

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737

СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{WO}_4)_x(\text{MoO}_4)_{1-x}$  ( $x = 0, 0,5, 1$ )© 2010 С.А. Громилов<sup>1,2\*</sup>, Е.А. Шушарина<sup>1,2</sup>, П.Е. Плюснин<sup>1,2</sup>,  
С.П. Храненко<sup>1</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 21 августа 2009 г.

Показана изоструктурность комплексных солей  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{WO}_4)_x(\text{MoO}_4)_{1-x}$  ( $x = 0, 0,5, 1$ ). Сравниваются их термические свойства. В атмосфере водорода превращения начинаются с  $T \sim 200$  °С. Фазовый состав конечных продуктов по данным РФА заметно отличается. Для системы Rh—Mo построена зависимость атомного объема ( $V/Z$ ) от состава. Показано, что продукт термического разложения  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{MoO}_4)$  ( $T_{\text{конеч}} = 800$  °С) представляет собой неупорядоченный твердый раствор  $\text{Mo}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$  ( $a = 2,757(2)$ ,  $c = 4,428(4)$  Å, пр. гр.  $P6_3/mmc$ ).

**Ключевые слова:** молибден, родий, вольфрам, комплексная соль, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, термический анализ.

В работе [1] была получена комплексная соль  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{WO}_4)$ , изучена ее кристаллическая структура и термические свойства. Показано, что фаза может быть использована для получения твердых растворов  $\text{Rh}_x\text{W}_{1-x}$ . Целью настоящей работы является синтез комплексной соли  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{MoO}_4)$ , изучение ее термических свойств и выяснение возможности образования твердых растворов  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{WO}_4)_x(\text{MoO}_4)_{1-x}$ .

Для синтеза  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{MoO}_4)$  и  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{WO}_4)_{0,5}(\text{MoO}_4)_{0,5}$  использовали  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (хч),  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (хч) и  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , синтезированный по методике [2]. В первом случае к раствору 0,44 г (1,5 ммоль)  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  в 40 мл воды постепенно при перемешивании добавляли раствор 0,363 г (0,15 ммоль) молибдата натрия в 5 мл воды. Во втором случае 1 ммоль  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  растворяли в 40 мл воды и смешивали с 10 мл водного раствора, содержащего по 0,5 ммоль  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В обоих случаях сразу начинал выпадать бледно-желтый осадок. Для увеличения выхода продуктов растворы испаряли на воздухе при комнатной температуре до 1/3 первоначального объема. Осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре, дважды промывали водой и высушивали. Выход  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{WO}_4)$  составил 80 %, а  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{WO}_4)_{0,5}(\text{MoO}_4)_{0,5}$  — 75 %.

Исследование монокристаллов солей  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{MoO}_4)$  и  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{WO}_4)_{0,5}(\text{MoO}_4)_{0,5}$  проведено на автоматическом дифрактометре BRUKER X8 APEX ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, область углов  $\theta$  от 2,65 до 27,50°) при 150 К. Кристаллографические характеристики приведены в табл. 1. Обе соли изоструктурны изученной ранее  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{WO}_4)$  [1]. Их уточнение проведено в анизотропном (изотропном — для атомов Н) приближении. Атомы Н локализованы экспериментально. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [3]. Координаты базисных атомов и их эквивалентные тепловые факторы для  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{MoO}_4)$  приведены в табл. 2, а межатомные расстояния и валентные углы —

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

Т а б л и ц а 1

## Кристаллоструктурные характеристики комплексов

Параметр	[Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl](WO <sub>4</sub> )	[Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]·(WO <sub>4</sub> ) <sub>0,5</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>0,5</sub>	[Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl](MoO <sub>4</sub> )
Литература	[1]	[Наст. работа]	[Наст. работа]
Температура, К	150	150	150
<i>a</i> , Å	11,2374(4)	11,2009(5)	11,2088(4)
<i>b</i> , Å	8,4857(3)	8,4828(4)	8,4682(3)
<i>c</i> , Å	10,5326(3)	10,5490(5)	10,5290(4)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1004,36(6)	1002,31(8)	999,40(6)
Пространственная группа	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
<i>Z</i>	4	4	4
<i>d</i> <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	3,117	2,780	2,549
Число независимых отражений	1155	1614	1219
<i>R</i> <sub>1</sub>	0,018	0,015	0,019
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> ))	0,017	0,014	0,017
<i>S</i> по <i>F</i> <sup>2</sup>	1,21	1,20	1,11

Т а б л и ц а 2

Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl](MoO<sub>4</sub>)

Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> <sub>экв.</sub> , Å <sup>2</sup>	Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> <sub>экв.</sub> , Å <sup>2</sup>
Mo(1)	0,08181(3)	1/4	0,11915(3)	0,01192(9)	O(3)	-0,0746(2)	1/4	0,1120(3)	0,0266(6)
Rh(1)	0,34044(2)	3/4	0,09407(2)	0,00918(8)	N(1)	0,29087(18)	0,5798(3)	-0,0350(2)	0,0173(4)
Cl(1)	0,53561(7)	3/4	0,01177(10)	0,02102(19)	N(2)	0,1677(3)	3/4	0,1633(3)	0,0215(7)
O(1)	0,13173(17)	0,0796(2)	0,20048(18)	0,0209(4)	N(3)	0,3829(2)	0,5743(2)	0,2227(2)	0,0176(4)
O(2)	0,1386(3)	1/4	-0,0374(3)	0,0274(6)					

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния (*d*) и валентные углы (*ω*) в кристаллической структуре [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl](MoO<sub>4</sub>)

Связь	<i>d</i> , Å	Валентный угол	<i>ω</i> , град.	Валентный угол	<i>ω</i> , град.
Mo(1)—O(1)	1,7685(18)	N(1)—Rh(1)—N(2)	88,87(9)	N(3)—Rh(1)—N(3)*	92,09(12)
Mo(1)—O(2)	1,767(3)	N(2)—Rh(1)—N(3)	89,11(9)	N(1)—Rh(1)—Cl(1)	90,44(6)
Mo(1)—O(3)	1,754(3)	N(1)—Rh(1)—N(3)	89,46(9)	N(3)—Rh(1)—Cl(1)	91,56(6)
Rh(1)—N(1)	2,058(2)	N(1)—Rh(1)—N(1)*	88,92(12)	N(2)—Rh(1)—Cl(1)	179,03(11)
Rh(1)—N(2)	2,069(3)				
Rh(1)—N(3)	2,067(2)				
Rh(1)—Cl(1)	2,3530(9)				

\* Атом размножен элементом симметрии: *x*,  $-y+3/2$ , *z*.

в табл. 3, нумерация атомов и эллипсоиды тепловых колебаний показаны на рис. 1. В структуре комплексные ионы связаны между собой водородными связями N—H...O, кратчайшие из которых — 2,847(2), 2,917(3), 2,934(3), 2,941(3) Å.

Рентгенодифрактометрическое исследование синтезированных комплексов проведено на ДРОН-УМ1 (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр). Все дифракционные линии проиндексированы по данным исследования монокристаллов, что свидетельствует об однофазности продуктов.

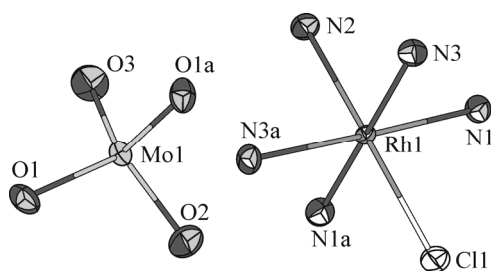


Рис. 1. Нумерация атомов и эллипсоиды их тепловых колебаний. Атомы водорода не показаны

Изучение термических свойств  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \times (\text{MoO}_4)$  в атмосфере водорода проведено на дериватографе Q-1000, модифицированном для съемки в различных газовых атмосферах (воздух, гелий, водород). Навеску вещества помещали в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -тигель и нагревали до  $550^\circ\text{C}$  со скоростью  $10$  град./мин (поток водорода  $500$  мл/мин). Полученные кривые приведены на рис. 2, а. Незначительная потеря массы в интервале температур  $80$ — $120^\circ\text{C}$  связана с присутствием в образце окклюзированной воды, что подтверждается данными ИК спектроскопии. Следует отметить, что при использовании предварительно растертых поликристаллических образцов данная ступень на термограммах не проявляется, а масса конечного продукта хорошо согласуется с теоретическим содержанием металлов в соединении. Полное разложение в интервале температур  $200$ — $500^\circ\text{C}$  протекает в две плохо разделенные стадии, сопровождающиеся эндоэффектами. Масса конечного продукта составляет  $50,4\%$  от начальной навески, что с учетом содержания воды соответствует стехиометрии  $\text{RhMo}$ . Вычисленное значение для  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{MoO}_4)$  составляет  $51,86\%$ . По данным рентгенофазового анализа (РФА) конечный продукт термоллиза представляет собой смесь металлического  $\text{Rh}$  и твердого раствора  $\text{Mo}_x\text{Rh}_{1-x}$  с параметрами:  $a \approx 2,70$ ,  $c \approx 4,49 \text{ \AA}$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ).

В параллельном опыте термическое разложение  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{MoO}_4)$  в атмосфере водорода проведено в закрытом реакторе при нагревании до  $800^\circ\text{C}$  и выдерживании продукта при этой температуре в течение  $30$  мин. По окончании процедуры реактор продували гелием и охлаждали до комнатной температуры. Масса образовавшегося продукта составляет  $52,2\%$  от исходной, его дифрактограмма представлена на рис. 3. РФА показал, что продукт однофазен и представляет собой твердый раствор  $\text{Mo}_x\text{Rh}_{1-x}$ . Полнопрофильное уточнение дифрактограммы проведено по программе PowderCell [7] до  $R_p = 6,35$ ,  $R_{wp} = 9,15$ ,  $R_{exp} = 3,34\%$ . Получены следующие характеристики:  $a = 2,757(2)$ ,  $c = 4,428(4) \text{ \AA}$ , пр. гр.  $P6_3/mmc$ ,  $V/Z = 14,57(4) \text{ \AA}^3$ . Последняя характеристика была использована для оценки состава твердого раствора. В литературе имеются рентгенографические данные для  $\text{Rh}$ ,  $\text{Mo}$  и их сплавов (табл. 4), на рис. 4 представлены характеристики  $V/Z$ . За небольшим исключением (интерметаллиды  $\text{MoRh}$  и  $\text{MoRh}_3$ ), точки хорошо следуют прямой, соединяющей значения для  $\text{Rh}$  и  $\text{Mo}$  (правило Петгерса). Полученная нами характеристика  $V/Z$  в пределах погрешности измерений совпадает с аналогичной для  $\text{Mo}_{0,52}\text{Rh}_{0,48}$  [6, N 105083] и лежит на указанной прямой. Таким образом, можно считать, что состав полученного неупорядоченного твердого раствора близок к исходной стехиометрии  $\text{Rh}:\text{Mo} = 1:1$ . Согласно фазовой диаграмме  $\text{Rh}-\text{Mo}$  [4], это соотношение соответствует области интерме-

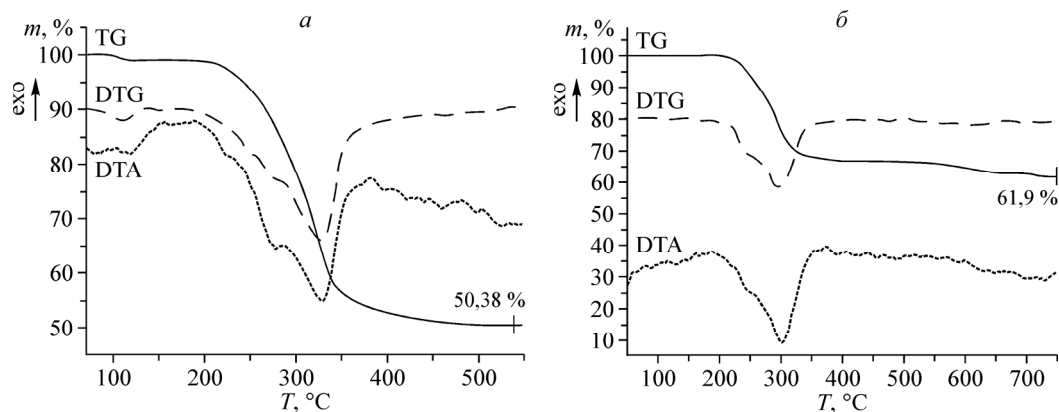


Рис. 2. Термограммы комплексов в атмосфере  $\text{H}_2$ : а —  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{MoO}_4)$ ; б —  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{WO}_4)$

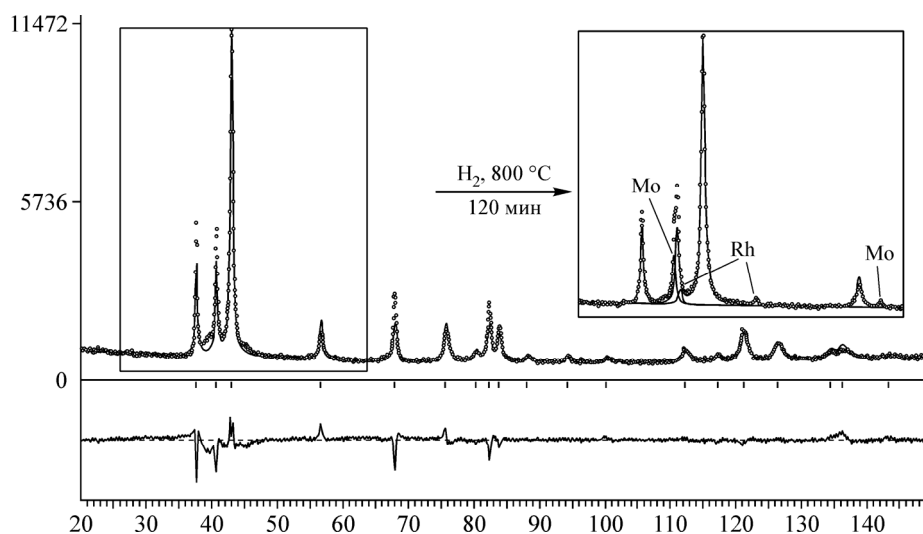


Рис. 3. Экспериментальная дифрактограмма (кружки) твердого раствора  $\text{Mo}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$ , полученного при выдерживании  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{MoO}_4)$  в атмосфере водорода при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Внизу — разностная кривая. На вставке показано изменение картины при отжиге продукта (указаны дифракционные пики Rh и Mo)

таллида  $\text{RhMo}$ . Представлялось интересным изучить возможность упорядочения полученного твердого раствора. Для этого был проведен отжиг образца при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 120 мин. РФА анализ показал (см. вставку рис. 3), что упорядочение не прошло, но выделились металлические фазы Rh и Mo.

Сравнивая кривые термического разложения  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{MoO}_4)$  и  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{WO}_4)$  (см. рис. 2), можно отметить, что их ход практически одинаков, и в обоих случаях превращения начинаются с  $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ . Однако фазовый состав конечных продуктов по данным РФА заметно отличается. Нагревание  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{WO}_4)$  до  $750\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к образованию смеси трех твердых растворов: на основе ГЦК-структуры Rh ( $a = 3,829(3)\text{ \AA}$ ), — ОЦК-структуры W ( $a = 3,160(3)\text{ \AA}$ ) и — ГПУ-структуры ( $a = 2,728(2)$ ,  $c = 4,390(4)\text{ \AA}$ ).

Восстановление твердого раствора  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{WO}_4)_{0,5}(\text{MoO}_4)_{0,5}$  проведено в атмосфере водорода при температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$  с последующей продувкой гелием. Конечный продукт термолиты по данным РФА представляет собой смесь трех фаз: ГПУ-фаза ( $a = 2,748(2)$ ,  $c = 4,414(4)\text{ \AA}$ ), фаза на основе ГЦК-структуры Rh ( $a = 3,812(3)\text{ \AA}$ ) и фаза на основе ячейки  $\text{Mo(W)}$  ( $a = 3,158(3)\text{ \AA}$ ). Указать хотя бы примерные составы образовавшихся фаз не представляется возможным, это могут быть как двойные, так и тройные твердые растворы.

Т а б л и ц а 4

Кристаллографические характеристики твердых растворов  $\text{Mo}_x\text{Rh}_{1-x}$ 

Фаза	$a, b, c, \text{ \AA}$	Пр. гр.	$V/Z, \text{ \AA}^3$	Литература
Rh	3,8031	<i>Fm-3m</i>	13,752	[ 5, N 5-685 ]
$\text{Mo}_{0,05}\text{Rh}_{0,95}$	3,81	<i>Fm-3m</i>	13,827	[ 6, N 105086 ]
$\text{MoRh}_3$	5,456, 4,350	<i>P6_3/mmc</i>	14,018	[ 6, N 105085 ]
$\text{Mo}_{0,27}\text{Rh}_{0,73}$	2,715, 4,340	<i>P6_3/mmc</i>	13,853	[ 6, N 105084 ]
$\text{MoRh}$	4,413, 2,745, 4,785	<i>R3m</i>	13,827	[ 6, N 108608 ]
$\text{Mo}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$	2,757(2), 4,428(4)	<i>P6_3/mmc</i>	14,574	[ Наст. работа ]
$\text{Mo}_{0,52}\text{Rh}_{0,48}$	2,756, 4,423	<i>P6_3/mmc</i>	14,547	[ 6, N 105083 ]
$\text{Mo}_{0,85}\text{Rh}_{0,15}$	3,132	<i>Im-3m</i>	15,362	[ 6, N 105087 ]
Mo	3,1472	<i>Im-3m</i>	15,586	[ 5, N 4-809 ]

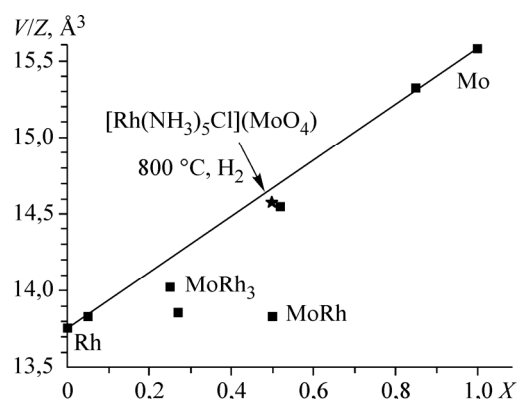


Рис. 4. Зависимость объема, приходящегося на один атом ( $V/Z$ ), от состава фазы  $\text{Mo}_x\text{Rh}_{1-x}$

Таким образом, в работе синтезирована комплексная соль  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{MoO}_4)$  и изучены ее термические свойства. Показана возможность получения изоструктурных солей  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{WO}_4)_x(\text{MoO}_4)_{1-x}$ . Это открывает широкие возможности для получения двойных и тройных металлических систем Rh—W—Mo.

Авторы выражают благодарность к.х.н. А.И. Смоленцеву за помощь при проведении рентгеноструктурного исследования монокристалла  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{MoO}_4)$ .

Работа выполнена при поддержке гранта 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 г.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Храненко С.П., Шушарина Е.А., Смоленцев А.И. и др. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 3. – С. 596 – 599.
2. Синтез комплексных соединений / Под ред. И.И. Черняева. – М.: Наука, 1964.
3. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001.
5. PDF-2. Powder Diffraction Files Database, Release 2003, International Center for Diffraction Data. Newtown Square, Pennsylvania, USA, 2003.
6. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754. – Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2008.
7. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – **29**. – P. 301 – 302.