояниями Rh—N 2,08 и Rh—Cl 2,30 Å и углами 90° , расположенными произвольно в элементарной ячейке. Преимущественная ориентация кристаллитов не выявлена. Специфические взаимодействия $\text{Br}\dots\text{Br}$ и $\text{Br}\dots\text{Cl}$ показаны на рис. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Анализ кристаллографических характеристик показывает, что, несмотря на изоформульность, структуры солей $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) не изоструктурны с $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}$). Сопоставляя результаты PCA монокристаллов $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$ и $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$, в работе [13] мы показали наличие специфических взаимодействий: $\text{Br}\dots\text{Br}$ равны 3,48—3,60 и $\text{Br}\dots\text{Cl}$ — 3,56—3,60 Å. Такие взаимодействия могут влиять на

Рис. 2. Фрагменты кристаллической структуры $[Rh(NH_3)_5Cl][IrBr_6]$. Показаны специфические взаимодействия Br...Br и Br...Cl



геометрические характеристики фрагментов структуры. Основные геометрические характеристики комплексных катионов $[Rh(NH_3)_5Cl]^{2+}$ в изученных структурах и структурах, где специфические взаимодействия отсутствуют: $[Rh(NH_3)_5Cl][OsCl_6]$ [18], $[Rh(NH_3)_5Cl]_2[MCl_6]Cl_2$ ($M = Pt, Ir, Os, Re$) [19—21], $[Rh(NH_3)_5Cl](ReO_4)_2$ [22], $[Rh(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$ [23], $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ [24], показаны в табл. 2. В целом, значения хорошо коррелируют между собой, таким образом, наличие специфических взаимодействий в структуре не оказывает на них существенного влияния.

Характеристики комплексных катионов $[Rh(NH_3)_5Cl]^{2+}$ в структуре $[Rh(NH_3)_5Cl][ReBr_6]$, полученные по данным исследования моно- и поликристаллов, удовлетворительно коррелируют между собой (см. табл. 1). То же можно сказать о геометрических характеристиках аниона $[ReBr_6]^{2-}$, в ГЦК-структурах $K_2[ReBr_6]$ [25, № 23770] и $(NH_4)_2[ReBr_6]$ [25, № 412159] расстояния Re—Br равны 2,483(4) и 2,506(1) Å соответственно. Это свидетельствует о том, что выполненная нами процедура независимого определения кристаллической структуры корректна.

Анализируя данные табл. 1, можно отметить, что параметры элементарной моноклинной ячейки $[Rh(NH_3)_5Cl][IrBr_6]$ близки к параметрам триклинных ячеек $[Ir(NH_3)_5Cl][ReBr_6]$

Т а б л и ц а 2

Геометрические характеристики комплексного катиона $[Rh(NH_3)_5Cl]^{2+}$

Комплекс	Rh—N, Å	Rh—Cl, Å	∠N—Rh—N, град.	∠N—Rh—Cl, град.
$[Rh(NH_3)_5Cl][ReBr_6]$ [Наст. работа]	2,07—2,14	2,26, 2,28	89,5—90,4	179,7, 179,8
$[Rh(NH_3)_5Cl][ReBr_6]$ [13]	2,02—2,12	2,30, 2,34	87,1—93,3	178,6, 179,4
$[Rh(NH_3)_5Cl][IrBr_6]$ [Наст. работа]	2,08—2,09	2,34, 2,34	89,8—90,3	179,9, 179,8
$[Rh(NH_3)_5Cl][PtBr_6]$ [12] Диапазон	2,02—2,16 2,02—2,16	2,31, 2,33 2,26—2,34	85—92 85—93,3	175,5, 176,8 175,5—179,8
$[Rh(NH_3)_5Cl]_2[OsCl_6]$ [18]	2,00(5)—2,15(5)	2,31(1), 2,34(1)	89,2(8)—93,1(2)	177(1)—178(1)
$[Rh(NH_3)_5Cl]_2[PtCl_6]Cl_2$ [19]	2,072(5)—2,082(4)	2,343(2)	88,6(2)—90,7(2)	179,8(1)
$[Rh(NH_3)_5Cl]_2[IrCl_6]Cl_2$ [20]	2,069(3)—2,075(3)	2,341(1)	89,0(2)—91,6(1)	179,9(1)
$[Rh(NH_3)_5Cl]_2[OsCl_6]Cl_2$ [21]	2,055(4)—2,069(3)	2,336(1)	89,8(1)—91,8(1)	179,6(1)
$[Rh(NH_3)_5Cl]_2[ReCl_6]Cl_2$ [21]	2,055(5)—2,074(5)	2,338(2)	89,6(2)—92,1(2)	179,1(2)
$[Rh(NH_3)_5Cl](ReO_4)_2$ [22]	2,058(8)—2,071(5)	2,351(2), 2,341(2)	89,0(2)—91,5(2)	178,9(2), 179,7(2)
$[Rh(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$ [23]	2,065(2)—2,083(11)	2,352(4)	89,2(2)	180
$[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ [24] Диапазон	2,051(4)—2,057(3) 2,00—2,15	2,356(2) 2,31—2,34	89,8(2)—90,7(1) 88,6—93,1	179,5(1) 177—180

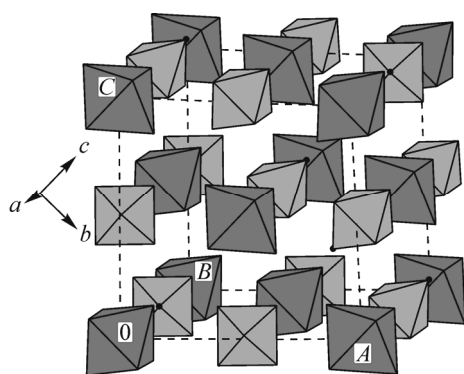


Рис. 3. Мотив расположения катионов и анионов в структуре $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$. Атомы хлора показаны черными точками. Плоскость AB — $(0\ -1\ 2)$, BC — $(0\ 1\ 2)$, AC — $(2\ 0\ 0)$

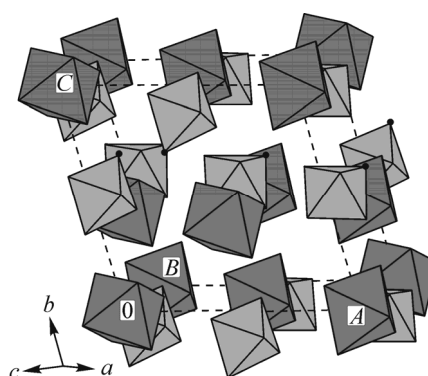


Рис. 4. Мотив расположения катионов и анионов в структуре $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$. Атомы хлора показаны черными точками. Индексы плоскостей: AB — $(0\ 2\ 0)$, BC — $(-1\ 0\ 2)$, AC — $(1\ 0\ 2)$

и $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$. Очевидно, что должны совпадать мотивы взаимного расположения комплексных анионов и катионов. Действительно, сравнительный кристаллохимический анализ показывает, что все изученные структуры построены по принципу NaCl (каждый катион окружен шестью анионами и наоборот), что хорошо видно на рис. 3, где показан мотив расположения катионов и анионов в структуре $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$. Такой же мотив построения кристаллической структуры можно определить по методике выделения трансляционных подрешеток [26], согласно которой детерминант матрицы (Δ), составленной из индексов наиболее интенсивных отражений, должен быть равным числу тяжелых фрагментов ($N_{\text{ТФ}}$) в ячейке. Формульная единица $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$ содержит 2 таких фрагмента (анион и катион), с учетом $Z = 4$ получим $N_{\text{ТФ}} = \Delta = 4 \cdot 2 = 8$. Анализ теоретической дифрактограммы, вычисленной только по тяжелым атомам, показал, что наиболее симметричная подрешетка может быть выделена при использовании следующей тройки отражений от кристаллографических плоскостей: $(0\ 1\ 2)$, $(0\ -1\ 2)$ и $(2\ 0\ 0)$. Первые два отражения связаны элементом симметрии. Векторы трансляционной подрешетки: $\mathbf{a}_T = \mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/4$, $\mathbf{b}_T = -\mathbf{b}/2 + \mathbf{c}/4$, $\mathbf{c}_T = -\mathbf{a}/2$. Метрики полученной подъячейки: $a_T = 5,91$, $b_T = 5,91$, $c_T = 6,01$ Å, $\alpha_T = \beta_T = 78,84^\circ$, $\gamma_T = 92,34^\circ$. Линейные параметры близки к расстояниям металл—металл $5,72(2)$ — $6,32(2)$ Å в структуре.

При поиске трансляционной подрешетки в триклинной структуре $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$ мы ориентировались на $N_{\text{ТФ}} = \Delta = 8$. Как и в предыдущем случае, наиболее симметричная подрешетка получена для тройки отражений от кристаллографических плоскостей $(1\ 0\ 2)$, $(-1\ 0\ 2)$ и $(0\ 2\ 0)$. Векторы трансляционной подрешетки: $\mathbf{a}_T = \mathbf{a}/2 + \mathbf{c}/4$, $\mathbf{b}_T = -\mathbf{a}/2 + \mathbf{c}/4$, $\mathbf{c}_T = -\mathbf{b}/2$. Значения параметров полученной подъячейки: $a_T = 5,99$, $b_T = 5,93$, $c_T = 6,04$ Å, $\alpha_T = 79,32^\circ$, $\beta_T = 78,33^\circ$, $\gamma_T = 91,95^\circ$ близки к значениям, полученным выше для $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$. Мотив расположения катионов и анионов показан на рис. 4. Линейные параметры хорошо коррелируют с расстояниями Rh...Re $5,79(2)$ — $6,41(2)$ Å в $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$.

Анализ полученных структур на возможное присутствие элементов симметрии более высокого порядка, выполненный по комплексу программ PLATON [27], выявил для соли $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$ возможную моноклинную псевдосимметрию ($P2_1/m$, $a = 12,093$, $b = 8,578$, $c = 16,584$ Å, $\beta = 106,2^\circ$, $V = 1652$ Å³), что еще раз говорит о схожести кристаллических структур $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$ и $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$. Однако попытка определения кристаллической структуры в пространственной группе $P2_1/m$ не привела к уменьшению R -факторов, к тому же некоторые дифракционные линии остались непроиндексированными.

Таким образом, в работе проведено уточнение кристаллических структур ДКС, относящихся к обширному классу изоформульных аналогов $[\text{M}^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}^{II}\text{Br}_6]$ ($\text{M}^I = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{M}^{II} = \text{Os}, \text{Pt}, \text{Re}, \text{Ir}$). Проведенный кристаллохимический анализ расширяет знания о закономерностях плотных упаковок изометрических октаэдрических частиц и влиянии на них специфических контактов Br...Br и Br...Cl.

Полные дифрактограммы, детали уточнения кристаллических структур и координаты атомов депонированы в Немецком банке научной информации в Карлсруэ (ICSD, Fachinformationszentrum Karlsruhe, B-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany; fax: (+49)7247-808-666; e-mail crysdata@fiz-karlsruhe.de) и могут быть свободно получены, в том числе у авторов. Номера ICSD изученных фаз даны в последней строке табл. 1.

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. А.В. Тютюннику (Институт химии твердого тела УРО РАН) за съемку поликристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Structure determination from powder diffraction data / Ed. W.I.F. David, K. Shankland, L.M. McCusker, Ch. Baerlocher. International Union of Crystallography Monographs on Crystallography N 13. – Oxford: IUCr/Oxford University Press, 2002.
2. *Pecharsky V., Zavalij P.* Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, 2 Ed. – Springer Science, 2009.
3. *Harris K.D.M., Tremayne M.* // Chem. Mat. – 1996. – **8**. – P. 2554 – 2570.
4. *Чернышев В.В.* // Изв. АН. Сер. химии. – 2001. – Вып. 12. – С. 2171 – 2190.
5. *David W.I.F., Shankland K.* // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 52 – 64.
6. *Лисойван В.И., Громилов С.А.* Аспекты точности в дифрактометрии поликристаллов. – Новосибирск: Наука, 1989.
7. *Powder Diffraction. Theory and Practice* / Ed. R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge. – Cambridge, UK: RSC Publishing, 2008.
8. *Černý R., Fevre-Nicoline V.* // Powder Diffr. – 2005. – **20**, N 4. – P. 359 – 365.
9. *Černý R., Fevre-Nicoline V.* // Z. Kristallogr. – 2007. – **B222**. – S. 105 – 113.
10. *Корнев С.В., Венедиктов А.Б., Шубин Ю.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 1. – С. 58 – 73.
11. *Корольков И.В.* Рентгенографическое исследование твердых растворов $M_{1-x}^H M_x^C$ ($M^H = Re, Os$; $M^C = Ir, Pt, Rh$) и их предшественников: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск, 2007.
12. *Юсенко К.В., Громилов С.А., Байдина И.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 699 – 705.
13. *Юсенко К.В., Громилов С.А., Байдина И.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 1. – С. 111 – 117.
14. *Громилов С.А., Корнев С.В., Корольков И.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 3. – С. 508 – 515.
15. *Favre-Nicolin V., Černý R.* // J. Appl. Crystallogr. – 2002. – **35**. – P. 734 – 743; <http://objcryst.sourceforge.net>.
16. *Le Bail A.* Structure Determination from Powder Diffraction Database (1994–2004), <http://www.crystal.org/iniref.html>.
17. *Petříček V., Dušek M., Palatinus L.* Jana2006. The crystallographic computing system. – Institute of Physics. – Praha, Czech Republic, 2006; <http://www-xray.fzu.cz/jana/jana.html>.
18. *Громилов С.А., Корнев С.В., Байдина И.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 3. – С. 527 – 533.
19. *Юсенко К.В., Громилов С.А., Корнев С.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 4. – С. 749 – 751.
20. *Юсенко К.В., Громилов С.А., Байдина И.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 1. – С. 74 – 82.
21. *Юсенко К.В., Громилов С.А., Корольков И.В. и др.* // Журн. неорганич. химии. – 2004. – **49**, № 4. – С. 568 – 573.
22. *Корольков И.В., Задесенец А.В., Громилов С.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 6. – С. 1115 – 1122.
23. *Плюснин П.Е., Семитут Е.Ю., Байдина И.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 3. – С. 502 – 507.
24. *Evans R.S., Hopcus E.A., Bordner J., Schreiner A.F.* // J. Cryst. Mol. Struct. – 1973. – **3**. – P. 235 – 245.
25. *Inorganic Crystal Structure Database*, ICSD, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, 2008.
26. *Борисов С.В.* // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.
27. *Spek A.L.* // Acta Crystallogr. – 1990. – **A46**. – P. 340.