

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  $\text{Na}_2[\text{ReCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ © 2011 Е. А. Шушарина<sup>1,2\*</sup>, А. В. Задесенец<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, Научно-образовательный комплекс "Наносистемы и современные материалы", Новосибирск

Статья поступила 7 апреля 2010 г.

Определена кристаллическая структура  $\text{Na}_2[\text{ReCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллографические характеристики:  $a = 6,6955(2)$ ,  $b = 7,0926(2)$ ,  $c = 8,3667(3)$  Å;  $\alpha = 102,567(1)$ ,  $\beta = 98,853(2)$ ,  $\gamma = 107,236(1)^\circ$ ;  $V = 360,08(2)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P-1$ ,  $Z = 1$ ,  $d_x = 2,550$  г/см<sup>3</sup>. Изучены термические свойства  $\text{Na}_2[\text{ReCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере водорода. При термоллизе двойной комплексной соли  $\text{Na}_2[\text{ReCl}_6]_{0,50}[\text{PtCl}_6]_{0,50} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере водорода получены нанокристаллические твердые растворы  $\text{Re}_x\text{Pt}_{1-x}$ .

**Ключевые слова:** рений, платина, термоллиз, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ.

Гексахлоридные соли переходных металлов широко используются в катализе в качестве предшественников нанокристаллических порошков [ 1 ]. Изоструктурность солей, относящихся к структурному типу  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ , позволяет получать би- и полиметаллические предшественники. Очевидно, что для этих целей могут быть использованы и другие соли. Так, в литературе известна кристаллическая структура гексагидрата гексахлорплатината(IV) —  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , однако сведений о других подобных фазах мы не обнаружили. В настоящей работе была исследована кристаллическая структура  $\text{Na}_2[\text{ReCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Гексагидрат гексахлорорената(IV) натрия готовили по аналогии с  $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$  [ 2 ]. Навески  $\text{NaReO}_4$  (6,33 г) и  $\text{NaNH}_2\text{PO}_2$  (6,7 г) растворяли в 500 мл HCl (конц.) в конической колбе. Нагревали при перемешивании до  $\sim 95^\circ\text{C}$ , накрывали часовым стеклом и выдерживали при этой температуре в течение суток. При этом раствор упаривался до  $\sim 100$  мл. Так как растворимость натриевой соли значительно выше калийной, при охлаждении в осадок в первую очередь выпадал хлорид натрия. Кроме того, в системе образуется значительное количество мелкодисперсного осадка черного цвета (предположительно  $\text{ReO}_2$ ). При дальнейшем концентрировании в твердую фазу выделяются крупные кристаллы искомой соли. Для очистки продукта от указанных примесей проводили перекристаллизацию из этанола.

Исследование монокристалла  $\text{Na}_2[\text{ReCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  проведено на автоматическом дифрактометре BRUKER X8 APEX ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, область углов  $\theta$  от  $2,57$  до  $30,50^\circ$ , 3772 экспериментальных и 2128 независимых отражений) при  $T = 150(2)$  К. Размеры монокристалла  $0,13 \times 0,12 \times 0,05$  мм. Кристаллографические характеристики:  $a = 6,6955(2)$ ,  $b = 7,0926(2)$ ,  $c = 8,3667(3)$  Å;  $\alpha = 102,567(1)$ ,  $\beta = 98,853(2)$ ,  $\gamma = 107,236(1)^\circ$ ;  $V = 360,08(2)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P-1$ ,  $Z = 1$ ,  $d_x = 2,550$  г/см<sup>3</sup>. Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном приближении. Атомы H локализованы геометрически, параметры их тепловых колебаний

\* E-mail: knilav@ngs.ru

Т а б л и ц а 1

Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов в структуре  $\text{Na}_2[\text{ReCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

Атом	$x/a, \text{Å}$	$y/b, \text{Å}$	$z/c, \text{Å}$	$U_{\text{экв}}, \text{Å}^2$
Re(1)	0	0	0,5	0,01125(3)
Cl(1)	-0,23632(7)	0,18752(7)	0,51494(6)	0,01764(8)
Cl(2)	0,27151(7)	0,29823(7)	0,49843(6)	0,01789(8)
Cl(3)	0,09959(7)	0,09322(7)	0,79861(5)	0,01783(8)
Na(1)	0,54304(14)	0,26996(13)	0,02123(11)	0,02196(16)
O(1)	0,3656(3)	0,4975(2)	0,14342(18)	0,0213(3)
O(2)	0,9075(3)	0,3881(2)	0,1826(2)	0,0261(3)
O(3)	0,4029(2)	0,0127(2)	0,15790(18)	0,0208(3)

не уточнялись. При окончательном полноматричном уточнении 88 структурных параметров значения факторов расхожимости составили:  $R_1 = 0,0122$ ,  $wR_2 = 0,0295$ , для 2126 отражений с  $I \geq 2\sigma(I)$   $R_1 = 0,0122$ ,  $wR_2 = 0,0295$ ,  $S$ -фактор по  $F^2$  — 1,064. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELXTL [3]. Координаты базисных атомов и их эквивалентные тепловые факторы приведены в табл. 1.  $\text{Na}_2[\text{ReCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  оказалась изоструктурной  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , сравнительные характеристики солей приведены в табл. 2.

Термогравиметрические измерения в атмосфере водорода проведены на термовесах TG 209 F1 Iris фирмы NETZSCH (масса навески 46,5 мг,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -тигель, скорость нагрева 10 град./мин). Обработка результатов экспериментов проведена с использованием стандартного пакета программного обеспечения Proteus Analysis [4]. Кривая термического разложения приведена на рис. 1. На первой ступени (40—120 °C) происходит полное обезвоживание образца (рассчитанное содержание воды в соли составляет 19,7 %). Дальнейшее нагревание приводит к полному восстановлению рения. Потеря массы составила 44,35 %, что соответствует образованию смеси  $\text{Re} + 2\text{NaCl}$  (вычисленное значение потери массы — 45,19 %).

Рентгенофазовый анализ (РФА) был проведен на дифрактометре ARL X'TRA ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, комнатная температура). Все линии дифрактограммы комплексной соли  $\text{Na}_2[\text{ReCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  были проиндексированы по данным исследования монокристалла, что указывает на однофазность синтезированного продукта. Дифрактограмма продукта термолитиза была проинтерпретирована с использованием базы данных PDF-2 [5], установлено наличие  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Re}$  (с размерами областей когерентного рассеяния (ОКР) 9 нм) и  $\text{NaReO}_4$ . Наличие последней фазы может указывать на то, что мелкодисперсный рений окисляется на воздухе с образованием рениевой кислоты, которая реагирует с  $\text{NaCl}$ .

Микроскопическое исследование продукта термолитиза  $\text{Na}_2[\text{ReCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , проведенное на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-1000, показало наличие псевдоморфизма, т.е. сохранение огранки предшественника (рис. 2).

Нумерация атомов в кристаллической структуре  $\text{Na}_2[\text{ReCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  показана на рис. 3. Координационный полиэдр атома  $\text{Re}$  — искаженный октаэдр, образован шестью атомами  $\text{Cl}$ . Рас-

Т а б л и ц а 2

Сравнительные кристаллоструктурные характеристики  $\text{Na}_2[\text{ReCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

Параметр	$\text{Na}_2[\text{ReCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Наст. работа	$\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ICSD № 50571 [6]	Параметр	$\text{Na}_2[\text{ReCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Наст. работа	$\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ICSD № 50571 [6]
$a, \text{Å}$	6,6955(2)	6,7458(5)	$\alpha, \text{град.}$	102,567(1)	101,99(1)
$b, \text{Å}$	7,0926(2)	7,097(1)	$\beta, \text{град.}$	98,853(2)	98,725(9)
$c, \text{Å}$	8,3667(3)	8,3756(8)	$\gamma, \text{град.}$	107,236(1)	108,238(7)
$V, \text{Å}^3$	360,08(2)	362,25(8)	$d_x, \text{г/см}^3$	2,550	2,576

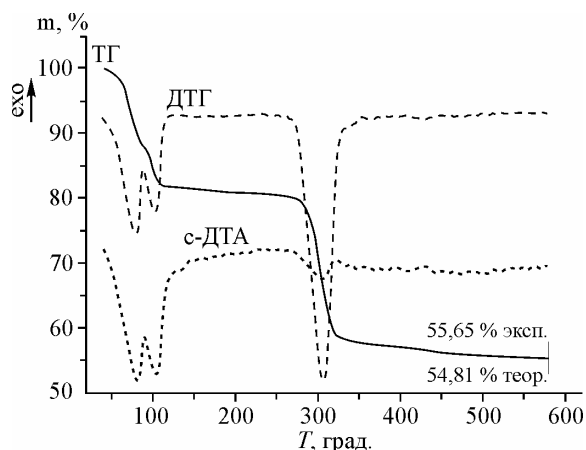


Рис. 1. Кривая термического разложения  $\text{Na}_2[\text{ReCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере водорода

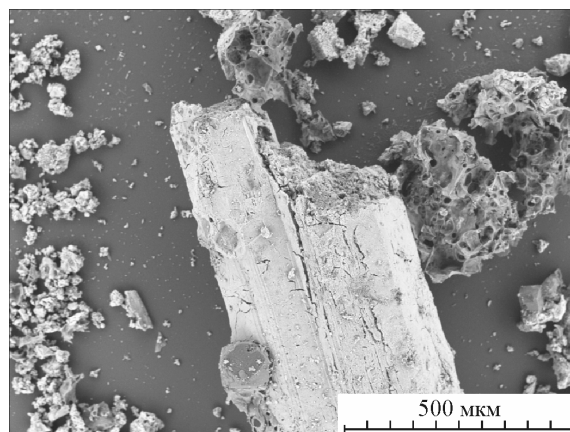


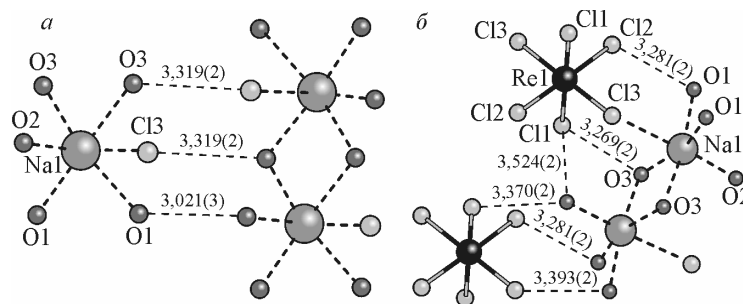
Рис. 2. Псевдоморфизм продукта термализа  $\text{Na}_2[\text{ReCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

стояния  $\text{Re}-\text{Cl}$  лежат в интервале  $2,3494(5)-2,3729(4) \text{ \AA}$ , а отклонения валентных углов  $\text{Cl}-\text{Re}-\text{Cl}$  от  $90^\circ$  не превышают  $1,23(2)^\circ$ . Литературные значения расстояний  $\text{Re}-\text{Cl}$  в соединениях  $\text{A}_2[\text{ReCl}_6]$  ( $\text{A} = \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Ag}^+, \text{NH}_4^+$ ) с идеальным октаэдрическим окружением атома  $\text{Re}$  лежат в пределах  $2,353-2,362 \text{ \AA}$  [ 6 ].

Окружение атома  $\text{Na}$  — искаженное октаэдрическое, в него входит пять молекул воды и один атом хлора, принадлежащий комплексному аниону ( $\text{Na} \dots \text{Cl} - 2,989(1) \text{ \AA}$ ). Расстояния  $\text{Na} \dots \text{O}$  лежат в интервале  $2,375(2)-2,419(2) \text{ \AA}$ , отклонения углов  $\text{O} \dots \text{Na} \dots \text{O}$  от  $90^\circ$  достигают  $8,72(6)^\circ$ . Углы  $\text{O}(1) \dots \text{Na} \dots \text{Cl}$   $88,39(5)$  и  $76,91(5)^\circ$ ;  $\text{O}(3) \dots \text{Na} \dots \text{Cl}$   $83,57(5)$  и  $83,46(4)^\circ$ ;  $\text{O}(2) \dots \text{Na} \dots \text{Cl}$   $174,65(6)^\circ$ . Координационные полиэдры  $\text{Na}(\text{OH}_2)_5\text{Cl}$  связаны между собой ребрами так, что образуются цепочки, которые, в свою очередь, связываются через анионные мостики  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ . В результате, в направлении  $[-2 \ 0 \ 2]$  можно выделить отдельные слои, образованные из связанных катионов и анионов. Слои упаковываются так, что между атомами кислорода  $\text{O}(1)$  и  $\text{O}(3)$  одного слоя и атомом кислорода  $\text{O}(2)$  другого слоя образуются водородные связи  $3,021(3) \text{ \AA}$  (см. рис. 3, а). Наиболее короткие водородные связи  $\text{Cl} \dots \text{O}$  между слоями  $3,319(2) \text{ \AA}$ , а внутри слоев  $3,269(2)-3,524(2) \text{ \AA}$  (см. рис. 3, б). В слоях цепочки катионов чередуются с цепочками анионов, так как последних в 2 раза меньше, между катионами находятся пустоты, представляющие собой искаженные октаэдры, которые образованы четырьмя атомами хлора и двумя молекулами воды (см. графический реферат).

Мотив построения кристаллической структуры был определен по методике выделения трансляционных подрешеток [ 7 ], согласно которой детерминант матрицы ( $\Delta$ ), составленной из индексов наиболее интенсивных отражений, должен быть равным числу тяжелых фрагментов ячейки. С учетом имеющейся полости и трех относительно тяжелых фрагментов,  $\Delta$  должна быть равна 4. Анализ теоретической дифрактограммы показал, что наиболее симметричная подрешетка может быть выделена при использовании следующей тройки отражений от кри-

Рис. 3. Водородные связи  $\text{O} \dots \text{Cl}$  и  $\text{O} \dots \text{O}$ , связывающие фрагменты структуры  $\text{Na}_2[\text{ReCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Атомы водорода не показаны



сталлографических плоскостей  $(-1\ 0\ 1)$ ,  $(1\ -2\ 0)$  и  $(1\ 0\ 1)$ . Векторы трансляционной подрешетки:  $\mathbf{a}_k = -\mathbf{a}/2 - \mathbf{b}/4 + \mathbf{c}/2$ ,  $\mathbf{b}_k = -\mathbf{b}/2$ ,  $\mathbf{c}_k = \mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/4 + \mathbf{c}/2$ . Значения параметров подъячейки:  $a_k = 5,99$ ,  $b_k = 3,55$ ,  $c_k = 4,46$  Å,  $\alpha_k = 88,38$ ,  $\beta_k = 75,87$ ,  $\gamma_k = 73,60^\circ$ .

Изоструктурность  $\text{Na}_2[\text{ReCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  позволила получить их твердый раствор  $\text{Na}_2[\text{ReCl}_6]_{0,50}[\text{PtCl}_6]_{0,50} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  путем концентрирования на воздухе совместного этанольного раствора  $\text{Na}_2[\text{ReCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1:1). Исходную комплексную соль  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  получали по стандартной методике [ 8 ]. Термолиз  $\text{Na}_2[\text{ReCl}_6]_{0,50}[\text{PtCl}_6]_{0,50} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  проводили следующим образом. Навеску вещества в кварцевой лодочке помещали в трубчатый кварцевый реактор, в котором пропускали ток водорода. Нагревание до  $600^\circ\text{C}$  со скоростью  $20$  град./мин проводили в разъемной печи. Систему выдерживали при данной температуре  $3$  ч, после чего для отгонки водорода в реактор подавали гелий в течение  $15$  мин и охлаждали. По данным РФА продукт термолиза представляет собой смесь нанокристаллических твердых растворов на основе рения ( $a = 2,765(2)$ ,  $c = 4,432(3)$  Å, пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc$ , ОКР  $\sim 11$  нм) и платины ( $a = 3,905(3)$  Å, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ , ОКР  $\sim 9$  нм), а также NaCl. При выдерживании образца на воздухе ( $\sim 70$  дней) появляются дифракционные линии, относящиеся к  $\text{NaReO}_4$ .

Авторы выражают благодарность аспиранту Е.Ю. Семиту за проведение термических исследований.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 08-03-00603, Междисциплинарного проекта Президиума СО РАН № 112 и Государственного контракта № П960 Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 гг.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2294240 РФ. Способ приготовления нанесенных полиметаллических катализаторов (варианты) / В.А. Собянин, П.В. Снытников, Д.В. Козлов и др. – Оpubл. 27.03.07 // Бюл. № 6. – 44 с.
2. *Руководство по неорганическому синтезу* / Под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – Т. 5. – С. 1728.
3. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.
4. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v. 4.8.1. NETZSCH-Gerätebau, Germany, 2005.
5. *Powder Diffraction File. Inorganic Phases*, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA. – 2009.
6. *Inorganic Crystal Structure Database*, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2008.
7. *Борисов С.В.* // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.
8. *Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы* / Под ред. И.И. Черняева. – М.: Наука, 1964. – С. 97.