

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737

ПОСВЯЩАЕТСЯ  
100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ  
ГЕОРГИЯ БОРИСОВИЧА БОКИЯУТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ © 2010 С. П. Храненко<sup>1</sup>, Е. А. Шушарина<sup>1,2</sup>, С. А. Громилов<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 17 августа 2009 г.

Проведено уточнение кристаллической структуры  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ , ранее изученной только по данным исследования поликристаллов. Показана однозначность выбора пространственной группы  $Fm\bar{3}$ . Изучены геометрические характеристики комплексного аниона  $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ :  $\text{Rh}-\text{N}$  2,051 Å,  $\text{N}-\text{O}$  1,237 Å,  $\angle\text{O}-\text{N}-\text{O}$  119,0°.

**Ключевые слова:** родий, гексанитритный комплекс, кристаллохимия, рентгено-структурный анализ.

В 1945 г. Г.Б. Бокий и Л.А. Попова опубликовали результаты исследования кристаллической структуры  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  [ 1 ]. Интерес к  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  в такое тяжелое для страны время (Великая отечественная война), кроме чисто кристаллохимического, был вызван практической ценностью — соединение используется в аффинаже платиновых металлов. Методом Дебая—Шеррера авторы определили размеры и тип кристаллической решетки, пространственную группу и координаты атомов. Дебаеграмма была проиндицирована в рамках гранецентрированной кубической решетки с  $a = 10,52$  Å. В качестве модели использовались кристаллические структуры большой изоморфной группы  $A_2B[\text{Me}(\text{NO}_2)_6]$ , имеющие пространственную группу  $Fm\bar{3}$  (№ 202). Для определения геометрии групп  $\text{NO}_2$  авторы использовали известные к тому времени результаты исследования структуры  $\text{NaNO}_2$  ( $\text{N}-\text{O}$  1,142 Å,  $\angle\text{O}-\text{N}-\text{O}$  132,2°) [ 2 ]. При уточнении структуры авторы [ 1 ] использовали метод проб и ошибок, т.е. варьировали межатомные расстояния и сравнивали теоретические интенсивности отражений с экспериментальными. Как они сами отмечали, такой подход не позволяет получить особо точные результаты, но способен подтвердить правильность заданного варианта. Окончательные кристаллоструктурные характеристики приведены в таблице.

В кристаллической структуре  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  атомы Rh, Na и N (принадлежащие аммонийным группам), располагаются в частных позициях (0 0 0) (1/2, 0, 0) и (1/4, 1/4, 1/4) соответственно. Атомы N, принадлежащие нитрогруппам, находятся в частных позициях на ребрах кубической ячейки. В рамках пространственной группы  $Fm\bar{3}$  кислород должен лежать в плоскости симметрии  $m$ . В [ 3 ] мы обсуждали возможность рассмотрения кристаллической структуры в группе  $F23$ , когда атом азота может уйти с ребра ячейки, а атомы кислорода выйти из плоскости симметрии. При исследовании поликристаллов переход в группу  $F23$  усложняет задачу. Для обоснованного выбора пространственной группы были предприняты многочисленные попытки получения монокристалла, но они оказались безуспешными.

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

Кристаллоструктурные характеристики  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ 

| Параметр                         | [ 1 ]         | [ 2 ]                | [ Наст. работа ]                |
|----------------------------------|---------------|----------------------|---------------------------------|
| $a, \text{Å}$                    | 10,52         | 10,517(1)            | 10,5148(2)                      |
| $V, \text{Å}^3$                  | 1164,3        | 1163,3               | 1162,53(4)                      |
| Пространственная группа          | $Fm-3$        | $Fm-3$               | $Fm-3$                          |
| $Z$                              | 4             | 4                    | 4                               |
| Число независимых отражений      | —             | 85                   | 124                             |
| $R, \%$                          | —             | $R_1 = 16$           | $R_1 = 1,05, wR_2 = 2,94^*$     |
| Rh ( $x; y; z$ )                 | 0; 0; 0       | 0; 0; 0              | 0; 0; 0                         |
| N ( $x; y; z$ )                  | 0,2; 0; 0     | 0,201(8); 0; 0       | 0,1951(2); 0; 0                 |
| O ( $x; y; z$ )                  | 0; 0,24; 0,1  | 0; 0,250(5); 0,94(3) | 0; 0,2548(1); 0,8986(1)         |
| Na ( $x; y; z$ )                 | 1/2; 0; 0     | 1/2; 0; 0            | 1/2; 0; 0                       |
| N( $\text{NH}_4$ ) ( $x; y; z$ ) | 1/4; 1/4; 1/4 | 1/4; 1/4; 1/4        | 1/4; 1/4; 1/4                   |
| H ( $x; y; z$ )                  | —             | —                    | 0,2987(6); 0,2013(6); 0,2987(6) |
| Rh—N, Å                          | 2,10          | 2,11(8)              | 2,051(2)                        |
| N—O, Å                           | 1,13          | 1,13(6)              | 1,237(2)                        |
| $\angle \text{O—N—O}$ , град.    | 136,4         | 124,5                | 119,0(2)                        |

\*  $S$ -фактор по  $F^2$  — 1,268.

В [ 3 ] нами была проведена прецизионная съемка поликристаллов  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  на дифрактометре ДРОН-УМ1 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный, область углов  $2\theta$  от 5 до  $150^\circ$ , комнатная температура). Параметр элементарной гранецентрированной кубической ячейки составил 10,517(1) Å. Образец был приготовлен способом, исключающим возможность преимущественной ориентации кристаллитов [ 4 ]. Полученные рентгенографические характеристики приведены в картотеке PDF (N 47-092). Уточнение структуры  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  в рамках пространственной группы  $Fm-3$  было проведено по 85 структурным амплитудам (использован комплекс программ YANG [ 5 ]). Первоначально интенсивности перекрывающихся пиков были заданы равными между собой, а по ходу уточнения их соотношения несколько раз корректировали. Полученные геометрические характеристики комплексного аниона приведены в таблице. Несмотря на предпринятые усилия, они плохо согласуются с данными, полученными для  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  (Rh—N 2,056(3) Å, N—O<sub>cp</sub> 1,235(4) Å,  $\angle \text{O—N—O}$   $118,3(3)^\circ$ ) [ 6 ] и  $\text{Li}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Rh—N<sub>cp</sub> 2,04 Å, N—O<sub>cp</sub> 1,232 Å,  $\angle \text{O—N—O}$   $118,3^\circ$ ) [ 7 ].

В настоящей работе описан способ получения монокристаллов  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  и проведен их рентгеноструктурный анализ (РСА).

**Экспериментальная часть.** Синтез  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  впервые был описан в работе [ 8 ]. В [ 9 ] мы опробовали несколько измененную методику — осаждение из разбавленного водного раствора  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) хлористым аммонием. Раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  брали в стехиометрическом количестве к родию. Перекристаллизация продукта из 0,05—4 М растворов  $\text{NaNO}_2$  не приводила к образованию монокристаллов, но изменяла соотношение катионов  $\text{NH}_4:\text{Na}$  от 2:1 до 1,8:1,2. При этом параметр элементарной ячейки  $a$  уменьшался до  $\sim 10,50$  Å. Аналогично перекристаллизация из растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  приводила к образованию кристаллических осадков с соотношением  $\text{NH}_4:\text{Na}$  до 2,9:0,1 и увеличению параметра  $a$  до  $\sim 10,94$  Å.

В настоящей работе для получения монокристаллов  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  был применен следующий подход. Смесь твердых солей 0,75 ммолья  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  и 0,5 ммолья  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  растворили в 15 мл дистиллированной воды при нагревании на водяной бане ( $65$ — $70^\circ\text{C}$ ) в течение 10 мин. Бесцветный, прозрачный раствор с  $\text{pH} \sim 7,0$  охладил до комнатной температуры, подкислили 1,0 М раствором  $\text{HNO}_3$  до  $\text{pH} \sim 5,0$ , добавив 0,5 ммолья кислоты, и оставили на

Рис. 1. Комплексный анион  $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ 

медленное концентрирование на воздухе при комнатной температуре. Образовавшийся через 2 сут кристаллический осадок отделили от маточного раствора, промыли водой, затем ацетоном и высушили на воздухе. В микроскоп было видно, что продукт состоит, по крайней мере, из двух фаз — друзы желтых кристаллов и бесцветные прозрачные кристаллы. Рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-УМ1,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) показал, что первая фаза является *транс*- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$  [ 10 ], а вторая —  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ .

Из полученного продукта был отобран совершенный монокристалл  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  с размерами  $0,09 \times 0,07 \times 0,06$  мм. Исследование проведено на автоматическом дифрактометре BRUKER X8 APEX ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, область углов  $\theta$  от  $3,36$  до  $26,31^\circ$ , 2087 экспериментальных отражений) при комнатной температуре. Кристаллографические характеристики приведены в таблице. Структуру уточняли в анизотропном (изотропном — для атомов Н) приближении, используя обе возможные пространственные группы —  $Fm-3$  и  $F23$ . В результате однозначно установлено, что истинной является  $Fm-3$ . Атомы Н найдены экспериментально. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [ 11 ].

**Обсуждение результатов и выводы.** Как было установлено в ходе PCA, структура  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  является центросимметричной. Ориентация комплексного аниона  $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  относительно кристаллографических осей приведена на рис. 1. Центральный атом металла координируют 6 атомов азота, которые образуют идеальный октаэдр. Расстояние Rh—N  $2,051(2)$  Å в пределах погрешности совпадает с установленным для  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  —  $2,056(3)$  Å [ 6 ]. Нитрогруппы лежат в плоскости граней куба. Анализируя строение гексанитритных анионов, Н.В. Белов в монографии [ 12 ] отметил, что при таком расположении нитрогрупп вторая координационная сфера центрального атома металла, т.е. его окружение атомами кислорода, образована 8 равносторонними и 12 равнобедренными треугольниками и представляет собой искаженный икосаэдр. В ромбоэдрической структуре  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  координационный икосаэдр образован двумя равносторонними, 6 равнобедренными и 12 разносторонними треугольниками. Ему подобен икосаэдр в ромбической структуре  $\text{Li}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , несмотря на то, что все 20 треугольников разносторонние, так как отличие сторон не превышает  $0,01$  Å. Таким образом, можно сделать вывод, что симметрия икосаэдра или второй координационной сферы стремится к сохранению даже при понижении общей симметрии структуры.

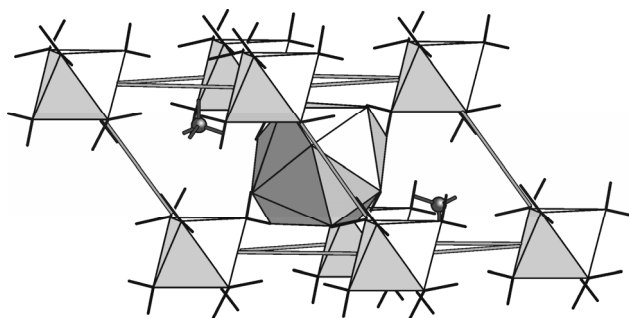
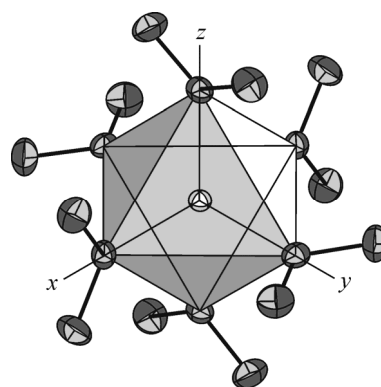


Рис. 2. Ромбоэдрическая подъячейка, образованная пересечением семейств плоскостей  $\{111\}$ . В плотнейшей упаковке комплексных анионов тетраэдрические пустоты заняты катионами  $\text{NH}_4^+$ , а октаэдрические — катионом  $\text{Na}^+$

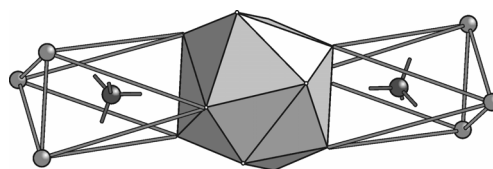


Рис. 3. Полиэдры катионов, образованные атомами кислорода.  $\text{NH}_4^+$  лежат внутри искаженного октаэдра, а  $\text{Na}^+$  — искаженного икосаэдра

При определении геометрии нитрогрупп Г.Б. Бокий и Л.А. Попова ориентировались на характеристики, весьма далекие от истины. Уточнение кристаллической структуры  $\text{NaNO}_2$  [13, N 82857] показывает, что в свободной нитрогруппе расстояние  $\text{N—O} = 1,251 \text{ \AA}$ , а  $\angle\text{O—N—O} = 114,7^\circ$ . Таким образом, при координировании атома Rh расстояние  $\text{N—O}$  уменьшается на  $0,014 \text{ \AA}$ , а  $\angle\text{O—N—O}$ , наоборот, увеличивается на  $4,3^\circ$ .

Взаимное расположение фрагментов структуры  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  удобнее всего описывать с точки зрения плотнейшей укладки комплексных анионов  $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ , тогда можно выделить ромбоэдрическую подъячейку (рис. 2), в пустотах которой располагаются катионы. Две тетраэдрические пустоты заняты  $\text{NH}_4^+$ , а октаэдрическая —  $\text{Na}^+$  (рис. 3). Полиэдр вокруг  $\text{NH}_4^+$  представляет собой искаженный октаэдр, в котором все расстояния  $\text{N}\dots\text{O}$   $3,059(1) \text{ \AA}$ . Полиэдр  $\text{Na}^+$  — икосаэдр с расстояниями  $\text{Na}\dots\text{O}$   $2,789(2) \text{ \AA}$ . Оценки Г.Б. Бокия и Л.А. Поповой отличаются совсем немного —  $\text{N}\dots\text{O}$   $3,17$ ,  $\text{Na}\dots\text{O}$   $2,93 \text{ \AA}$ .

В заключение авторы хотели бы еще раз восхититься тем, на каком высоком кристаллохимическом уровне, по данным исследования поликристаллов, была выполнена расшифровка такой сложной (для того времени) структуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бокий Г.Б., Попова Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1945. — № 2. — С. 89 — 91.
2. Ziegler G.E. // Phys. Rev. — 1931. — **38**. — P. 1040.
3. Громилов С.А., Байдина И.А., Алексеев В.И. и др. // Журн. неорган. химии. — 1990. — **35**, № 3. — С. 682 — 684.
4. Громилов С.А., Лисойван В.И. // Завод. лаб. — 1988. — **54**, № 7. — С. 57 — 58.
5. Герт Р.Г., Яновский А.Н., Стручков Ю.Т. // Кристаллография. — 1983. — **28**, № 5. — С. 1029 — 1030.
6. Громилов С.А., Алексеев В.И., Байдина И.А. и др. // Журн. неорган. химии. — 1992. — **37**, № 3. — С. 615.
7. Громилов С.А., Байдина И.А., Храненко С.П. и др. // Там же. — 1994. — **39**, № 1. — С. 109.
8. Лебединский В.В., Шендерецкая Е.В. // Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР. — 1955. — Вып. 29. — С. 61.
9. Громилов С.А., Храненко С.П., Беляев А.В. и др. // Изв. СО РАН. Сер. хим. — 1990. — Вып. 2. — С. 19 — 22.
10. Громилов С.А., Храненко С.П., Алексеев В.И. и др. // Журн. неорган. химии. — 1998. — **43**, № 3. — С. 682 — 687.
11. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. — 2008. — **A64**. — P. 112 — 122.
12. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. — М.: Изд-во АН СССР, 1947.
13. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754. — Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2008.