

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

МАРТЫНОВА Светлана Анатольевна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
СОЕДИНЕНИЙ-ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
РУТЕНИЙ-СОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ С Pt, Ir, Os, Re, Cu**

02.00.01 – неорганическая химия

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н., профессор С.В. Корнев

к.х.н. Е.Ю. Филатов

Новосибирск – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ.....	2
СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ЧАСТЬ 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
Глава 1. БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ Ru—Pt, Ru—Ir, Ru—Os, Ru—Re, Ru—Cu	10
1.1. Применение наноматериалов на основе рутения.....	10
1.2. Описание фазовых диаграмм изучаемых систем.....	13
1.2.1. Системы с неограниченной областью смешивания Ru—Re, Ru—Os.....	15
Ru—Re.....	15
Ru—Os.....	18
1.2.2. Системы с ограниченной областью смешивания. Перитектические системы Ru—Ir и Ru—Pt	Ошибка! Закладка не определена.
Ru—Ir.....	19
Ru—Pt.....	22
1.2.3. Системы несмешивающихся металлов. Двойная система Ru—Cu.....	25
Глава 2. ПОЛУЧЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ	28
2.1. Классификация и номенклатура наноразмерных материалов	28
2.2. Механохимические методы получения.....	28
2.3. Физические методы получения.....	30
2.4. Физико-химические методы получения.....	33
2.5. Химические методы получения	34
2.5.1. Синтез из растворов	34
2.5.2. Термические превращения простых и комплексных солей, металл-органических соединений.....	41
2.5.3. Двойные комплексные соли и твердые растворы на их основе.....	44
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ	52
ЧАСТЬ 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	53
Глава 1. ПРИБОРЫ, МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	53
Глава 2. СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ	56
2.1. Оптимизированные методики синтеза «исходных» комплексов	57
[Ru(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂	57
K ₂ [OsCl ₆].....	58
2.2. Синтез ДКС и их твердых растворов	59

ЧАСТЬ 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	65
Глава 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ДКС.....	65
1.1. Структуры ДКС состава 1:1 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Ir}, \text{Re}, \text{Os}$)	65
1.2. Структуры ДКС состава 1:1 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MBr}_6]$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Ir}$).....	66
1.3. Структуры ДКС состава 2:1 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Ir}, \text{Re}, \text{Os}$).....	68
1.4. Структуры ДКС, содержащих рутений и медь	69
1.4.1. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$	70
1.4.2. $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	71
1.4.3. $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	72
Глава 2. ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДКС И СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМОЛИЗА. БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ Ru—Pt, Ru—Ir, Ru—Re, Ru—Os.....	Ошибка! Закладка не определена.
2.1. Термическое разложение $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	74
2.2. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$. Система Ru—Pt	75
2.3. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$	83
2.4. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}[\text{IrCl}_6]$	86
2.5. Продукты термоллиза иридий-содержащих ДКС. Система Ru—Ir	88
2.5. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$ и продукты их термоллиза	92
2.6. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$. Система Ru—Re	99
2.7. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$. Система Ru—Os	103
Глава 3. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ СОДЕРЖАЩИХ РУТЕНИЙ И МЕДЬ. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ ИХ ТЕРМОЛИЗА.....	106
3.1. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$	106
3.1.1. Термоллиз в инертной атмосфере.....	106
3.1.2. Термоллиз в восстановительной и окислительной атмосфере	112
3.2. $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	113
3.3. Термоллиз $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	116
3.4. Металлические продукты разложения ДКС, содержащих рутений и медь	118
ВЫВОДЫ	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	128
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	142

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- CHN (элементный)** – анализ на содержание элементов С, Н, N
- DFT** – теория функциональной плотности (Density Functional Theory)
- PDF** – порошковая база дифракционных данных (Powder Diffraction Files)
- PVA** – поливинилацетат ($(C_4H_6O_2)_n$)
- PVP** – поливинилпиролidon ($(C_6H_9NO)_n$)
- SEM** – сканирующая электронная микроскопия (Scanning Electron Microscope)
- SCF** – сверхкритическая жидкость (Supercritical Fluid)
- TEM** – просвечивающая электронная микроскопия (Transmission Electron Microscope)
- XAFS** - спектроскопия протяженной рентгеновской тонкой структуры вещества (extended X-ray absorption fine structure)
- XANES** – спектроскопия ближней тонкой структуры вещества (X-ray absorption near-edge structure)
- XPS** – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (ESCA)
- а.е.м.** – атомная единица массы
- ДКС** – двойная комплексная соль
- ДСК** – дифференциальная сканирующая калориметрия
- ДТА** – дифференциальный термический анализ
- ИК** – инфракрасная спектроскопия
- КР** – спектроскопия комбинационного рассеяния
- МС-АВГ** – масс-спектрометрический анализ выделяющихся газов
- ОКР** – область когерентного рассеяния
- ПАВ** – поверхностно-активные вещества
- ПЭЯ** – параметры элементарной ячейки
- РСА** – рентгеноструктурный анализ
- ТГ** – термогравиметрический анализ

ВВЕДЕНИЕ

Область применения биметаллических сплавов очень велика и на сегодняшний день продолжает активно развиваться. Химическая, электрохимическая, электронная промышленность являются основными, но далеко не единственными потребителями сплавов металлов от массивного до наноразмерного уровня. Ультрадисперсные (наноразмерные) биметаллические частицы металлов активно используются в гетерогенном катализе и играют значительную роль в химической и нефтехимической промышленности. Металлы платиновой группы занимают особое (ведущее) место в этих процессах. Из-за такой «популярности» и ограниченных источников получения высока их стоимость, что в свою очередь ограничивает их применение. Как правило, это высокотехнологичное производство или процессы, в которых их каталитические характеристики являются рекордными. Задача снижения стоимости катализаторов на основе металлов платиновой группы, без снижения эффективности и селективности, породило множество работ по поиску новых каталитических объектов или введению добавок более дешевых металлов в уже существующие катализаторы. Снижение стоимости катализатора без потери каталитических характеристик – эта задача актуальна и сегодня. Ожидаемые синергетические эффекты в таких биметаллических системах увеличивают к ним интерес.

Двойные комплексные соли (ДКС) в качестве предшественников биметаллических систем интересны с точки зрения возможности получения практически любых сочетаний металлов d-элементов и их соотношений. Накопленные знания о ДКС и их термическом поведении позволяют прогнозировать механизм формирования биметаллических сплавов при термолизе и получать наносплавы тугоплавких и других металлов при температурах значительно более низких, чем температуры их плавления. В дальнейшем такой подход открывает перспективы для перехода к изучению более сложных - тройных систем.

На сегодняшний день рутений является одним из самых дешевых металлов платиновой группы. А перспектива выделения рутения из отработанного ядерного топлива, в котором его содержание от 0,2 до 2 мас. %, отмечает рост интереса к этому металлу. Рутений и его сплавы успешно тестируются и хорошо зарекомендовали себя во многих процессах (каталитический гидролиз NaBH_4 , реакции каталитического выделения хлора и др.). Уникальные свойства рутения и его сплавов уже нашли свое применение в качестве электродных материалов в конденсаторах оперативной памяти и анодных катализаторов в прямых метанольных топливных ячейках.

Катализаторы на основе рутения с платиной и медью можно считать модельными системами. Они были протестированы и показали высокую активность и селективность для многих органических реакций, и нашли широкое применение. Кроме того, система Ru—Cu представляет особый интерес для электронной промышленности, из-за положительной энтальпии образования их твердого раствора, что проявляется в чрезвычайно ограниченной взаимной растворимости данных металлов друг с другом. В связи с этим, рутений является перспективным кандидатом в качестве диффузного траншейного барьера медных контактных дорожек в кремниевых микросхемах.

Актуальность темы.

Получение металлических порошков платиновых металлов путем термолиза комплексных соединений-предшественников, содержащих в своем составе два металла, позволяет легко комбинировать эти металлы друг с другом и задавать разные их соотношения между собой. Это открывает большие перспективы при создании новых функциональных материалов.

Другим важным для нас преимуществом данного подхода являлась возможность получения метастабильных фаз твердых растворов двух металлов, получение которых невозможно осуществить классическими подходами. Особенно интересно было изучить принципиальную возможность образования таких метастабильных фаз в системе Ru—Cu.

Поскольку катализаторы на основе рутения являются перспективными, благодаря их высокой селективности, и начинают всерьез конкурировать с такими металлами как Pt, Rh, Ir, мы считаем актуальным расширение круга предшественников для синтеза рутений-содержащих биметаллических систем.

Цель работы состояла в разработке и оптимизации методик синтеза двойных комплексных солей — предшественников биметаллических систем Ru—Pt, Ru—Ir, Ru—Os, Ru—Re, Ru—Cu, изучении их термического поведения и исследовании продуктов разложения.

Задачи исследования:

- Синтез и характеристика новых комплексных соединений-предшественников биметаллических порошков;
- Изучение стадий термического разложения соединений-предшественников в атмосферах гелия и водорода;
- Характеризация физико-химическими методами полученных биметаллических продуктов.

Научная новизна.

Впервые синтезировано и охарактеризовано набором физико-химических методов 17 новых двойных комплексных солей. Для 8 новых соединений, содержащих платиновые и другие переходные металлы, определены структуры методом РСА: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$ (M= Ir, Pt, Re, Os), $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Методом рентгеновской дифрактометрии поликристаллов уточнены параметры кристаллической ячейки для 5 новых соединений: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$ (M= Ir, Pt, Re, Os), $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$.

Изучен термолиз 13 комплексных соединений в атмосферах гелия и водорода: установлены промежуточные продукты термолиза, предложен стадийный механизм процесса на основании данных РФА, в том числе с привлечением метода *in-situ*, химического анализа, ИК, ТГ, ДТА (ДСК) и синхронного термического анализа (масс-спектрометрии выделяющихся газов).

Исследованы новые металлические наноразмерные фазы – конечные продукты восстановительного термолиза комплексных соединений-предшественников.

Практическая значимость работы состоит в получении важной информации о процессах термодеструкции комплексных соединений, содержащих платиновые и/или другие переходные металлы, что необходимо для контролируемого (размер, состав и т.д.) синтеза наноразмерных биметаллических частиц.

Методология и методы диссертационного исследования

Данная работа выполнена на границе синтетической неорганической химии и химии функциональных материалов. Синтезированные соединения характеризовались с помощью набора следующих методов: РСА, РФА, ИК-спектроскопии, анализом на сумму металлов, СНН анализа, ААС. Структурные данные в совокупности с рентгенофазовым анализом поликристаллических образцов необходимы для подтверждения однофазности синтезированных комплексных соединений, ИК- и элементный анализ для подтверждения чистоты и состава соединений. Все продукты термического разложения характеризовались РФА, с помощью которого решались следующие задачи: определения количества и состава фаз, определение кристаллографических параметров продуктов разложения и оценки ОКР моно- и биметаллических фаз. В некоторых случаях для продуктов термолиза ДКС были получены электронные микрофотографии с целью изучения морфологии продуктов и оценки размеров частиц и их агломератов.

Данные о процессе термического разложения получали с использованием *in-situ* и *ex-situ* экспериментов. В качестве методов *in-situ* использовали РФА, ТГ, ДТГ, ДСК, МС-АВГ, ИК-спектроскопию. В *ex-situ* условиях проводили исследования промежуточных продуктов разложения методами колебательной спектроскопии, РФА, СНН анализа и XAFS.

На защиту выносятся:

- разработка и оптимизация методик синтеза 17 новых ДКС;
- кристаллографические характеристики 8 новых ДКС;
- экспериментальные данные о процессах термического разложения комплексных солей в различных атмосферах и их интерпретация;
- способ получения пересыщенных метастабильных твердых растворов Ru_xCu_{1-x} .

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на XVIII международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Россия, 2006), на XLV международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Россия, Новосибирск, 2007), на XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «ЛОМОНОСОВ - 2008» (Россия, Москва, 2008), на XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Россия, Санкт-Петербург, 2009), на 25 Европейском съезде кристаллографов ЕСМ 25 (Турция, Стамбул, 2009), на 7-ом семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, Россия, 2010), на 40 Международной Конференции по координационной химии ICCS40 (Испания, Валенсия, 2012), на XX Международной Черняевской Конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Россия, Красноярск, 2013), на XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Россия, Казань, 2014).

Личный вклад автора. Все результаты, приведенные в диссертации, получены автором или при его непосредственном участии. Автором выполнен синтез комплексных соединений — предшественников, проведены термогравиметрический анализ комплексных соединений на дериватографе Paulic-Erday Q-1000, и интерпретация термограмм и результатов анализа газообразных продуктов термического разложения, полученных на термоанализаторе STA 409 PC Luxx® фирмы NETZSCH, оборудованном масспектрометром QMS 100 Series. Соискателем выполнен синтез наноразмерных биметаллических частиц и их термообработка. Соискатель участвовал в разработке плана исследований, в обсуждении результатов рентгеноструктурного анализа и спектроско-

пических данных. Написание научных статей и обсуждение полученных результатов проводилось совместно с соавторами работ и научными руководителями.

Публикации. Соискатель имеет 17 опубликованных работ по теме диссертации, в том числе: статей в отечественных и международных журналах –7 (список ВАК), тезисов докладов на конференциях – 10.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 141 страницах, содержит 81 рисунок, 23 таблицы и приложение на 11 листах. Работа состоит из введения, обзора литературы (часть 1: гл. 1-2), экспериментальной части (часть 2: гл. 1-2), результатов и их обсуждений (часть 3: гл. 1-3), выводов, заключения и списка цитируемой литературы (137 наименований).

Работа проводилась в соответствии с планами НИР ИНХ СО РАН и была выполнена при частичной финансовой поддержке гранта ОХНМ РАН 2006-2008, программы Президиума РАН «Разработка методов получения новых химических веществ и создание новых материалов», поддержана грантами РФФИ № 07-03-01038-а, 08-03-00603-а, № 11-03-00668-а, № 14-03-00129, № 12-02-00354а, грантом Президента Российской Федерации № МК-1934.2013.3, и системой междисциплинарных интеграционных программ СО РАН № 112, № 124 и № 64.

Автор выражает глубокую признательность к.х.н. К.В. Юсенко, д.х.н. Ю.В. Шубину, д.ф.-м.н. С.А. Громилову, д.х.н., проф. А.Б. Венедиктову, к.х.н. П.Е. Плюснину за ценные советы и участие в обсуждении некоторых вопросов; д.х.н. В.А. Емельянову за помощь и ценные советы по растворной химии рутения, к.ф.-м.н. Т.А. Асановой за поддержку и проведение XAFS экспериментов, к.ф.-м.н. Л.А. Шелудяковой за помощь в интерпретации ИК спектров. Отдельно хочу поблагодарить всех сотрудников лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН за помощь в работе.

Часть 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Глава 1. БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Ru—Pt, Ru—Ir, Ru—Os, Ru—Re, Ru—Cu

1.1. Применение наноматериалов на основе рутения

В настоящее время выполняется огромное число исследований по получению и практическому применению наноразмерных материалов. Такое внимание исследователей связано с особыми физическими свойствами этих объектов, отличающими их от свойств массивных образцов. В частности, высокое отношение поверхности к объему обеспечивает большую удельную поверхность наночастиц (от 100-3000 м²/г), а избыточная поверхностная энергия может составлять 100-6500 мДж/м². Из-за малых размеров происходит деформация электронной структуры наночастиц, что проявляется на электронных, оптических, магнитных и других свойствах [1]. Комбинируя разные параметры нанообъектов, такие как: морфологию, размер, состав, деформацию кристаллической решетки, разные экспериментаторы получают материалы с необходимыми свойствами.

Получение наноматериалов на основе платиновых металлов и их сплавов, благодаря уникальным свойствам этих элементов, находятся в фокусе каталитической, электротехнической, приборостроительной, электронной, космической и других областей современной промышленности. Невысокое содержание этих элементов в земной коре (порядка 10⁻⁸ до 10⁻¹¹ %) и высокий спрос увеличивают их стоимость, которая в свою очередь ограничивает применение. На сегодняшний день рутений является самым дешевым металлом этой группы. Кроме того, он является одним из трех металлов платиновой группы, образующихся при делении ядра изотопа (²³⁵U), и содержится в отработанном ядерном топливе (ОЯТ) [2; 3]. Ввиду возобновляемости данного ресурса, по прогнозам, к 2030 году содержание рутения в ОЯТ приблизится к уровню его содержания в земной коре. После разработки способа извлечения и очистки рутения из ОЯТ, появляется дополнительный альтернативный источник этого элемента с содержанием от 0,2 до 2,0 мас. % [2].

Богатые химические свойства рутения проявляются в удивительных электрохимических и каталитических свойствах его поверхности. Рутений является переходным металлом с 4d⁸ незаполненной электронной оболочкой. Он стабилен на воздухе, имеет высокую температуру плавления, а также высокую термическую и электрическую про-

водимость [4]. По этой причине рутений, его соединения (особенно RuO_2) и сплавы являются подходящими материалами для исследования в катализе и электрокатализе в ближайшем будущем [5].

Другим альтернативным путем снижения экономической стоимости или увеличения каталитической эффективности и селективности катализаторов на основе металлов платиновой группы является поиск новых каталитических систем, содержащих биметаллические сплавы платиновых с другими переходными металлами. В [6] биметаллический катализатор Ru—Pt на носителе LiCoO_2 показал вдвое лучшие характеристики в процессе генерации водорода при гидролизе NaBH_4 , чем монометаллические Ru/LiCoO_2 и Pt/LiCoO_2 катализаторы. В работе [7] для аналогичной химической реакции были изучены каталитические свойства чистых металлов (Ru и Pt), биметаллических сплавов $\text{Ru}_x\text{Pt}_{1-x}$ с различным соотношением металлов (Ru_2Pt , RuPt , RuPt_2) и сплавов рутения с металлами Cu , Ag , Pd . Все катализаторы были нанесены на подложку из TiO_2 . В результате исследования было отмечено, что биметаллические системы рутения с Cu , Ag и Pd показали эффективность ниже, чем монометаллический катализатор Ru/TiO_2 , однако биметаллический катализатор $\text{Ru}_2\text{Pt/TiO}_2$ показал самые высокие каталитические значения, известные в литературе. Была отмечена хорошая воспроизводимость результатов для каждого цикла и длительный срок службы катализатора. Тем не менее, авторы [6] считают, что можно добиться более высоких показателей, оптимизируя существующие пути приготовления катализатора, допируя рутений различными добавками и подбирая оптимальное соотношение металлов.

Наиболее изученными, так называемыми «модельными», системами являются катализаторы на основе Ru—Pt и Ru—Cu . Они были протестированы для большого числа химических реакций в качестве катализаторов и показали очень хорошую активность и селективность для многих технологических процессов [8].

Обратимые окислительно-восстановительные реакции пленок на основе рутения и кислотно-основные свойства его оксида RuO_2 приводят к образованию различных поверхностных кислородсодержащих форм [9]. Согласно теоретическим расчетам DFT [10], значения энергии связи адсорбированных форм с поверхностью рутения имеют небольшие значения, благодаря чему кислородсодержащие формы могут легко переходить с поверхности в раствор при изменении потенциала, обеспечивая наличие активного кислорода в различных электрохимических процессах [5; 11], реакциях каталитического выделения хлора [5; 12; 13].

Рутений–платиновые сплавы используются в качестве катализаторов в топливных ячейках, работающих на окислении метанола или водорода [5]. Для процессов прямого окисления метанола в топливных ячейках и при окислении продукта риформинга — водорода в топливных элементах с ионно-обменной мембраной, отмечена повышенная устойчивость платинового катализатора с добавками рутения к действию СО. Для этих двух процессов наличие рутения в качестве добавки к платине весьма желательно [5]. Механизм действия рутения не полностью изучен. Хотя в настоящее время преобладает идея о бифункциональном механизме, в котором рутений способствует окислению СО, посредством окисления рутениевых атомов на поверхности, и способствует его удалению с поверхности катализатора. СО является ядом для платинового катализатора и блокирует активные центры на ее поверхности. Ru также оказывает электронное влияние на взаимодействие платины с СО. Это позволяет избежать зауглероживания катализатора [14].

Каталитические свойства рутения в реакции получения водорода гидролизом NaBH_4 [15] оказались сопоставимыми с Rh и даже выше, чем для чистой Pt.

Выбор рутения в качестве материала запирающего слоя для медной металлизации контактных дорожек в интегральных схемах и микро-электромеханических приборах был сделан, исходя из фазовой диаграммы данной системы: в равновесном твердом состоянии Ru и Cu не смешиваются друг с другом. Данный факт является многообещающим для модернизации технологии медной металлизации [16].

Другим интересным применением в микроэлектронике материалов на основе Ru и его оксида RuO_2 является использование их в качестве электродов в наноразмерных устройствах памяти. Было отмечено, что суперконденсаторы, полученные с использованием наночастиц RuO_2 имеют высокие значения плотности энергии и мощности и долгое время жизни при низком рабочем напряжении [17; 18].

В работе [18] были получены рутениевые наноточки (рис. 1) для производства энергонезависимых устройств памяти. В случае использования наноточек из рутения было отмечено появление феномена асимметричного заряда и разряда (места ловушки заряда).

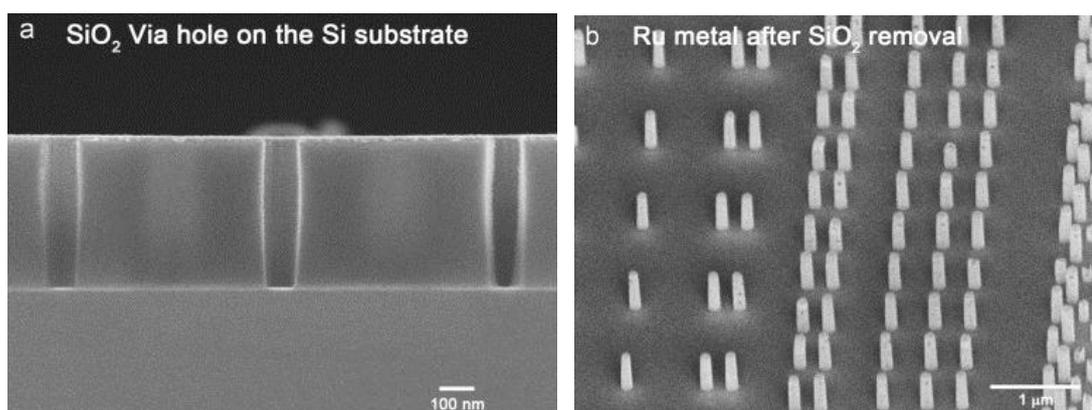


Рис. 1. Схема получения наноточек Ru. Отверстия в заготовке SiO₂ (а), наноточки рутения после удаления SiO₂ (б)

Для получения наноточек рутения использовали кремниевую подложку *p*-типа (100) и термически окисленный слой SiO₂ с заранее подготовленными отверстиями. На очищенную поверхность наносили предварительно растворенный предшественник карбонила рутения Ru₃(CO)₁₂ в суперкритической жидкости CO₂. Для контроля размера наноточек варьировали количество предшественника и температуру реакции. Суперкритические жидкости обладают высокой диффузией и нулевым поверхностным натяжением, благодаря чему они могут проникать и заполнять экстремально узкие и глубокие структуры. После откачки избытка CO₂ реакционная камера заполнялась водородом с давлением 10 бар и нагревалась до 220°C для прохождения реакции восстановления. После травления слоя SiO₂ плавиковой кислотой на поверхности кремниевой подложки были образованы рутениевые наноточки (рис.1(б)). Результаты продемонстрировали высокое качество заполнения отверстий подложки рутениевым предшественником.

Помимо рутения, другими потенциальными электродными материалами для конденсаторов оперативной памяти являются такие благородные металлы, как Pt и Ir, а также проводящий оксид IrO₂ [19].

1.2. Описание фазовых диаграмм изучаемых систем

В химии под термином кластеры (кластерными соединениями) понимают многоядерные комплексные соединения, в которых реализуется связь металл-металл. Позже понятие «кластер» стали рассматривать намного шире и понимать под кластерами си-

стему из слабосвязанных атомов или молекул. В катализе часто используют этот термин, чтобы подчеркнуть сегрегацию металлических частиц, с малыми размерами (1-10 нм) на поверхности носителя [1]. Далее в тексте термин «кластер» будет в основном использоваться в более широком понимании, применительно к металлическим наночастицам, имеющим линейный размер не более 10 нм. Для металлических частиц с большими размерами или их агрегатов будет использоваться также термин «наносплавы» или «наночастицы металлов». В случае классического использования термина «кластер» будет приведена химическая формула кластерного соединения.

Факторы, влияющие на сегрегацию, смешивание и упорядочение наносплавов.

Феррандо в 2008 году выделил основные факторы, влияющие на сегрегацию, смешивание и упорядочение наносплавов [14]:

- 1) Относительные длины связей: чем крепче (короче) новая образованная связь между металлами, тем это больше способствует смешиванию. Если гомоядерные связи очень сильны, то это может способствовать образованию центральных ядер кластеров и сегрегации их на поверхности второго металла или центра (ядра) кластера;
- 2) Поверхностные энергии массивных элементов металлов: металл, обладающий меньшей поверхностной энергией, будет стремиться распределиться по поверхности металла с большей поверхностной энергией;
- 3) Относительные атомные размеры. Металлы с меньшими размерами атомов будут стремиться занять стерически замкнутое ядро, особенно в икосаэдрических кластерах, где ядро подвергнуто сжатию;
- 4) Перенос заряда. Перенос электронов от менее к более электроотрицательному элементу предпочтителен для смешивания;
- 5) Специфические электронные или магнитные эффекты. Размеры, состав, и/или расположение на поверхности частиц может быть стабилизировано структурой электронной оболочки или спин-электронными взаимодействиями.

В частности, в работе [20] для биметаллических кластеров с различным соотношением металлов Mn_xCo_y были проведены теоретические расчеты и найдены изомеры с наименьшей энергией (наиболее стабильные). Теоретические расчеты проводились с учетом электронного строения металлов и их магнитных эффектов. Затем было получено экспериментальное подтверждение синтеза кластеров, геометрия и соотношение металлов в которых совпала с рассчитанными моделями.

Таким образом, состав и свойства наносплавов будут зависеть от баланса вышеперечисленных факторов, а также от метода приготовления наносплавов и условий проведения эксперимента.

Для металлов платиновой группы основные факторы, определяющие характер взаимодействия элементов, такие как атомный радиус, электроотрицательность, температура плавления, температура перитектических превращений, тип кристаллической решетки и др. очень близки между собой. Это и определяет образование широких областей твердых растворов в системах рутения с ГЦК металлами платиновой группы и непрерывного ряда твердых растворов с металлами, имеющими изоструктурную рутению ГПУ решетку [21].

Состав твердых растворов для металлов с разным типом кристаллической упаковки определяли, исходя из аддитивности объема ячейки, приходящегося на атом (правило Ретгерса) [22]: $V/Z = x_1 V_1/Z_1 + x_2 V_2/Z_2$, где V – объем элементарной ячейки, Z – число атомов в ячейке, x – концентрация (доля) одного из компонентов. Для определения состава твердых растворов, образованных атомами с одним типом кристаллической упаковки, использовали правило Вегарда: зависимость параметров решеток бинарных твердых растворов от состава обычно линейна. Параметры ячейки изменяются только в пределах твердого раствора (области гомогенности), в двухфазной области они постоянны [23].

1.2.1. Системы с неограниченной областью смешивания Ru—Re, Ru—Os

Ru—Re. Группы Руди [24] и Савицкого [25] практически одновременно исследовали данную систему. Исходя из того, что оба металла имеют ГПУ кристаллическую решетку и очень близкие радиусы атомов ($\pm 0,03 \text{ \AA}$), было сделано предположение, что данные металлы имеют неограниченную область смешивания во всем интервале составов (рис. 2 и 3). Действительно, как и предполагалось, сплавы кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов замещения.

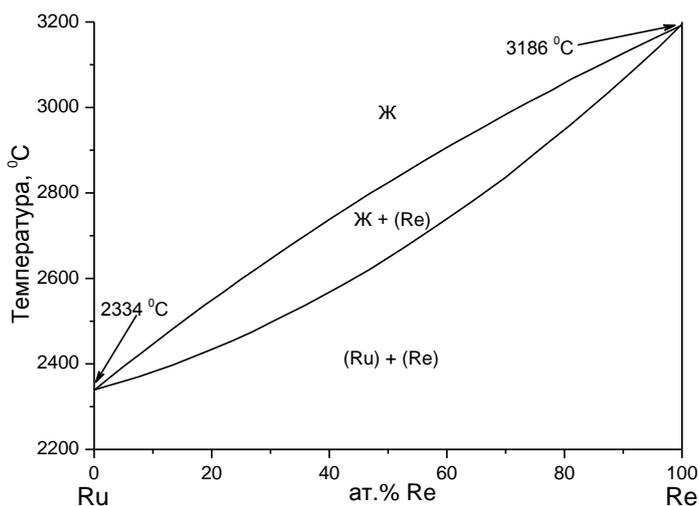


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Ru—Re [24]

Было отмечено плавное увеличение параметров кристаллической решетки рутения по мере увеличения содержания рения (табл. 1). Получены монотонная зависимость от состава для параметра ячейки a и небольшое положительное отклонение $+0,025 \text{ \AA}$ [24] и $+0,05 \text{ \AA}$ [25] от этой зависимости для параметра решетки c . Максимум отклонения приходится на состав 50% для обоих металлов.

Для кристаллографических данных, полученных в работе [25], наблюдается отклонение от линейной зависимости объема, приходящегося на атом, от состава твердого раствора (рис.3). Это может быть связано с различными условиями подготовки образцов. В работе указывается последовательность нагрева, выдерживания, закалки и отжига.

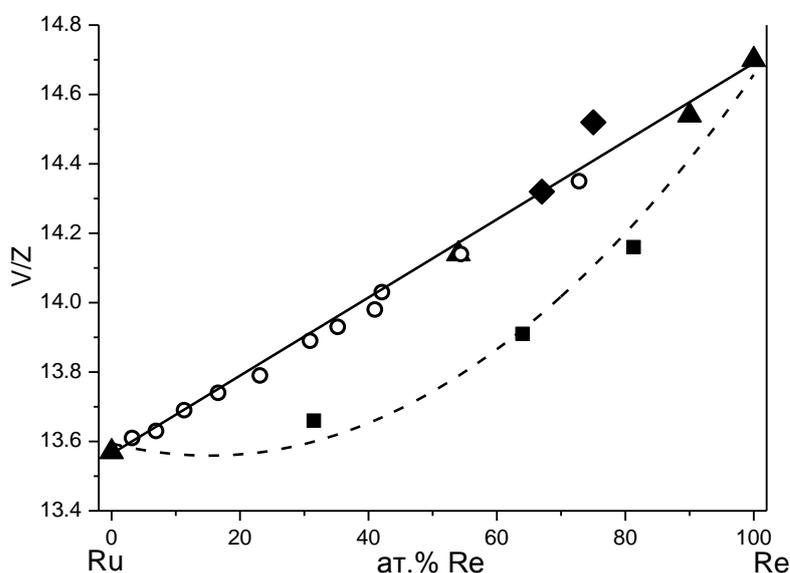


Рис. 3. Диаграмма Ретгерса системы Ru—Re.

Условные обозначения:

- — [25], ▲ — данные PDF из международного центра дифракционных данных [26]: №№ 6-663; 65-7948; 65-8227; 5-702, ○ — [24] и
- ◆ — [27; 28].

**Кристаллографические данные и условия получения
твердых растворов Ru_xRe_{1-x}**

Re, ат. %	Условия эксперимента	Параметры элементарной ячейки			Ссылка на источник
		a, Å	c, Å	V/Z	
0	Минерал, самородок	2,7058	4,2819	13,57	[[26], 6-663]
3,2	ступенчатый отжиг в атмосфере водорода: 2000 °С в течении 20 часов, 1500 °С - 24 часа и 1000 °С – 40 часов	2,708	4,286	13,61	[24]
6,92		2,710	4,288	13,63	[24]
11,3		2,712	4,299	13,69	[24]
16,6		2,714	4,310	13,74	[24]
23,1		2,717	4,316	13,79	[24]
30,9		2,723	4,328	13,89	[24]
35,2		2,727	4,328	13,93	[24]
41,0		2,729	4,338	13,98	[24]
42,1		2,732	4,344	14,03	[24]
54,4		2,737	4,360	14,14	[24]
72,8		2,747	4,394	14,35	[24]
31,5		Сплавление чистых металлов при 2000 °С с закалкой 1 час	2,7132	4,2874	13,66
64,0	2,7277		4,3204	13,91	[25]
81,3	2,7357		4,3715	14,16	[25]
54,0	Отжиг смеси металлических по- рошков в вакууме при 2000 °С	2,737	4,361	14,14	[[26], 65 - 7948]
67,0	Термическое разложение [Ru(NH ₃) ₅ Cl](ReO ₄) ₂ . Нагрев в течение часа до 600 °С и отжиг 1 час при этой температуре в атмо- сфере водорода, охлаждение в атмосфере гелия	2,745(5)	4,389(6)	14,32	[27]
75,0	Термическое разложение [Ru(NH ₃) ₅ Cl] ₂ [Re ₆ S ₈ (CN) ₆]·3H ₂ O. Нагрев до 600 °С в атмосфере водорода, отжиг 1 час	2,756(2)	4,414(3)	14,52	[28]
90,0	Сплав был получен в электроду- говой печи с не расходуемым ренийевым электродом	2,753	4,432	14,54	[[26], 65-8227]
100,0		2,760	4,458	14,70	[[26], 5-702]

Ru—Os. Оба металла относятся к восьмой группе периодической системы и имеют ГПУ кристаллическую структуру. Из-за незначительной разности атомных радиусов (около 1,51 %) было сделано предположение об образовании непрерывного ряда

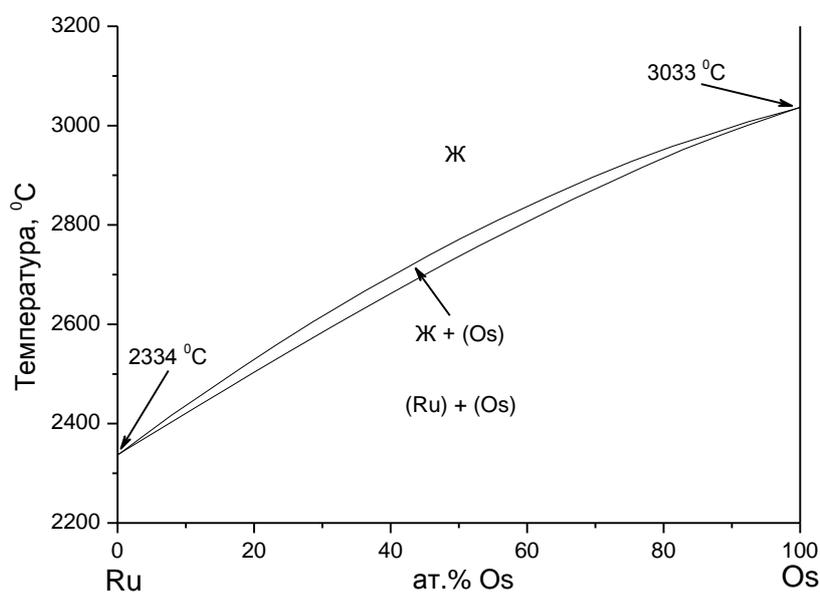


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы Ru—Os [29; 30]

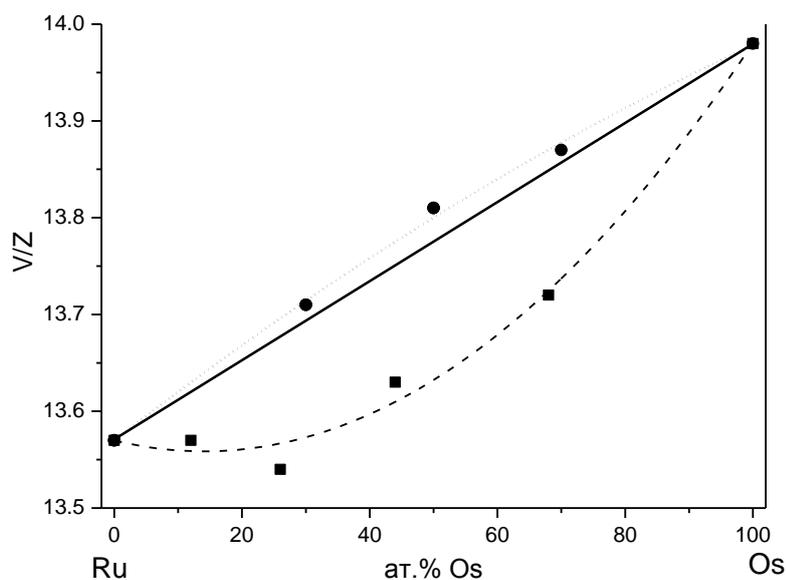


Рис. 5. Диаграмма Ретгерса системы Ru—Os.

Заштрихованными квадратами отмечены данные [29]. Заштрихованными кружками данные [31], параметры ячейки для чистых металлов взяты из международного центра дифракционных данных [26]: №№ 6-663; 6-66

да твердых растворов. При изучении данной системы [29] была подтверждена непрерывность образования ряда твердых растворов замещения (рис. 4) с монотонным уменьшением параметров кристаллической решетки a и c от осмия к рутению (рис. 5).

Данные V/Z для системы Ru—Os также, как и для системы Ru—Re, у группы авторов Тылкиной, Поляковой и Савицкого [25] имеют сильное отрицательное отклонение от линейной зависимости правила Ретгерса (рис. 5) для этой системы, что мы связываем с различными условиями подготовки образцов.

В таблице 2 приведены кристаллографические данные и условия получения твердых растворов Ru_xOs_{1-x} , полученных Раубом и группой московских исследователей.

**Кристаллографические данные и условия получения
твердых растворов Ru_xOs_{1-x}**

Os, ат. %	Условия эксперимента	Параметры элементарной ячейки			Ссылка на источник
		a, Å	c, Å	V/Z	
0	Минерал, самородок	2,7058	4,2819	13,57	[[26],6-663]
30	Сплавление*	2,7135	4,2927	13,71	[31]
50		2,7195	4,3049	13,81	[31]
70		2,7255	4,3063	13,87	[31]
11,74	Сплавление чистых металлов в электродуговой вакуумной печи с не расходующим электродом и закалкой при 2000 °С - 1 час	2,705	4,274	13,54	[29]
26,19		2,710	4,288	13,63	[29]
44,38		2,716	4,297	13,72	[29]
68,04		2,721	4,308	13,81	[29]
100		2,7341	4,3197	13,98	[[26], 6-662]

* Высокотемпературное сплавление чистых металлов в вольфрамовой дуговой печи в условиях высокого вакуума или чистого аргона (данные о температуре сплавления и времени отжига в данной работе не уточняются)

1.2.2. Системы с ограниченной областью смешивания. Перитектические системы Ru—Ir и Ru—Pt

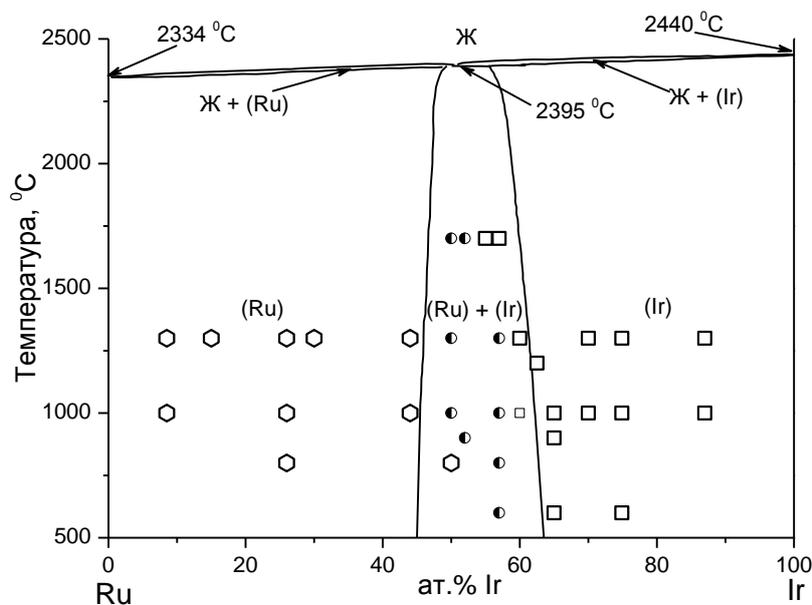


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы Ru—Ir [32]

Ru—Ir. В соответствии с данными [32; 33] в системе имеет место неинвариантное равновесие перитектического типа $Ж + (Ir) \leftrightarrow (Ru)$. Близость атомных радиусов и температур плавления рутения и иридия, приводит к образованию широких областей гомогенности твердых растворов на основе ГПУ и ГЦК решетки. Согласно работе [32] (рис. 6), взаимная растворимость компонентов при перитектической температуре 2395 °С составляет

взаимная растворимость компонентов при перитектической температуре 2395 °С составляет

49 ат. % Ir в рутении и 45 ат. % Ru в иридии. С понижением температуры растворимость Ir в рутении уменьшается до 46 ат. %, а растворимость рутения в иридии изменяется более существенно — до 39 ат. % (при 1400°C).

В работе [32], по сравнению с данными, полученными Раубом [33], экспериментальные значения растворимости смещены в сторону иридия и отличаются по величине тем больше, чем выше температура. Так, двухфазная область (Ru)+(Ir) при 2000 °C составляет 47–58 ат. % Ir [32] в отличие от 46–52 ат. % Ir [33]. Также в работе [32] была уточнена температура перитектической реакции: она составила 2395 °C вместо 2350 °C [21]. Это значение было получено авторами с хорошей воспроизводимостью измерения температур начала плавления 10 сплавов из области составов 44–62 ат. % Ir.

На рис. 7 приведена зависимость объема элементарной ячейки, приходящегося на

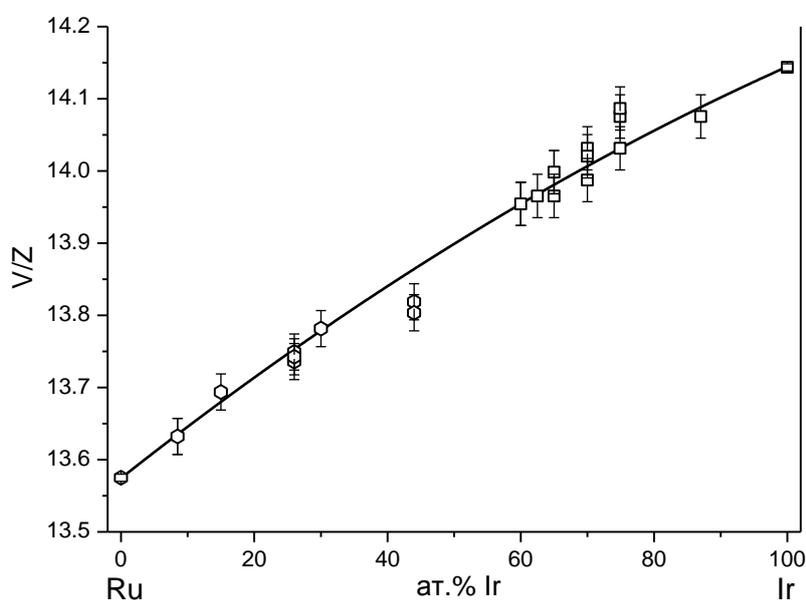


Рис. 7. Диаграмма Ретгерса системы Ru—Ir [33]

(гексагонами отмечены однофазные гексагональные, квадратами — однофазные кубические твердые растворы).

ные работ [32] и [33] не удалось, так как авторы [32] не привели кристаллографические данные сплавов в своей статье. Точность данных Рауба [33] на порядок ниже точности, получаемой на дифрактометре.

атом (V/Z), от состава твердого раствора, построенная на основании имеющихся литературных данных [33]. В системе отмечено небольшое положительное отклонение от правила Ретгерса. Также на рис. 7 приведены погрешности измерений.

В таблицу 3 сведены данные о полученных сплавах и кристаллографические параметры ячеек. К сожалению, сравнить данные работ [32] и [33] не удалось, так как авторы [32] не привели кристаллографические данные сплавов в своей статье. Точность данных Рауба [33] на порядок ниже точности, получаемой на дифрактометре.

Кристаллографические данные и условия получения твердых растворов Ru_xIr_{1-x}

Ir, ат. %	Условия эксперимента		Тип крист. реш.	Параметры элементарной ячейки			Ссылка на источник
	Температура, С	Время, час		a, Å	c, Å	V/Z	
0	Минерал, самородок		ГПУ	2,7058	4,2819	13,57	[[26], 6-663]
5	1300	1	ГПУ	2,708	4,293	13,63	[33]
8,5	1000	10	ГПУ	2,708	4,293	13,63	[33]
15	1300	1	ГПУ	2,712	4,301	13,69	[33]
26	1300	1	ГПУ	2,714	4,311	13,75	[33]
26	1000	10	ГПУ	2,712	4,313	13,73	[33]
26	800	672	ГПУ	2,713	4,312	13,74	[33]
30	1300	1	ГПУ	2,715	4,318	13,78	[33]
44	1300	1	ГПУ	2,718	4,320	13,82	[33]
44	1000	10	ГПУ	2,717	4,318	13,80	[33]
60	1300	1	ГЦК	3,821		13,94	[33]
60	1300	1	ГЦК	3,823		13,96	[33]
60	1000	10	ГЦК	3,823		13,95	[33]
62,5	1200	1	ГЦК	3,823		13,95	[33]
65	1000	40	ГЦК	3,822		13,95	[33]
65	900	168	ГЦК	3,823		13,96	[33]
65	600	1008	ГЦК	3,823		13,96	[33]
70	1300	1	ГЦК	3,826		14,00	[33]
70	1300	1	ГЦК	3,826		14,00	[33]
70	1000	10	ГЦК	3,825		13,99	[33]
74,9	1300	1	ГЦК	3,829		14,03	[33]
74,9	1000	10	ГЦК	3,828		14,02	[33]
74,9	600	1176	ГЦК	3,829		14,03	[33]
87	1300	1	ГЦК	3,833		14,07	[33]
100	Минерал, самородок		ГЦК	3,8394		14,15	[[26], 87-715]

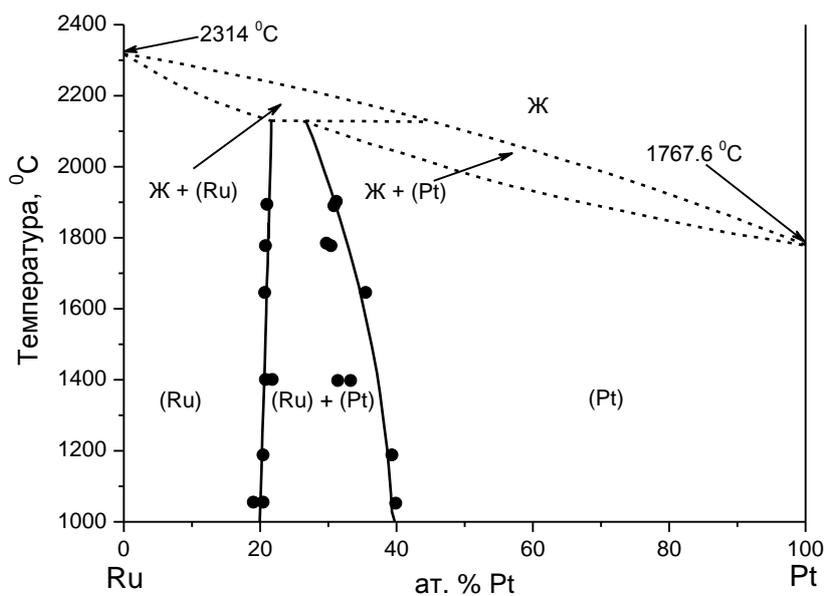


Рис. 8. Фазовая диаграмма системы Ru—Pt [34]

Ru—Pt. Одними из первых исследователей, подробно изучивших данную систему классическими методами физико-химического анализа (твердость, микроструктура, температурный коэффициент электросопротивления) были советские ученые Немилев В.А. и Рудницкий А.А. в 1937 году [35]. Из-за высокой

температуры плавления сплавов, богатых рутением, и трудности получения достаточно тугоплавких тиглей для плавки аффинированных черней, исследователи смогли приготовить ряд сплавов с содержанием рутения лишь до 78,86 ат. %. Сопоставив результаты всех методов исследования, авторы [35] сделали вывод, что сплавы Ru_xPt_{1-x} в исследованном ряду концентраций представляют собой непрерывный ряд твердых растворов.

Диаграмма состояния системы Ru—Pt была предложена в работе [34] на основании кривой зависимости микротвердости образцов от состава. При резком (скачкообразном) увеличении микротвердости, образец считали двухфазным. Также количество фаз подтверждали анализом микроструктуры закаленных сплавов методом металлографии. По совокупности работ [21; 34], фазовая диаграмма биметаллической системы Ru—Pt относится к перитектическому типу (рис. 8) без промежуточных фаз постоянного состава. Однако, авторы работы [21] не исключают возможности образования структур упорядочения в области твердых растворов рутения в (Pt) вследствие большой его растворимости. Температура перитектической реакции в разных источниках составляет 2100 °С [34] и 2000 °С [21]. Растворимость Ru в Pt при 1000 °С равна 62 ат. %, при 1900 °С – 70 ат. % или 67 ат. % при температуре перитектической реакции 2000 °С [21]. Растворимость Pt в Ru практически не меняется при температурах от 1000 °С до температуры перитектической реакции и составляет 20 ат. % [34] или 13 ат. % [21].

Систематические исследования, с определением ПЭЯ твердых растворов, в системе Ru—Pt, охватывающих всю область составов фазовой диаграммы для данной системы, в литературе отсутствуют. Проводимые разными коллективами авторов исследования по изучению ПЭЯ твердых растворов составов Ru_xPt_{1-x} носят скорее дополнительный и описательный характер полученных материалов, а не ставят целью изучение диаграммы состояния. Как правило, в таких работах содержатся кристаллографические данные для не более, чем для трех составов твердых растворов Ru_xPt_{1-x} . Для всех значений ПЭЯ твердых растворов (табл. 4), найденных в литературе, было рассчитано значение V/Z и построена зависимость атомного объема от состава (рис. 9).

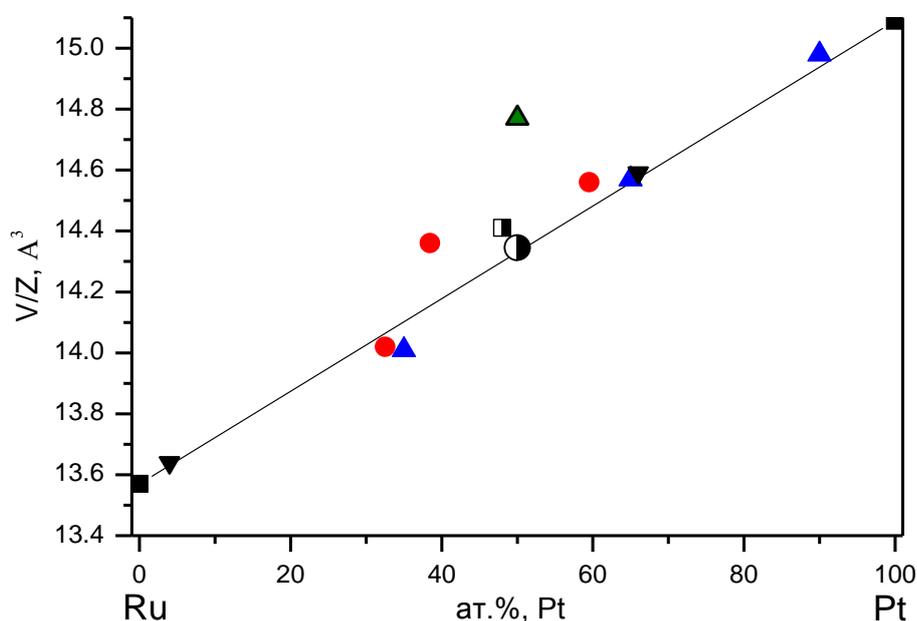


Рис. 9. Диаграмма Ретгерса системы Ru—Pt

Условные обозначения:

▲ — [9], ▲ — [36], ● — [37], наполовину заштрихованным квадратом данные [38], наполовину заштрихованным кружком [39] и ▼ — [40).

Кристаллографические данные и условия получения твердых растворов Ru_xPt_{1-x}

Pt, ат. %	Условия эксперимента	Тип крист. реш.	Параметры элементарной ячейки			Ссылка на источник
			a, Å	c, Å	V/Z	
0	Минерал, самородок	ГПУ	2,7058	4,2819	13,57	[[26], 6-663]
4	$[RuNO(NH_3)_4(H_2O)]_2[PtCl_4]Cl_4 \cdot 2H_2O$, H_2 , 600 °С	ГПУ	2,709(2)	4,299(3)	13,64	[40]
32,52	Навески губчатых Ru и Pt смешивались, запрессовывались в таблетки и сплавлялись в печи высокой чистоты в вакууме, с последующим отжигом при 1600 °С в высокочастотной печи в течение 20 мин.	ГЦК	3,82(8)*		14,02	[37]
35	$[Ru(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$, H_2 , 450 °С	ГПУ	2,723(5)	4,400(10)	14,10(15)	[36]
38,44	Навески губчатых Ru и Pt смешивались, запрессовывались в таблетки и сплавлялись в печи высокой чистоты в вакууме, с последующим отжигом при 1600 °С в высокочастотной печи в течение 20 мин.	ГЦК	3,858(9)		14,36	[37]
48	$H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O + RuCl_3 \cdot xH_2O$, H_2 , 250 °С, 20 часов	ГЦК	3,8636		14,41	[38]
50	$[RuNO(NH_3)_4OH][PtCl_4]$ в H_2 до 1000 °С, 30 мин.	ГЦК	3,856(3)		14,35	[39]
50	Сплав для мишени	ГЦК	3,8950		14,77	[9]
59,51	Навески губчатых Ru и Pt смешивались, запрессовывались в таблетки и сплавлялись в печи высокой чистоты в вакууме, с последующим отжигом при 1600 °С в высокочастотной печи в течение 20 мин.	ГЦК	3,876(1)			[37]
65	$[Ru(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$, H_2 , 450 °С	ГЦК	3,877(3)		14,57(3)	[36]
66	$[RuNO(NH_3)_4(H_2O)]_2[PtCl_4]Cl_4 \cdot 2H_2O$, H_2 , 600 °С	ГЦК	3,879(3)		14,59	[40]
90	$[Ru(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$, He, 700 °С	ГЦК	3,913(2)		14,98(2)	[36]
100	Минерал, самородок	ГЦК	3,9231		15,09	[[26], 4-802]

* - при увеличении содержания Ru до 70 % в сплавах линии рентгенограмм стали уширены, что не позволило произвести более точное определение кристаллографических параметров сплавов

Хочется отметить, что результаты, полученные в работах [40], [36], [39], хорошо соответствуют линейной зависимости, соединяющей значения атомных объемов чистых металлов. Эти данные были получены сотрудниками лаборатории ХРПМ ИНХ СО РАН термолизом двойных комплексных солей при температурах от 450 до 1000 °С.

1.2.3. Системы несмешивающихся металлов. Двойная система Ru—Cu

Экспериментальные данные по диаграмме состояния для системы Ru—Cu в литературе представлены довольно ограниченно. Долгое время система оставалась неизученной. Одним из первых эту систему начал исследовать Линде [42], определяя увеличение сопротивления меди при добавлении различных количеств (0,27 и 0,79 ат. %) Ru при 900 °С. Было установлено, что растворимость рутения в меди крайне мала.

В литературе предложены два варианта фазовой диаграммы для данной системы. Один из них (рис. 10) основан на экспериментальных данных физико-химических методов, таких как микроструктурный, рентгено-фазовый, высокотемпературный термический анализ и измерения микротвердости. Эксперимент проводили продолжительным отжигом сплавов при 500 °С в течение 1300 часов. Было найдено, что температура линии солидуса идентична с температурой плавления меди (1083 °С ± 5 °С). Был сделан вывод о взаимной несмешиваемости металлов в жидком состоянии и почти полной нерастворимости в твердом состоянии [41; 43; 44].

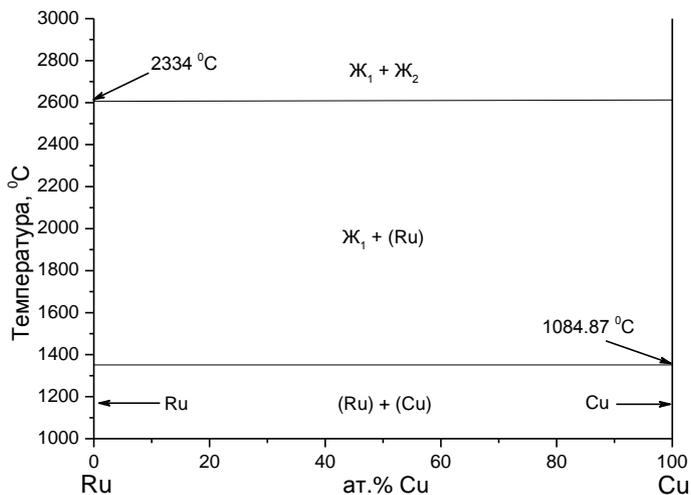


Рис. 10. Фазовая диаграмма системы Ru—Cu, построенная на основе экспериментальных данных [41]

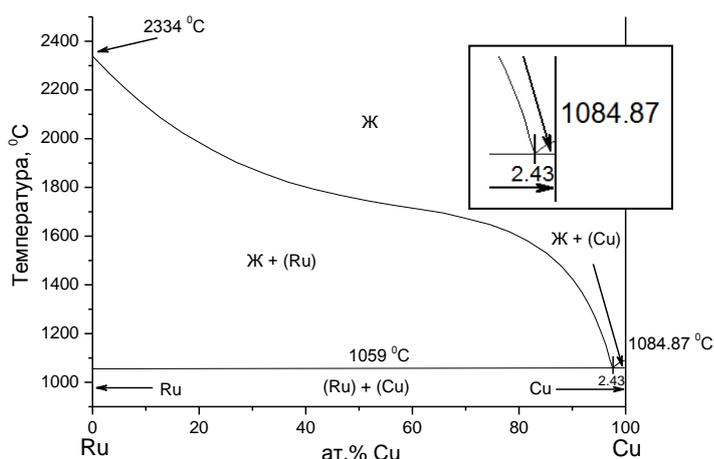


Рис. 11. Фазовая диаграмма системы Ru—Cu, построенная на основе расчетных данных [45]

Из данной диаграммы, металлы смешиваются только в жидком состоянии.

Другой вариант фазовой диаграммы основывается на расчете простой термодинамической модели (рис. 11) [45; 46]. Диаграмма состояния является схематичной. Согласно расчетным данным, в этой системе имеется эвтектическое равновесие при ~ 1059 °С. Также на диаграмме присутствуют двухфазные области (Ru)+Ж и (Cu)+Ж [45].

Исходя из предложенных в литературе диаграмм состояния, можно сделать вывод, что в интересующей нас области (ниже линии солидуса, в области температур 25-800 °С) данные металлы не смешиваются друг с другом.

В работе [4] приводятся теоретические и экспериментальные данные для тонких пленок Ru_xCu_{1-x} . В результате ионно-лучевого смешивания при разных дозах облучения были получены аморфные сплавы состава $Ru_{75}Cu_{25}$ и $Ru_{50}Cu_{50}$, хотя ясного доказательства существования фаз такого состава в работе не приводится. В [47] был проведен анализ свободных энергий контактирующих фаз Ru и Cu и рассматривались кинетические аспекты образования и роста фаз твердых растворов Ru_xCu_{1-x} . Из чего был сделан вывод о положительной энтальпии образования данных твердых растворов и, как следствие, о невозможности формирования равновесных сплавов.

* * *

Таким образом, представленные литературные данные демонстрируют недостаточную изученность фазовых диаграмм некоторых систем, а иногда и противоречивость результатов, предложенных разными коллективами авторов. Это легко понять, исходя из того, что физические свойства как самих металлов, так и свойства образуемых ими сплавов, зависят в первую очередь от чистоты изучаемых образцов. Ввиду очень высокой тугоплавкости металлов платиновой группы перед исследователями стояла проблема не только проведения многоступенчатой очистки металлов, но и предотвращение загрязнения различными примесями в процессе сплавления друг с другом (материал тигля, печи, атмосфера). Долгое время это было причиной неверного определения температуры плавления рутения, не говоря уже об определении границ двухфазных областей разными авторами.

Основная часть кристаллографических данных была получена из дебаеграмм; точность таких экспериментов на порядок ниже данных, получаемых на дифрактометре. К тому же некоторые системы были изучены только одним-двумя исследователями, что также вызывает вопросы об их достоверности.

Некоторые составы биметаллических систем Ru—Re и Ru—Pt были получены с использованием мономолекулярных соединений-предшественников (single source precursors). Подобный подход очень выигрышен, так как позволяет проводить эксперименты при низких температурах (гораздо ниже температур плавления чистых металлов) и использовать изначально более чистые предшественники для синтеза подобных сплавов. Все зависимости V/Z таких твердых растворов, полученных из соединений—

предшественников, хорошо согласуются с правилом Ретгерса, что в свою очередь подтверждает достоверность заданных составов и соотношений металлов в них.

Одной из задач при выполнении данной работы было закрытие пробелов в этом массиве данных и получение кристаллографических параметров твердых растворов.

Глава 2. ПОЛУЧЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

2.1. Классификация и номенклатура наноразмерных материалов

В зависимости от размера частиц различают три группы дисперсных систем [48]: грубодисперсные системы (1–100 мкм); высокодисперсные системы (10 нм – 1 мкм) и ультрадисперсные или наносистемы (1–10 нм).

Близкие к сферическим наночастицы с размерами меньше 10 нм обычно называют кластерами [49]. В таких частицах содержится конечное (счетное) число атомов. Число атомов в кластере быстро возрастает с увеличением его диаметра. Далее по мере роста кластер меняет свою форму, а после некоторого критического числа атомов (размера) в нем начинают энергетически преобладать закономерности, характерные для обычного (объемного) состояния вещества.

В промышленности разработано большое количество методов и способов получения наноматериалов, что вызвано разнообразием их состава и свойств. Как правило, формирование наноматериалов возможно при наличии существенных отклонений от равновесных условий существования вещества [50], что требует создания специальных условий и, зачастую, сложного и прецизионного оборудования.

Основными требованиями, предъявляемыми к методам получения, являются: воспроизводимость свойств материала, его временная стабильность, высокая производительность и экономичность, получение материалов с определенным размером частиц или зерен (достаточно узкое распределение по размерам). В настоящее время не существует метода, отвечающего в полной мере всей совокупности требований, поэтому зачастую область применения и задает метод синтеза наноматериалов. Таким образом, требуется расширение арсенала методов для более детального изучения таких неравновесных систем.

Далее мы рассмотрим механохимические, физические, физико-химические и химические методы получения.

2.2. Механохимические методы получения

В основе методов лежит воздействие больших деформирующих нагрузок на диспергируемые твердые вещества: давления, изгиба, вибрации, трения и т.д.

Механосинтез. Основой метода является ударное и истирающее воздействие на диспергируемые вещества. Механическое воздействие является импульсным и локаль-

ным, благодаря чему в небольших областях диспергируемого материала в течение короткого времени сосредотачиваются большие нагрузки. Это приводит к уменьшению размера микрокристаллических блоков, ускоряет массоперенос и перемешивание компонентов, активизирует химическое взаимодействие твердых реагентов, сокращая диффузионные пути и ускоряя взаимодействия нанокристаллических частиц. Средний размер получаемых порошков может составлять от 200 до 5–10 нм.

Благодаря механическому истиранию и механическому сплавлению, может быть достигнута более высокая взаимная растворимость некоторых элементов в твердом состоянии, чем она возможна в равновесных условиях [50].

В результате механического истирания происходит запасание энергии на границах зерен посредством относительных напряжений. Эта энергия может достигать достаточно больших значений, типичных для энтальпии кристаллизации металлических стекол, и составлять порядка 30–40 % от энтальпии плавления массивного образца [51].

В работе [52] методом механосинтеза был получен твердый раствор Cu—Fe на основе ГЦК решетки меди. Данные металлы имеют положительную энтальпию смешения и в массивном состоянии практически не смешиваются друг с другом. Тем не менее, как утверждают авторы, при перемалывании в течение двух недель в шаровых мельницах меняется дифракционная картина исходных металлов. Пик, соответствующий плоскости (110) железа, исчезает, а пики, соответствующие плоскостям (111) и (200) меди, уширяются и сдвигаются в сторону больших углов. После отжига при 500°C твердый раствор распадается на отдельные металлы и дифракционная картина возвращается к исходной.

Установлено, что в системе Cu—Ni скорость проникновения атомов меди в решетку никеля при интенсивной механической обработке металлических порошков превышает на несколько порядков скорость диффузии атомов меди даже в условиях большой плотности дислокаций [50].

К недостаткам метода можно отнести большой разброс по размеру и форме наночастиц, загрязнение материала в процессе дробления продуктами истирания мелющих тел, сложностью управления/контроля свойств материала в процессе его получения.

2.3. Физические методы получения

Методы основываются на физических превращениях: испарении, конденсации, возгонке, закалке и др.

Распыление расплавов. Данным методом можно получать порошок с размером частиц 50–100 нм. Форма частиц в основном каплеобразная или сферическая. Наиболее распространенной модификацией является *распыление струи расплава жидкостью или газом*. Тонкая струя жидкости подается в камеру, где разбивается в мелкие капли потоком сжатого инертного газа (аргона или азота) или струей другой жидкости (воды, спирта, ацетона, ацетальдегида). Механизм диспергирования струи жидкости заключается в ее последовательном дроблении сначала на первичные капли, а затем в дроблении этих капель на вторичные, более дисперсные частицы. Для получения частиц с размером менее 100 нм струю распыляют сильно охлажденным газом или жидкостью и создают дополнительный температурный градиент, охлаждая поверхность подложки.

В работе [9] частицы металлических сплавов Ru_xPt_{1-x} были получены на углеродной матрице методом прямоточного и радиочастотного магнетронного распыления в инертной атмосфере аргона. На рис. 12 представлена схема процесса. В работе варьировали соотношение металлов и давление газа.

В качестве исходного материала для распыления использовали уже готовый сплав «single alloy target» с эквипотенциальным соотношением металлов. Свойства полученных частиц были сравнены со свойствами частиц, полученных со-распылением из индивидуальных металлов и осаждением из раствора. В результате средний размер частиц составил $3,5 \pm 0,5$ нм, а соотношение металлов варьировалось от $Ru_{0,68}Pt_{0,32}$ до $Ru_{0,5}Pt_{0,5}$ в зависимости от условий проведения. Было установлено, что варьируя условия распыления, можно варьировать состав получаемого материала. Свойства полученных материалов оказались сопоставимыми с характеристиками лучших коммерческих катализаторов для процесса анодного окисления метанола в топливных ячейках. Таким образом, оптимизация параметров метода распыления (состав и давление газа распылителя, сила и давление потока распыляемого образца) позволяет комбинировать состав, структурные и электрохимические свойства получаемых частиц, которые превосходят существующие коммерческие образцы в эффективности окисления и длительности времени работы катализаторов [9].

Усовершенствованной модификацией метода, позволяющей получать порошки от 1–10 нм, является *метод двойного распыления*: расплав металла насыщается растворимым газом при высоком давлении и затем происходит распыление такого расплава другим, нерастворимым газом. В ходе остывания капля происходит взрывное выделение растворенного газа и разрыв полужатвердевшей капли на более мелкие частицы (двойное распыление).

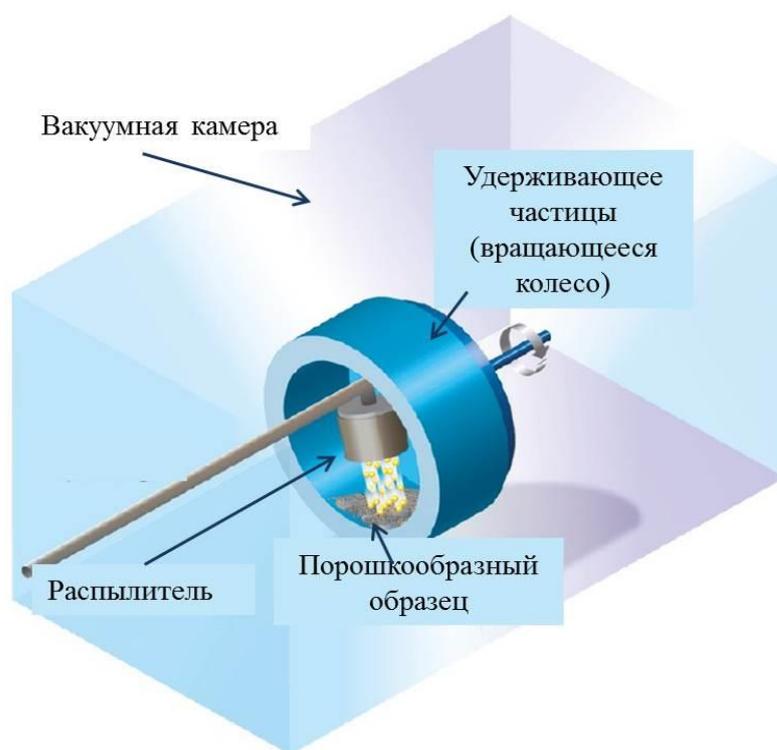


Рис. 12. Процесс получения порошковых катализаторов в вакуумной камере методом магнетронного распыления [9]

Еще одной разновидностью является *способ центробежного распыления*, который позволяет реализовывать диспергирование в инертном газе или вакууме посредством разбрызгивания расходуемого электрода центробежной силой в электродуговой печи или в низкотемпературной плазме. Размеры частиц, получаемых этим методом, около 100 нм [50].

Преимуществами метода является высокая производительность и экономичность, возможность получения большого числа веществ в наноразмерном состоянии. Недостатки – широкое распределение по размерам, наличие специального оборудования, необходимость защиты от окисления в процессе получения.

Газофазный синтез (испарение-конденсация). Синтез нанобъектов основывается на быстрой смене агрегатного состояния вещества, т.е. в результате фазовых переходов пар – твердое тело или пар – жидкость – твердое тело. Метод позволяет варьировать способы нагрева, среду (инертная или вакуум), способы охлаждения [50; 53].

Для получения наночастиц металлов широкое распространение получила плазменная технология. Частицы получают формы, близкой к сферической. Этим мето-

дом можно получать нанопорошки как отдельных металлов Fe, Ni, Co, Cu, так и двойных композиций Fe—Cu, Fe—Pt, Fe—Co и другие [50].

Испарением металла, сплава или полупроводника получают изолированные частицы при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара вблизи или на холодной поверхности. В отличие от испарения в вакууме, атомы вещества, испаренного в разреженной атмосфере, быстрее теряют кинетическую энергию из-за столкновений с атомами газа и образуют кластеры [53].

Высокочастотный индукционный нагрев. Металл в виде прутка в откачанной камере нагревается с помощью высоковольтных радиочастотных катушек выше точки испарения. Затем в систему впускается гелий, что приводит к образованию высокотемпературной плазмы. Атомы гелия выступают в качестве зародышей конденсации для атомов металла и диффундируют к холодному коллектору, где и образуются наночастицы.

Лазерное испарение атомов с поверхности. Лазерный луч высокой интенсивности падает на металлический стержень, вызывая испарение атомов с поверхности металла, которые затем уносятся потоком гелия через сопло. Расширение этого потока в вакуум приводит к его охлаждению и образованию кластеров атомов металла [54; 55].

Еще одним вариантом метода испарения-конденсации является *электрический взрыв проводников*. Тонкие проволочки ($d = 0,1\text{--}1$ мм) помещают в камеру, заполненную инертным газом под давлением $0,1\text{--}60$ МПа, где импульсно ($10^{-5}\text{--}10^{-7}$ с) к ним подают ток большой плотности ($10^4\text{--}10^6$ А/мм²). При этом происходит мгновенный разогрев и испарение. Образование частиц происходит в свободном полете. Размеры частиц порошков металлов составляют единиц до ста нанометров. Преимуществами метода считаются: производительность, возможность диспергирования без контакта с оборудованием, возможность одностадийного получения пленок, защитных покрытий, эмульсий, композитов. К недостаткам можно отнести: необходимость сложного оборудования, высокую трудоемкость, использование в качестве сырья уже готовых металлов, широкое распределение по размерам, трудности контроля химического состава конечного продукта, возможно содержание кислорода в продукте (от 3 до 5 %) [56].

2.4. Физико-химические методы получения

Химическое осаждение из газовой фазы (метод CVD).

В основном метод находит применение в электронике для получения различных пленок на кремниевых полупроводниковых подложках. Однако, данный метод также позволяет получать наночастицы биметаллических твердых растворов.

В широком понимании метод CVD включает в себя образование твердых тонких пленок на материале подложки посредством химической реакции газофазных предшественников. Соединение-предшественник претерпевает химическое превращение и в газовой фазе, и на подложке. В зависимости от способа инициирования реакции различают [57]: термическое CVD – активация температурой, PA-CVD (photo-assisted CVD) - активация высокочастотным UV или PE-CVD (plasma-enhanced CVD) – активация плазмой и др.

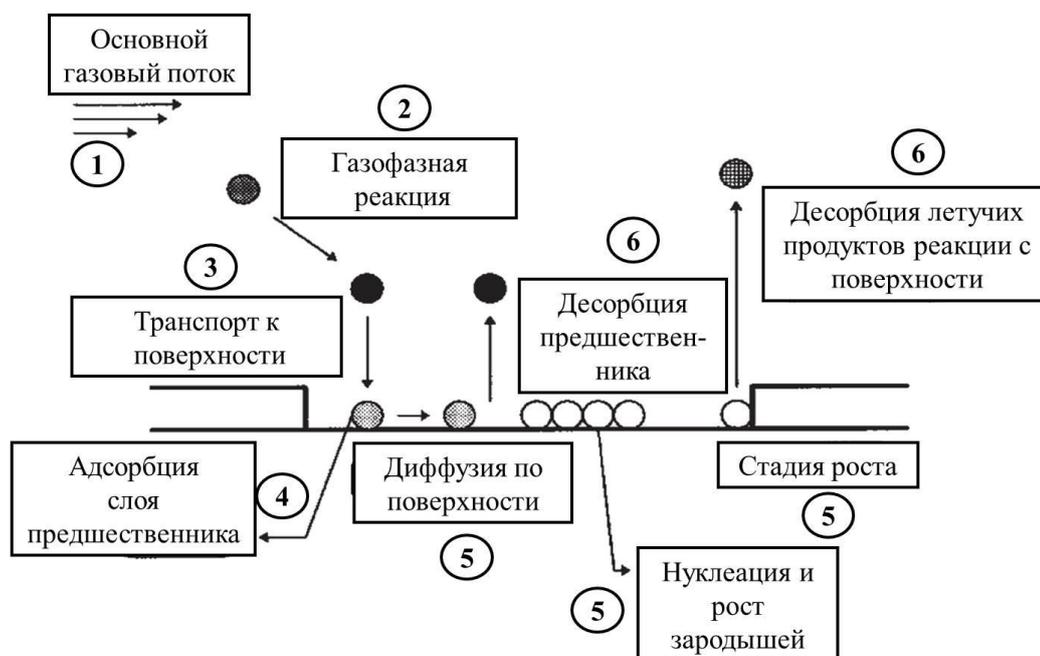


Рис. 13. Основные физико-химические процессы метода CVD [57]

На рис.13 показаны основные физико-химические процессы, протекающие в методе CVD [57]:

1. Испарение и транспорт реагентов (предшественников) вместе с потоком газоносителя в реактор;
2. Газофазные реакции соединений-предшественников в зоне реакции с образованием активных промежуточных агентов и газообразных побочных продуктов;
3. Транспорт реагентов на поверхность основания – подложки;
4. Адсорбция

реагентов на поверхности основания – подложки; **5.** Поверхностная диффузия адсорбированных агентов к местам роста, нуклеация и поверхностные химические реакции, приводящие к формированию и росту пленок; **6.** Десорбция и транспорт оставшихся фрагментов разложения из зоны реакции.

Широкое применение метод CVD находит в полупроводниковой индустрии в связи с увеличивающейся плотностью электронных элементов на кремниевых чипах и, следовательно, с ростом требований к качеству пленок. Пленки должны быть одинаковой толщины, и зачастую требуется эпитаксиальное нанесение (т.е. повторение слоев подложки). Такую задачу позволяет решить метод нанесения атомных слоев (ALD) или эпитаксия атомных слоев (ALE) [57]. ALD — модификация CVD процесса, в которой газообразные предшественники последовательно вводятся в реактор, а между импульсами введения реактор очищается инертным газом или вакуумируется. Химическая реакция между металл-содержащим предшественником и газовыми со-реагентами (например: H_2 , H_2O , O_2 или O_3) [58] происходит непосредственно на подложке при температурах ниже температуры термического разложения прекурсора, что позволяет получать тонкие и высокооднородные по толщине слои, а также наносить защитные покрытия между введением новой порции прекурсора, получать последовательно разные по составу слои (Me/Me_xN_y , Me/Me_xO_y , Ti/Al) или использовать разные предшественники одного и того же металла.

2.5. Химические методы получения

В литературе широкое распространение получили в основном растворные методы синтеза, хотя химические превращения происходят и при термическом разложении соединений–предшественников, как правило, представляющих собой простые, комплексные соли или металл-органические соединения.

2.5.1. Синтез из растворов

Общая схема синтеза биметаллических наночастиц в растворах приведена на рис. 14.

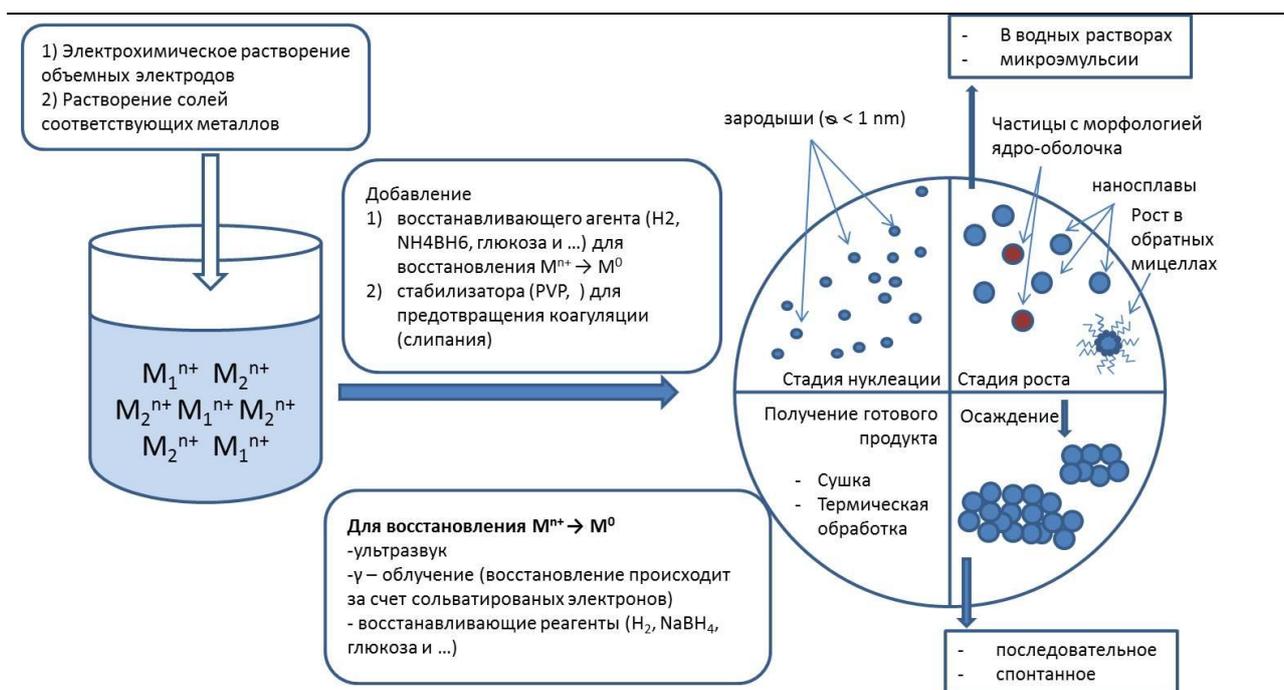


Рис. 14. Общая схема синтеза биметаллических наночастиц в растворах

1. Ионы металлов в растворе получают растворением твердых солей, либо электрохимическим растворением объемных электродов соответствующих металлов.
2. Восстановление иона металла $\text{M}^{n+} \rightarrow \text{M}^0$ может быть инициировано ультразвуком, UV-излучением, γ – облучением раствора (восстановлением за счет сольватированных электронов) или добавлением восстанавливающего агента (H_2 , NH_4BH_6 , N_2H_4 , глюкозы и др.). Для предотвращения коагуляции (слипания) образующихся наночастиц вводят различные стабилизаторы (PVP, PVA и др.).
3. Стадия нуклеации или образование зародышей (менее 1 нм в диаметре), которые действуют как ядра для дальнейшего роста (созревания).
4. Стадия роста наночастиц: проводят или в водных растворах, или в микроэмульсиях, либо кипячением в инертной атмосфере. В зависимости от выбранного способа могут образовываться частицы с различной морфологией (например, ядро-оболочка, твердые растворы (наносплавы)). Также рост наночастиц может происходить в мицеллах.
5. Осаждение (агломерация) наночастиц может быть последовательной или спонтанной.
6. Осажденные наночастицы подвергают сушке или термической обработке.

Далее в работе, на примере синтеза $\text{Ru}_x\text{Pt}_{1-x}$ наночастиц, будут рассмотрены методы синтеза биметаллических частиц в растворах. Благодаря своим высоким катали-

тическим свойствам, синтез рутений-платиновых частиц - катализаторов был проведен практически всеми способами, приведенными на рис. 14.

В работе [59] были получены наночастицы Ru_xPt_{1-x} при различных молярных соотношениях металлов, *методом восстановления с использованием стабилизатора PVP* в смеси воды и этанола, взятых в объемных соотношениях 9:1. В качестве исходных веществ были взяты $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ и $RuCl_3 \cdot nH_2O$ ($n \leq 3$). Раствор темно-красного цвета с исходными реагентами, взятыми в необходимых соотношениях, и PVP был помещен в круглодонную колбу, которую кипятили с обратным холодильником в ванне с силиконовым маслом. После энергичного кипячения в течение трех часов был получен PVP-стабилизированный коллоидный раствор Ru_xPt_{1-x} темно-коричневого цвета. Затем коллоидный раствор был выпарен досуха в ротационном испарителе при пониженном давлении и температуре $< 50^\circ C$. Частицы оказались стабильными на воздухе, со средним диаметром 2–3 нм. Данными метода XPS было подтверждено полное восстановление Pt(IV) в Pt(0) и Ru(III) в Ru(0) и была выявлена структура «квази-ядро-оболочка» с обогащенным содержанием Ru в оболочке по сравнению с платиной.

Методом последовательного восстановления [60] были получены наночастицы Ru@Pt по типу «ядро-оболочка». К раствору $RuCl_3$ в этиленгликоле (pH = 6; 7; 8; 9; 10) при диспергировании ультразвуком в течение 10 минут при комнатной температуре добавляли соответствующий объем раствора H_2PtCl_6 в этиленгликоле для получения в растворе атомного соотношения Ru:Pt = 1:1. Затем температуру растворов медленно увеличивали до $160^\circ C$ со скоростью 1 град/мин и выдерживали в течение 4 часов. После охлаждения до комнатной температуры были получены стабильные коллоидные наночастицы Ru_xPt_{1-x} . Структурные и поверхностные свойства наночастиц были охарактеризованы с использованием методов РФА, ТЕМ, энерго-дисперсионной спектроскопии. Средний размер частиц по данным ТЕМ для pH = 6 и 10 составил $2,7 - 2,8 \pm 1$ нм. Было показано, что состав оболочки Ru@Pt частиц можно менять при изменении pH в процессе инкапсулирования рутениевых наночастиц платиной.

Нанопроволоки Ru_xPt_{1-x} [61] были получены в водно-органической среде из H_2PtCl_6 и $RuCl_3$ с использованием «мягкого» ПАВ: $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$ – бромид триметилгексадецил аммония (СТАВ), который является более удобным, по мнению авторов, «мягким» и гибким шаблоном для синтеза сетей нанопроволочных структур платиносодержащих сплавов, по сравнению с другими, более «жесткими» ПАВ, не способствующих образованию таких наноструктурированных объектов. При встряхивании и энергичном перемешивании к раствору был добавлен борогидрид натрия в качестве

восстановителя, и смесь в колбе приобрела серую окраску. Конечный продукт отфильтровали, промыли спиртом и высушили при 60 °С. Основными факторами, влияющими на морфологию продукта, являются количество восстановителя и атомное соотношение Pt и Ru.

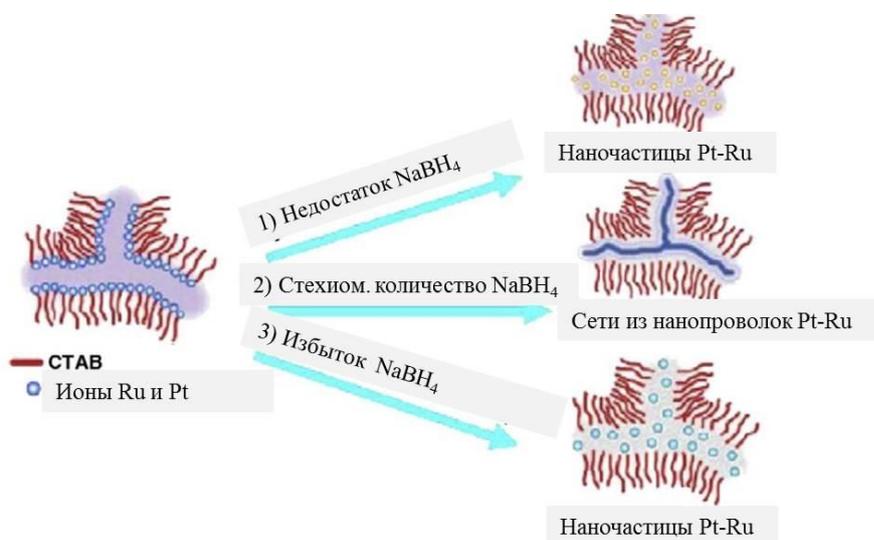


Рис. 15. Схема, иллюстрирующая влияние количества восстановителя на Ru_xPt_{1-x} наноструктуры [61]

Если количество восстановителя слишком мало (рис. 15.1.), то частицы Pt и Ru восстанавливаются не полностью. Если восстановителя слишком много (рис. 15.3.), то восстановление происходит слишком быстро и форма, заданная стабилизатором, не сохраняется. При достаточном количестве восстановителя образуются относительно одинаковые нано-провода со средним диаметром $3,0 \pm 0,5$ нм (рис. 15.2.).

В [62] были получены наночастицы Ru_xPt_{1-x} восстановлением борогидридом натрия соответствующих ионов металлов в растворе в присутствии стабилизатора (3-аминопропил)триметоксисилана (APS). Была отмечена зависимость среднего размера полученных частиц от концентрации стабилизатора. При уменьшении концентрации APS с 0,13 – 0,26 до 0,1 ммоль уменьшился средний размер частиц с 2,1-3,7 до 2,1 нм.

Авторы [63] провели синтез Ru_xPt_y биметаллических нанокомпозигов методом электростатической самосборки без использования ПАВ стабилизатора. Для этого были синтезированы положительно заряженные наночастицы рутения и отрицательно заряженные наночастицы платины, и затем полученные растворы были смешаны в необходимых концентрациях (рис. 16).

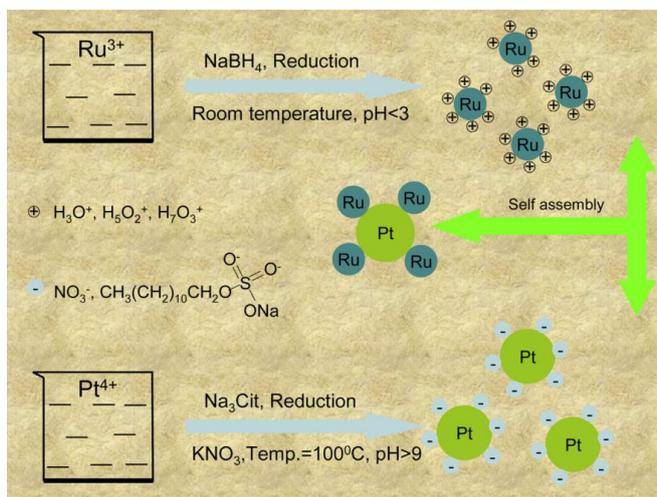


Рис. 16. Схема синтеза высокоупорядоченных наноконпозитов Ru_xPt_y методом электростатической самосборки [62]

Положительно заряженные частицы рутения получали добавлением по каплям $NaBH_4$ в качестве восстановителя к водному раствору $RuCl_3$, разбавленному до $pH = 2$, при перемешивании на магнитной мешалке и при комнатной температуре [63]. После восстановления всего рутения pH раствора стал равен примерно 2,5. Была отмечена интересная особенность полученного гидрозоля рутения: несмотря на отсутствие стабилизатора, золь был очень стабилен, и не было отмечено заметного осаждения более чем полгода.

По данным ТЕМ диаметр наночастиц составил примерно 1 нм.

Золь платиновых наночастиц готовили из водного раствора H_2PtCl_6 и соли цитрата натрия, взятых в определенных мольных соотношениях. Затем к смеси добавляли раствор KNO_3 [63]. Полученную смесь поместили в маслянную ванну и нагревали при 100 °С одновременно перемешивая на магнитной мешалке в течение 8 часов с обратным холодильником. По окончании реакции восстановления получили желто-коричневый коллоидный раствор платины с $pH=9$ и средним диаметром 2,2 нм.

В предыдущих своих работах, авторы использовали ПАВ додецилсульфат натрия, для стабилизации образующихся наночастиц (рис. 16). В данной работе количество ПАВ было сведено к минимуму, чтобы снизить его влияние на каталитические свойства наночастиц.

При смешении зольей в нужных соотношениях были получены высокоупорядоченные и хорошо диспергированные наноконпозиты Ru_xPt_y . Структура агломератов для соотношения металлов 1:1, по данным ТЕМ анализа, представляла собой плотную упаковку из чередующихся частиц рутения и платины [63].

Метод соосаждения позволяет получать биметаллические продукты с заданным соотношением катионов или анионов. В общем виде реакция, протекающая в системе, выглядит в виде представленной схемы:



где M_1 , M_2 – катионы разных переходных металлов со степенями окисления n^+ и m^+ , а m и n – коэффициенты.

Суть метода заключается в осаждении гидроксидов металлов из растворов их солей с помощью осадителей (NH_4OH , NaOH , KOH и др.). Путем регулирования pH и температуры раствора возможно создание оптимальных условий соосаждения, при которых достигаются большие скорости кристаллизации и, соответственно, образуется высокодисперсный гидроксид. Полученный осадок промывают, сушат, прокаливают и восстанавливают. Размеры частиц составляют от 10–150 нм. Варьируя параметры процесса осаждения, можно изменять размер, а также получать порошки различных форм.

Путем соосаждения можно получать в наноразмерном состоянии оксидные, металлические и металлооксидные порошки и композиции на их основе, различного химического и фазового составов, дисперсности и распределения по размерам. Материалы, синтезированные этими методами, характеризуются высокой химической однородностью и реакционной способностью [64].

Радиолиз водных растворов является эффективным методом для восстановления ионов металлов и получения из них моно- и биметаллических наносплавов. Этим методом были синтезированы $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$, $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}$, $\text{Pt}_x\text{Ag}_{1-x}$, $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}$, $\text{Pt}_x\text{Au}_{1-x}$, $\text{Cu}_x\text{Pd}_{1-x}$ и другие сплавы [14]. Облучение γ -лучами водных растворов приводит к сольватированию электронов с последующим восстановлением ионов металлов. Восстановившиеся ионы металлов коалесцируют с образованием кластеров. При радиолизе водных растворов двух металлов более благородный металл будет предпочтительно восстанавливаться первым, но образование структур «ядро-оболочка» или сплавов будет зависеть от скорости радиолиза (дозы γ - излучения), относительных концентраций двух металлов, скорости межйонного электронного перехода и природы лигандов, координированных к ионам металлов [53]. Преимуществами метода является относительная легкость и простота восстановления ионов металлов, возможность получения многокомпонентных сплавов с нанесением их на подложку носителя. К недостаткам можно отнести сложность получения сплавов с точно заданным составом и большое число факторов, влияющих на процесс синтеза. Также к недостаткам метода, можно отнести требование специального и сложного оборудования.

Другая группа методов для получения высокодисперсных порошков (нитридов, карбидов, боридов и оксидов) — методы *плазмохимического синтеза* [65]. Условия синтеза в плазменном разряде способствуют образованию высокотемпературных метастабильных фаз. Для получения ультра и высокодисперсных порошков подходят мето-

ды 1) переработки газообразных (летучих) соединений (например: летучие хлориды, оксиды); 2) переработка капельно-жидкого сырья (например: растворы солей и др. соединений) и 3) переработка частиц твердых соединений, взвешенных в потоке плазмы. Суть методов сводится к введению сырья в поток плазмы (в зависимости от агрегатного состояния вводимых реагентов различаются способы их введения), далее к основным процессам, происходящим в потоке плазмы, таким как нагрев частиц сырья до высокой температуры, их плавление, испарение, химические реакции, формирование частиц продукта, охлаждение, добавляются еще процессы нагрева и испарения капель (метод 2) и плавление исходных твердых частичек (метод 3).

Методом плазмохимического синтеза были получены порошки меди, восстановлением хлорида меди водородом в аргоновой электродуговой плазме с температурой до 1800 К. Частицы получились со сравнительно узким распределением по размеру (менее 100 нм) [53].

В работе [66] плазменно-дуговым методом были синтезированы ансамбли наночастиц $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ и $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ в системах Co—Pt и Fe—Pt в углеродной матрице. В обоих случаях получены двухфазные образцы. В системе Co—Pt получены два ГЦК твердых раствора с содержанием платины 49 и 82 ат. %. Образец состоит из ансамблей наночастиц с размерами 100–200 нм. Размер самих частиц, по данным ОКР, варьирует от 3 до 12 нм. Для системы Fe—Pt по данным РФА в углеродной матрице присутствуют два твердых раствора с ГЦК и ОЦК структурами соответственно. Однако в отличие от системы Co—Pt в данной системе произошло пространственное разделение фаз твердых растворов по различным ансамблям, что подтверждается данными электронной микроскопии.

Преимущества данных методов [65]: высокая производительность, возможность легирования частиц введением дополнительных добавок в поток газа. К недостаткам можно отнести присутствие примесей, адсорбцию на поверхности частиц исходных газообразных веществ или продуктов разложения, токсичность отходящих газов, сложное и дорогостоящее аппаратное оформление процесса. Частицы получают с довольно широким диапазоном распределения по размерам (от 10 до 100 нм и более). Плазмохимические методы применимы для получения порошков в очень больших промышленных масштабах для производства сверхтвердых материалов и сплавов.

2.5.2. Термические превращения простых и комплексных солей, металл-органических соединений

Во многих работах нанесенные на подложку биметаллические наночастицы получают из простых солей соответствующих металлов. Выбор предшественника определяется природой соли, типом растворителя, смачиваемостью подложки, её кислотно-основными характеристиками и диспергируемостью частиц металлов по поверхности носителя [67; 68]. Например, в ряде работ [67; 69-73] для получения биметаллических наночастиц Ru_xPt_{1-x} и Ru_xCu_{1-x} были использованы следующие товарные реактивы: $RuCl_3 \cdot nH_2O$ ($n \leq 3$), $Ru(NO)(NO_3)_3$, $Ru_3(CO)_{12}$, $Ru(acac)_3$, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2$, $Cu(OAc)_2$. Для получения нанесенных на подложку наночастиц сначала проводили пропитку носителя растворами солей соответствующих металлов, затем последовательно проводили сушку и восстановление металлов в атмосфере водорода при температуре около 400 °С. Подобного рода методики достаточно просты в исполнении, поскольку все реактивы являются коммерческими, а методы нанесения общепризнанными.

К преимуществам использования простых солей можно отнести их доступность и экономию времени получения наночастиц, так как не требуется проводить каких-либо дополнительных синтетических операций. Но зачастую составы товарных реактивов не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к конечному продукту, из-за наличия или наоборот отсутствия некоторых элементов в их составе, которые могут оказывать положительное или отрицательное влияние на каталитические свойства. Составы наночастиц, полученные смешением простых солей–предшественников, как правило, не обладают четкой стехиометрией и не всегда удобны для получения биметаллических твердых растворов.

Наряду с простыми солями, также используют металл-органические соединения: от довольно простых монометаллических кластеров, содержащих один тип лиганда, до более сложных биметаллических кластеров со сложной и объемной структурой лигандной оболочки.

В [74] при термическом разложении в атмосфере водорода трех карбонильных кластеров состава $H_2FeM_3(CO)_{13}$ (где $M = Ru, Os$) и $HFeCo_3(CO)_{12}$, нанесенных на поверхность MgO , были получены маленькие (20–50 Å), хорошо диспергированные по поверхности носителя, биметаллические частицы. Было показано, что состав этих частиц точно соответствует составу кластера–предшественника ($Fe:M = 1:3$). Авторы не исключают присутствие углерода на поверхности наночастиц.

В [69] были исследованы характеристики $\text{Ru}_x\text{Pt}_{1-x}$ частиц, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных из разных предшественников: $[\text{PPh}_4]_2[\text{Ru}_5\text{PtC}(\text{CO})_{15}]$ и их неорганических солей $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Частицы были протестированы в качестве катализаторов паровой конверсии этанола. Была отмечена лучшая каталитическая активность и стабильность биметаллических частиц, производных органометаллических кластеров, по сравнению с наночастицами, полученными из торговых реактивов в идентичных условиях. Данный факт был приписан очень маленькому размеру образующихся наночастиц и получению частиц с точно заданным составом.

В [75; 76] были получены биметаллические нанокластеры состава $\text{Ru}_{10}\text{Pt}_2$, Ru_5Pt , $\text{Ru}_{12}\text{Cu}_4$ в порах кремниевого носителя (MCM41) с диаметром пор в пределах 3 – 30 нм. В качестве предшественника рутения и меди был использован биметаллический карбидокарбонил состава $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}\text{Cu}_2\text{Cl}]_2[\text{PPN}]_2$ (где PPN – бис(трифенилфосфан)имин) и $[\text{PtRu}_5\text{C}(\text{CO})_{16}]$. Биметаллический предшественник за счет физической адсорбции к поверхности носителя равномерно распределяется внутри кремниевых мезопор. При нагревании в вакууме при 195 °С в течение 2 часов добились удаления стабилизирующей СО органической оболочки, растворителя, проитонона и получали смешанно-металлический кластер с хорошо определенной структурой, соединенной с подложкой посредством более оксофильного металла (меди). Для получения информации о природе и структуре полученных биметаллических кластеров использовали электронную микроскопию, EXAFS и XANES методы. Авторы не отрицают возможности включения углеродных атомов внутри двух октаэдров, образованных 12-ю атомами рутения, так как химически эти связи являются очень стабильными, а условия активации довольно умеренными.

В работе [28] при совместной кристаллизации из водного раствора катиона $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ получили гибридное соединение островной структуры, состоящей из изолированных комплексных катионов и больших кластерных цианидных анионов. При термическом разложении данного соединения были получены однофазные ГПУ твердые растворы $\text{Ru}_{0.25}\text{Re}_{0.75}$. Стехиометрия продукта разложения соответствует соотношению металлов в соединении-предшественнике.

В другом химическом синтезе получения $\text{Ru}_\alpha\text{Cu}_\beta$ биметаллических частиц [77] в качестве предшественников использовали $(\eta^4\text{-}1,5\text{-циклооктадиен})(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-циклооктатриен})\text{рутения}(0)$ ($\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})$) и мезитил меди (I) (CuMes). Биметаллические частицы были получены смешиванием предварительно приготовленных двух маточных растворов по реакции (рис.17):



где молярная доля меди определяется соотношением $\chi_{\text{Cu}} = \beta/(\alpha + \beta)$.

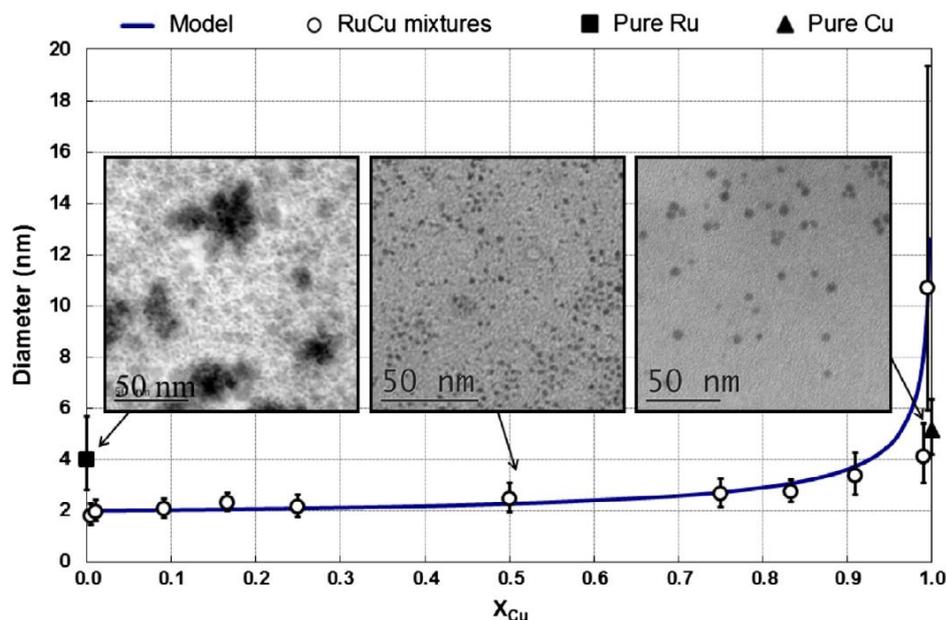


Рис. 17. Изменение размера $\text{Ru}_\alpha\text{Cu}_\beta$ биметаллических частиц и исходного состава раствора. Графическая зависимость размера $\text{Ru}_\alpha\text{Cu}_\beta$ наночастиц (белые кружки) от расчетной молярной доли меди в растворе (синяя линия) и сравнение с чистыми рутениевыми и медными наночастицами [77]

HRTEM и EDX анализы показали, что получившиеся частицы состоят из электронейтрального ядра $\text{Ru}_{\text{ГПУ}}$ диаметром 2 нм. Спектроскопия потери энергии электронов (Energy Loss Spectroscopy (EELS)) и XPS подтвердили образование $\text{Cu}(0)$ оболочки с ГЦК упаковкой вокруг рутениевых ядер. Методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии было установлено, что первым протекает процесс разложения рутениевого предшественника и образование рутениевых зародышей, на поверхности которых происходит разложение предшественника меди.

Напомним, что для обозначения соединений, содержащих в своем составе одновременно несколько металлов, из которых в дальнейшем напрямую возможен синтез би- и более многокомпонентных сплавов, в англоязычной литературе применяется термин «single-source precursors».

Одними из примеров использования комплексных «single-source precursors» для получения биметаллических наночастиц является получение $\text{Ag}_x\text{Pd}_{1-x}$ и $\text{Ag}_x\text{Pt}_{1-x}$ частиц из $\text{Ag}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ag}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соответственно [78; 79]. Частицы $\text{Ag}_x\text{Pd}_{1-x}$ получали восстановлением 253,7-нм UV – светом в присутствии PVP [78], а

частицы $\text{Ag}_x\text{Pt}_{1-x}$ — восстановлением NaBH_4 в этиленгликоле [79]. Частицы получились с довольно узким распределением по размерам: 3,2-11,3 нм ($\text{Ag}_x\text{Pd}_{1-x}$) и 3,3 – 4,6 нм ($\text{Ag}_x\text{Pt}_{1-x}$).

В работе [80] был получен смешанный гетерометаллический комплекс рутения и меди с пиридин-N-оксидом $(\text{PyO})[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})\text{Cu}(\text{PyO})_2]$, в котором атомы рутения и меди связаны посредством мостиковой группы OH и одной группы NO_2 . В работе приводятся данные о термическом разложении этого соединения в инертной и восстановительной атмосферах. В атмосфере гелия разложение протекает в интервале 150–800 °С и приводит к образованию кристаллитов отдельных металлов, а в восстановительной атмосфере процесс разложения заканчивается уже при 300 °С и продуктами являются твердые метастабильные растворы на основе рутения с содержанием меди от 5 до 30 ат.%. Анализ данных показал, что при разложении в инертной атмосфере восстановление ионов рутения и меди происходит не одновременно. Предполагается, что первоначально образуется RuO_2 , который затем восстанавливается углеродом, оставшимся от разложения органических лигандов, по уравнению: $\text{RuO}_2 + 2\text{C} = \text{Ru} + 2\text{CO}$. В атмосфере водорода восстановление двух металлов происходит одновременно, что и способствует образованию метастабильных твердых растворов данных металлов.

2.5.3. Двойные комплексные соли и твердые растворы на их основе

Направление синтеза различных металлических систем путем разложения или восстановления комплексных соединений [81] продолжает бурно развиваться. Можно отметить следующие преимущества получения металлических систем путем термического разложения ДКС.

1) Получение биметаллических порошков с **заданным соотношением** металлов. Стехиометрия комплекса–предшественника строго задает состав образующейся полиметаллической фазы.

2) Высокая степень «перемешанности» на атомном уровне позволяет получать как стабильные, так и **метастабильные** металлические системы.

3) Варьирование условий разложения ДКС (атмосфера, скорость разложения): а) получение **наноразмерных** биметаллических продуктов термоллиза; б) получение твердых растворов **тугоплавких** металлов при относительно низких температурах.

4) Получение частиц, **нанесенных** на различные пористые материалы.

5) Получение **полиметаллических** систем.

За последние годы сотрудниками Лаборатории Химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН разработаны эффективные способы синтеза более 130 новых ДКС. Для большинства полученных соединений установлено строение и проведено изучение основных физико-химических характеристик: в первую очередь исследованы превращения этих ДКС при нагревании в различных газовых атмосферах и проведено подробное исследование металлических и металлосодержащих фаз, образующихся в этих условиях [82]. Накопленные знания о кристаллических структурах ДКС и методах синтеза дают возможность проводить осаждение их твердых растворов с практически любым соотношением центральных атомов.

Было отмечено [81; 83-85], что свойства продуктов разложения (биметаллических порошков) тесно связаны с данными о структуре, строении, свойствах и реакционной способности исходных ДКС и их термическим поведением. Как правило, при синтезе ДКС выход целевого продукта очень высок, что связано с низкой растворимостью этих соединений.

В работе [83] были использованы биметаллические «single-source precursors» состава $[M(NH_3)_4][Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ ($M = Pd, Pt$) для одноступенчатого синтеза CoPd и CoPt магнитных наносплавов. В работе подробно исследованы механизмы термического разложения данных солей и влияние атмосферы разложения и времени отжига на степень упорядочения твердых растворов и размер кристаллитов.

В [84] было исследовано термическое разложение ДКС состава $[Pd(NH_3)_4][IrCl_6]$. Было показано влияние на состав и свойства конечных продуктов таких факторов, как различные атмосферы разложения (восстановительная, инертная, окислительная), различные режимы и способы проведения процесса. Были определены основные этапы термолитического разложения и предложен стехиометрический механизм. Авторы сделали вывод, что на процесс образования твердого раствора металлов решающее влияние оказывает существование промежуточных полимерных рентгеноаморфных фаз. Полученные в работе кристаллографические данные сплавов палладий-иридий были использованы для уточнения диаграммы состояния данной системы.

В [86] исследовали механизм образования наносплавов с использованием «single-source precursors» состава $[M(NH_3)_5Cl](ReO_4)_2$ ($M=Rh, Ir$) в атмосфере гелия и водорода. При термолитическом разложении данных предшественников образуются твердые растворы состава $M_{0,33}Re_{0,67}$ на основе ГЦК решетки Re. Было отмечено, что одной из важных причин для использования таких соединений в качестве прекурсоров для получения $M_{0,33}Re_{0,67}$ наночастиц является проведение процесса синтеза в сравнительно мягких

условиях. Результаты, полученные в данной работе, расходились с данными диаграммы состояния для системы Rh—Re. Для установления точных границ двухфазной области этой системы были проведены дополнительные эксперименты. На основании полученных результатов были переопределены границы двухфазной области в системе Rh—Re при 1100°C.

В основном ДКС образуются при совместном осаждении изозарядных катионов и анионов, и в таких случаях следует ожидать получения соединений с соотношением металлов 1:1. В работе [87] на примере синтеза ДКС с хлоропентаамминными катионами было показано, что можно влиять на стехиометрию образующихся продуктов, регулируя равновесную концентрацию хлорид-иона в растворе. При медленной совместной кристаллизации из растворов соединений $[M(NH_3)_5Cl]Cl_2$, где $M = Co(III), Rh(III), Ir(III)$ и $K_2[IrCl_6]$ в присутствии HCl осаждаются соли состава $[M^I(NH_3)_5Cl]_2[IrCl_6]Cl_2$. Вхождение в состав соединений Cl^- приводит к изменению соотношения между комплексными ионами. Все комплексы изоструктурны между собой и имеют близкое кристаллическое строение. В работе показано, как варьирование условий синтеза дает возможность получать при термолизе таких соединений металлические порошки с различным соотношением металлов.

Важной и интересной представляется информация об изоструктурности солей, что определяет возможность синтеза—предшественников, содержащих более двух металлов. Плавное варьирование соотношения атомов металлов позволяет получать образцы с необходимым составом [81]. Особый интерес вызывает получение металлических фаз с составами вблизи двухфазных границ диаграмм состояний (между областями α и $\alpha+\beta$) для металлов, имеющих разную кристаллическую упаковку атомов [88; 89].

В работе [88] методом восстановительного термолиза твердых растворов солей состава $[Ir(NH_3)_5Cl][IrCl_6]_x[ReCl_6]_{1-x}$ ($x = 0; 0.4; 0.8$), основанных на изоструктурности ряда изоформульных солей $[M^A(NH_3)_5Cl][M^BCl_6]$ ($M^A = Ru, Rh, Ir, Co, M^B = Re, Os, Ir, Pt$), был получен ряд фаз Ir_xRe_{1-x} в интервале составов $0,5 \leq x < 1$. Размеры катионов $[M^A(NH_3)_5Cl]^{2+}$ и анионов $[M^BCl_6]^{2-}$ отличаются незначительно, и, в соответствии с правилом Гольдшмидта [23], происходит образование твердых растворов замещения. Согласно полученным данным, был уточнен ход зависимости $V/Z(x)$ для системы Ir—Re, и отмечено небольшое отклонение от линейной зависимости от правила Ретгерса.

В [89] по аналогичной схеме были синтезированы твердые растворы ДКС следующих составов: $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_x[\text{IrCl}_6]_{1-x}$ и $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]_x[\text{IrCl}_6]_{1-x}$. Продукты термолиза были исследованы методом РФА для уточнения параметров элементарных ячеек. На основании полученных данных была построена зависимость объема, приходящегося на атом (V/Z), от состава твердого раствора $\text{Ir}_x\text{Os}_{1-x}$. Все точки хорошо следуют прямой, соединяющей значения для чистых металлов, что хорошо согласуется с правилом Ретгерса.

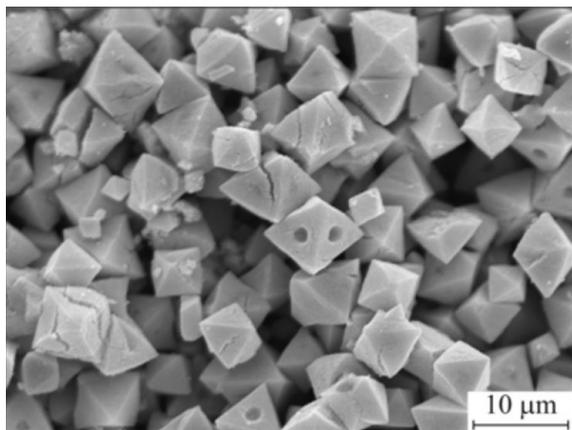


Рис. 18. Микрофотография агломератов продукта термолиза соли $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_{0,6}[\text{PtCl}_6]_{0,4}$ [90]

Очень интересным явилось обнаружение эффекта псевдоморфизма металлических продуктов разложения при термолизе солей $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_x[\text{PtCl}_6]_{1-x}$ ($x = 0,4; 0,5; \text{ и } 0,6$) [90]. Металлические частицы размером 10-20 нм формой агломератов повторяли октаэдрические кристаллы двойной комплексной соли–предшественника. Размеры агломератов металлических частиц по данным SEM были оценены в 5-10 мкм (рис. 18). Авторы отметили очень низкую плотность $\rho = 1,33 \text{ г/см}^3$ полученных продуктов.

Фазовая диаграмма Pt-Os относится к перитектическому типу и характеризуется наличием двух областей ограниченной растворимости (α и β) и расположенной между ними двухфазной области ($\alpha+\beta$). Максимальная растворимость Os в Pt составляет 25 ат.%, растворимость Pt в Os не превышает 9,3 ат.%. В работе [91] исследовали продукты термолиза твердых растворов солей состава $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_x[\text{PtCl}_6]_{1-x}$ ($x = 0,25; 0,3; 0,5; 0,8 \text{ и } 0,9$). Термолиз проводили в атмосферах водорода и гелия в температурном интервале 500-550 °С. Продукты разложения, представляли собой пять однофазных твердых растворов $\text{Pt}_x\text{Os}_{1-x}$ следующих составов: $\text{Os}_{0,9}\text{Pt}_{0,1}$, $\text{Os}_{0,8}\text{Pt}_{0,2}$, $\text{Os}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$, $\text{Os}_{0,7}\text{Pt}_{0,3}$, $\text{Os}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$. Согласно данным фазовой диаграммы все полученные твердые растворы были метастабильны. Полученные для твердых растворов значения V/Z хорошо следуют прямой линии, соединяющей значения для чистых металлов, кроме состава $\text{Pt}_{0,5}\text{Os}_{0,5}$, V/Z которого располагается выше прямой.

Исследования по уточнению границ фазовой диаграммы Pt—Os были продолжены в работах [92] и [90], где в качестве предшественников были использованы твердые растворы ДКС аналогичного состава. В [92] была поставлена задача проследить за возможными изменениями структуры неравновесных твердых растворов при повышении температуры и воздействии давления, чтобы выяснить, действительно ли они являются неравновесными. В частности, была проведена термобарическая обработка (1,5-2 ГПа, 2000 °С, 3 мин) продукта разложения соли состава $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]_{0,25}[\text{OsCl}_6]_{0,75}$. Было обнаружено, что ГПУ фаза $\text{Pt}_{0,25}\text{Os}_{0,75}$, полученная в результате термолитиза этой соли, является неравновесной и дефектной. В результате термобарической обработки она распалась на две металлические фазы (ГЦК и ГПУ). Из анализа величин V/Z было найдено, что ГПУ фазе можно приписать состав $\text{Pt}_{0,11}\text{Os}_{0,89}$. По кристаллографическим характеристикам эта фаза действительно близка к сплаву $\text{Pt}_{0,10}\text{Os}_{0,90}$. Состав, соответствующий ГЦК фазе, попадает в двухфазную область фазовой диаграммы.

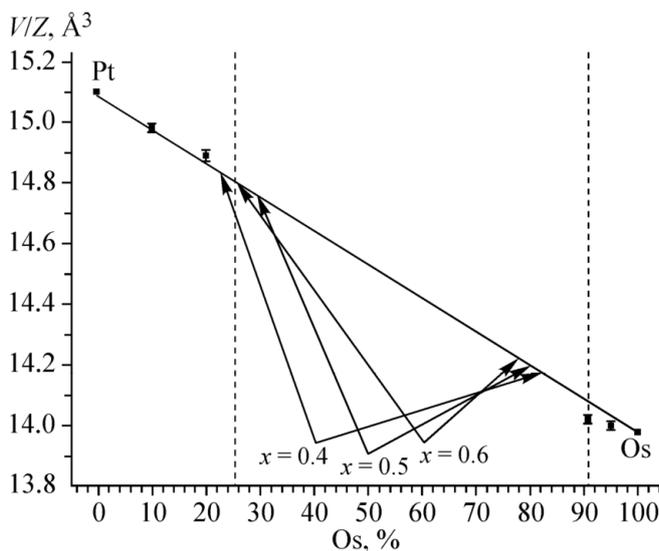


Рис. 19. Иллюстрация правила Ретгерса: линейная зависимость объема, приходящегося на атом (V/Z), от состава $\text{Pt}_x\text{Os}_{1-x}$ твердых растворов [90]. Стрелками показаны составы твердых растворов, образующиеся при термолитизе соединения-предшественника, пунктиром — границы двухфазной области фазовой диаграммы и 0,6). Термическое разложение солей проводили в атмосфере водорода и температуре 400 °С. По данным РФА, все продукты оказались двухфазными и представляли собой смесь твердых растворов на основе ГПУ и ГЦК решеток. Оценка состава фаз, проведенная по правилу Ретгерса, приведена на рис.19.

Оценка состава этой фазы затруднена, так как характеристики известных ГЦК фаз с $x > 0,5$ практически совпадают в пределах погрешности измерений. По результатам количественного РФА и данных ЭДС примерный состав этой фазы $\text{Pt}_{0,45}\text{Os}_{0,55}$.

В [90] изучали твердые растворы солей аналогичного состава, но задавали соотношение металлов, соответствующее двухфазной области ($x = 0,4; 0,5$

Совокупность результатов работ [90-92] дает основания полагать, что области ограниченной растворимости осмия в платине и платины в осмии могут быть изменены.

Получение стабильных и метастабильных металлических порошков нанометровых размеров интересны, прежде всего, для применения в катализе. С другой стороны, для уверенного сопоставления параметров полученных образцов с данными равновесной фазовой диаграммы, желательно иметь образцы с большими значениями ОКР, т.е. необходимо увеличивать время отжига и температуру.

Термическое поведение $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ является очень удобным исходным соединением для получения ДКС. Это стабильное на воздухе и при хранении соединение, известное в литературе, которое при нагревании легко разлагается с удалением всех элементов, кроме металла - рутения. Поскольку в диссертации будет уделено значительное внимание процессам термического разложения ДКС, одной из составных частей которых является комплексный катион $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, в данной главе приводятся литературные данные, касающиеся изучения процессов термической деструкции данного соединения.

Наиболее полное исследование термолиза данного соединения, с попыткой идентификации промежуточных соединений, было проведено авторами работы [93]. В последующих статьях и обобщающих монографиях [94-96] ссылаются на результаты данной статьи.

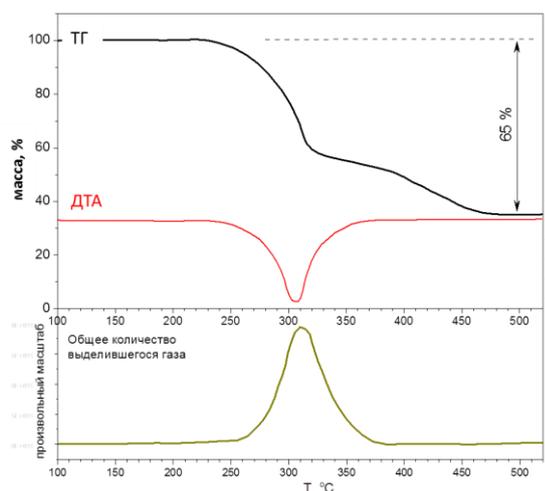


Рис. 20. Кривые ТГ, ДТА и общее количество выделившихся газов для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, He, 5К/мин [93]

Выделяющиеся газообразные продукты, такие как NH_3 и HCl , были поглощены ловушками с разбавленными растворами серной кислоты и йодида калия соответственно, а затем оттитрованы. В результате мольное соотношение количества выделившегося аммиака к количеству металлического рутения

Исследователи [93] проводили термолиз ряда изоформульных соединений $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Hal}]\text{Hal}_2$ (где Hal=Cl, Br, I) в динамической атмосфере гелия со скоростью нагрева 5 К/мин, суммарное количество выделяющихся газов фиксировалось с помощью газового детектора. Для хлоридного аналога кривая потери массы, ДТА и общее количество выделившихся газов показаны на рис. 20.

составило 2,2. В случае замены галогена на бром и йод молярное соотношение составляет 3,4 и 4,9 соответственно.

В результате проведенных экспериментов, авторами [93] было установлено, что в ряду хлоро-комплексы > бром-комплексы > йодо-комплексы температурная стабильность уменьшается. Это было связано с различным вкладом галогенид-иона в ослабление длины связи рутений – координированный аммиак и соответственно с температурной стабильностью комплексов. Таким образом, было установлено, что в этом гомологическом ряду хлоро-комплексы являются наиболее термически стабильными, а связь рутений – координированный аммиак наиболее сильной.

Также авторами было отмечено смещение максимума при 30500 см^{-1} в спектрах поглощения исходного соединения и интермедиатов процесса термолиза 34700 см^{-1} . Максимум полосы в спектре исходного соединения (рис. 21) постепенно уменьшается с процессом (ходом) термолиза и при 297 °C значение максимума полосы сдвигается на 4200 см^{-1} в высокочастотную область. Точное отнесение данной полосы авторам провести не удалось, однако появление подобной полосы также наблюдали в спектрах интермедиатов процесса термолиза $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

На основании изменений в спектрах поглощения и химического анализа исследователи сделали предположение, что на промежуточной ступени при 297 °C уже происходит восстановление рутения до более низкого валентного состояния, но это утверждение требует дополнительных доказательств, которые авторы не приводят.

Авторы [93] на основании ДТА, ТГ, анализа выделяющихся газов и спектров поглощения исходного и промежуточных продуктов предложили следующую схему реакции термического разложения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$:

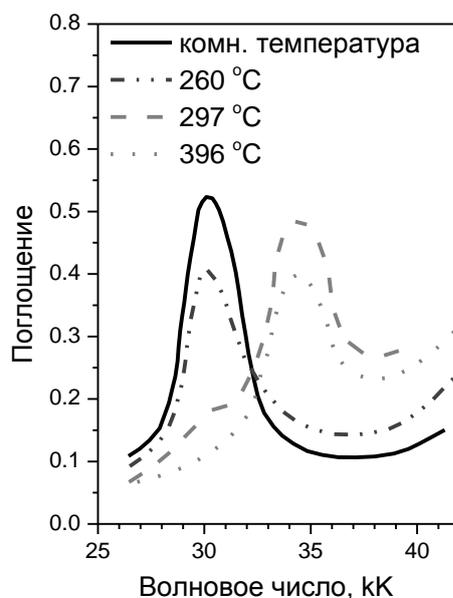
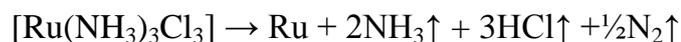
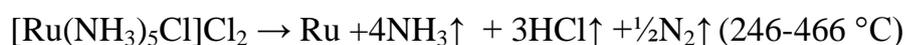


Рис. 21. Электронные спектры поглощения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и продуктов его термического разложения [93]

Схема 1: Схема термического разложения $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$



Суммарная реакция, протекающая в системе:



Согласно данной схеме, с увеличением температуры две молекулы аммиака выходят из внутренней координационной сферы рутения, а внешнесферный хлор входит во внутреннюю координационную сферу. В результате образуется нейтральный комплекс $[Ru(NH_3)_3Cl_3]$. С дальнейшим нагревом соединения рутений (III) начинает восстанавливаться молекулами аммиака, процесс сопровождается выделением азота, аммиака и хлороводорода.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Из обзора литературы по синтезу биметаллических сплавов можно сделать вывод о том, что существует большое число методов синтеза и, тем не менее, каждый метод решает свои определенные задачи. Описаны способы получения частиц с разными размерами (от 2 до 200 нм) и с разной морфологией (нанопроволоки, наноточки, «ядро–оболочка», твердые растворы замещения и др.). Область применения материала выдвигает свои требования к способу его получения, а также к размеру получаемых частиц, их стехиометрии (составу), типу подложки и способу нанесения. Задачей синтетиков является расширение спектра методов синтеза наноразмерных структур. Для этого необходимо подобрать и/или разработать, основываясь на имеющемся опыте, удобные методы получения материалов, которые будут обладать всеми необходимыми свойствами.

Таким образом, в работе планировалось использовать наиболее яркие преимущества выбранного подхода — синтез биметаллических частиц путем термолиза ДКС, а именно: 1) точную стехиометрию состава биметаллического твердого раствора, что согласно обзору литературы, очень важно для получения однородных частиц; 2) высокую степень «перемешанности» атомов металлов в соединении–предшественнике, которая позволяет получать метастабильные твердые растворы несмешивающихся между собой металлов (Ru-Cu) и/или систем, имеющих широкую двухфазную область существования твердых растворов; 3) варьирование условий разложения (атмосферы, скорости нагрева, времени закалки и отжига), с учетом знаний о термическом поведении соединений–предшественников, позволяет влиять и на состав образующегося продукта, и на его стехиометрию.

Исследование механизма термолиза ДКС позволяет получать данные об условиях образования метастабильных твердых растворов в рассматриваемых биметаллических системах. Сравнение кристаллографических данных полученных биметаллических сплавов с литературными данными, известными ранее, и их фазовыми диаграммами позволяет накопить информацию и дополнить массив данных для уточнения фазовых диаграмм этих систем в дальнейшем.

Основной целью данной работы был синтез двойных комплексных солей–предшественников биметаллических систем, содержащих рутений с другими платиновыми (Pt, Ir, Os) и переходными металлами (Re, Cu), изучение их термического поведения и исследование продуктов их разложения.

Часть 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава 1. ПРИБОРЫ, МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтезированные в работе соединения и продукты их термоллиза были охарактеризованы методами инфракрасной спектроскопии (ИК), рентгенофазовым (РФА), рентгеноструктурным (РСА), элементным и дифференциальным термическим (ДТА) методами анализа.

ИК-спектры в области $4000\text{-}100\text{ см}^{-1}$ регистрировали на фурье-спектрометрах Scimitar FTS 2000 фирмы «DIGILAB» ($4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$ – средняя область) и Vertex 80 фирмы «Bruker» ($600\text{-}100\text{ см}^{-1}$ – дальняя область). Образцы готовили прессованием таблеток с KBr или полиэтиленом. Отнесение полос проводили на основании работ [97-99], а также сравнения с ИК спектрами исходных простых комплексов, использованных для синтеза ДКС.

FT-IR спектры с возможностью измерения при переменной температуре были зарегистрированы на IRTF Nicolet iS10 спектрометре при использовании высокотемпературной камеры диффузионного отражения. Фон был записан на сухом KBr при 150 °C . Образцы смешивали с матрицей из KBr таким образом, чтобы получающиеся смеси содержали приблизительно 10 % исходного образца. FT-IR спектры были записаны в температурном диапазоне $20\text{-}580\text{ °C}$ в токе азота и при скорости нагрева 2 К/мин с разрешением $0,4\text{ см}^{-1}$.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов соединений-предшественников проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD детектором (MoK_α – излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование в области углов $1,5\text{ – }30^\circ$ при комнатной температуре и при температуре жидкого азота). Расшифровку структур проводили стандартным методом тяжелых атомов и уточняли в анизотропном приближении (к.х.н. И.А. Байдина, к.х.н. Н.В. Куратьева, ИНХ СО РАН). В вычислениях был использован пакет программ SHELX97 [100].

Плотность монокристаллов синтезированных соединений была определена методом тяжелой жидкости [101] в смеси бромформ-толуол. Для этого несколько хорошо ограненных кристаллов помещали в бромформ ($\rho = 2,899\text{ г/см}^3$) и по каплям при интенсивном перемешивании добавляли толуол ($\rho = 0,867\text{ г/см}^3$) до того момента, когда большая часть кристаллов оказывалась во взвешенном состоянии. Затем определя-

ли массу 1 мл смеси, из чего устанавливали удельный вес смеси растворителей и, соответственно, кристаллов.

Морфологию поверхности продуктов термолитических соединений исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM 6700F, оборудованного энергодисперсионным анализатором EX-23000BU (EDX).

Рентгенодифрактометрическое исследование поликристаллических образцов синтезированных соединений и продуктов их термолитического разложения проводили на дифрактометре ДРОН-SEIFERT-RM4 (CuK_α – излучение, графитовый монохроматор $d_{001} = 3,345 \text{ \AA}$, комнатная температура). Образцы готовили растиранием в агатовой ступке в присутствии этанола. Полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания образец представлял собой тонкий ровный слой толщиной $\sim 100 \text{ мкм}$. Образцы продуктов термолитического разложения были приготовлены аналогичным образом, но, из-за возможной их гигроскопичности, при растирании использовали гексан. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния ($a = 5,4309 \text{ \AA}$), приготовленный аналогичным образом. Регистрация дифрактограмм проводилась в пошаговом режиме ($\Delta 2\theta = 0,03^\circ$), в диапазоне углов 2θ от 5° до 60° для комплексных соединений и в диапазоне от 5° до 120° для продуктов термолитического разложения.

Уточнение кристаллической структуры поликристаллических образцов проводили на дифрактометре STADI-P STOE (CuK_α -излучение, позиционный чувствительный детектор мини-PSD, область углов $2\theta = 2^\circ\text{--}120^\circ$, шаг $0,02^\circ$, ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург). Структуры были проиндексированы по параметрам элементарных ячеек по аналогии со структурой $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$, описанной в [102].

Фазовый состав металлических продуктов термолитического разложения устанавливали путем анализа положений отдельных рефлексов в области углов 2θ $60 - 120^\circ$, где ошибка измерения межплоскостного расстояния минимальна. Индексирование металлических фаз проводили по аналогии с рентгенограммами чистых металлов и твердых растворов согласно картотеке PDF [26].

Уточнение параметров решетки проводили полнопрофильным методом по всему массиву отражений с использованием прикладной программы PowderCell v.2.4 [103]. Определение размеров ОКР металлических фаз проводили посредством Фурье-анализа профилей одиночных дифракционных пиков и по формуле Шерера (Программа WINFIT 1.2.1 [104]). Рассчитанные значения ОКР подтверждены данными просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

Состав всех биметаллических твердых растворов определяли с помощью градуировочных кривых зависимости объема, приходящегося на атом (V/Z , где V – объем элементарной ячейки, а Z – число атомов в ней), от концентрации одного из металлов. Градуировочные кривые строились по экспериментальным значениям атомных объемов для однофазных твердых растворов известного состава, приведенным в литературе или полученным в данной работе. В случаях, когда эти данные не были доступны, состав оценивали по прямолинейным аддитивным зависимостям Ретгерса [105]. Достоверность полученных значений подтверждали данными растровой энергодисперсионной спектроскопии (JEOL JSM 6700F).

Термические свойства полученных соединений изучали в инертной атмосфере на двух приборах. Основную часть ДТА двойных комплексных солей осуществляли на дериватографе Paulic-Erday Q-1000, модифицированном для съемки в различных газовых средах с оцифровкой аналогового сигнала. Масса навесок составляла 50-200 мг (при точности определения массы 0,1 мг) до и после нагревания. Потерю массы, зафиксированную термовесами, контролировали дополнительными взвешиваниями на аналитических весах (точность 0,1 мг) до и после нагревания. Разложение проводили в токе гелия (скорость потока 2 мл/с) в открытом кварцевом тигле при скоростях нагрева 5-10К/мин. В качестве стандарта на термодаре сравнения применяли прокаленный до 1000 °С Al_2O_3 . Полученный массив данных (кривые ТГ, ДТА, ДТГ) обрабатывали с помощью пакета программ OriginPro 8.5.1 [106].

Другим прибором термического анализа служил термоанализатор NETZSCH STA 409 PC Luxx®. Для обработки полученных данных был использован стандартный пакет программ Proteus analysis [107]. Масса навесок составляла ~10-30 мг. Для большинства полученных соединений был проведен термолиз в атмосфере водорода и гелия в открытом алюминиевом тигле при скорости нагрева 10 К/мин (в некоторых случаях 5 К/мин), также для отдельных образцов термолиз проводили в открытом тигле на воздухе, со скоростью нагрева 10 К/мин. Изучение состава газообразных продуктов термолиза проводили на масс-спектрометре QMS 100 Series, подключенном к этому прибору. Большая часть экспериментов, выполненных на дериватографе Q1000, была затем повторена на термоанализаторе NETZSCH.

Анализ на сумму металлов проводили восстановлением образцов в токе водорода при нагревании. Для этого лодочку с навеской образца помещали в трубчатый кварцевый реактор, через который пропускали ток водорода. Для нагрева, преимущественно, использовали разъемную трубчатую печь. Масса навесок составляла 50-100 мг.

Температуру поднимали до заданной величины со скоростью $\sim 10-20$ К/мин. После достижения заданной температуры, нагрев прекращали, ток водорода заменяли на ток гелия (во избежание проявления пирофорных свойств), выдерживали 20-30 минут, после чего разъемную печь открывали и удаляли. Поток гелия останавливали по достижении образцом комнатной температуры.

Для отдельного определения металлов в образцах ДКС и металлических порошках использовали метод атомно-абсорбционной спектроскопии. Для приготовления исследуемого раствора навеску соли обрабатывали раствором NaOH конц., затем добавляли H_2O_2 и кипятили в HCl ($C_{HCl} \sim 0,2$ моль) до полного растворения. После охлаждения полученного раствора его переносили в мерную колбу и разбавляли до метки водой с таким расчетом, чтобы концентрация металлов составляла не менее 0,05 мг/мл. Спектры атомной абсорбции снимали на спектрометре Hitachi Z-8000 с зеемановской коррекцией фона.

Элементный (CHN) анализ проводился на автоматизированном элементном анализаторе Euro EA-3000, производитель Eurovector Instruments (Италия).

Стартовыми соединениями для получения комплексных соединений-предшественников служили порошки металлов и реактивы аффинажного производства ОАО «Красцветмет»: рутений (III) хлорид гидрат $RuCl_3 \cdot nH_2O$ ($2 < n < 4$; $\omega(Ru) = 35,0 - 40,0$ %), платинохлористоводородная кислота $H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ ($4 < n < 5$; $\omega(Pt) = 39,5 - 40,0$), K_2ReO_4 (х.ч.) «Alfa Asar», иридий (IV) хлорид гидрат $IrCl_4 \cdot nH_2O$ ($1 < n < 3$; $\omega(Ir) = 50,0 - 54,0$ %), а также торговый реактив ОАО «АУРАТ» (Химический завод имени Войкова) тетраоксид осмия OsO_4 ($\omega(Os)$ не менее 74,4 %). В качестве стартового соединения меди брали $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (х.ч.).

Глава 2. СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ

Большинство комплексных соединений использованных при синтезе ДКС было получено автором по известным литературным методикам: $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ [108]; $[RuNO(NH_3)_4OH]Cl_2$ [109; 110]; $[Ir(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $K_2[IrCl_6]$, $K_2[OsCl_6]$ [111]; $K_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ или $(NH_4)_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ [112; 113]. Некоторые соединения были любезно предоставлены автору сотрудниками лаборатории Химии редких платиновых металлов ИХ СО РАН: $[Ru(NH_3)_5NO]Cl_3 \cdot H_2O$; $K_2[PtBr_6]$, $K_2[PtCl_6]$; $K_2[IrBr_6]$, $K_2[ReCl_6]$.

Далее описан синтез только тех известных комплексных соединений, для которых автором проведено усовершенствование и оптимизация методик их получения

(сокращение времени синтеза, увеличение выхода продукта), а также методики синтеза новых ДКС, разработанных автором.

2.1. Оптимизированные методики синтеза «исходных» комплексов

[Ru(NH₃)₅Cl]Cl₂. В [114; 115] предлагается двухстадийный способ синтеза [Ru(NH₃)₅Cl]Cl₂. На первой стадии из хлорида рутения(III) получают хлорид гексаамминрутения (II); восстановлением цинковой пылью и действием ZnCl₂ выделяют соль состава [Ru(NH₃)₆][ZnCl₄]. Выход промежуточного продукта около 80%. Далее выделенный продукт растворяют в воде и окисляют бромной водой (с контролем потенциала) до [Ru(NH₃)₅Cl]Cl₂, который осаждают соляной кислотой в виде светло-коричневого осадка. В продукте также присутствует примесь [Ru(NH₃)₃Cl₃]. Для очистки продукт растворяют в горячем разбавленном растворе соляной кислоты и осаждают концентрированной соляной кислотой при охлаждении. Выход, рассчитанный на введенное количество хлорида рутения, составляет ~50%. Такой способ нам казался не вполне оправданным. Учитывая, что E°(Br_{2(ж)}/Br⁻)=+1,065 В [116] несколько меньше, чем потенциал пары E°(O_{2(г)}/2H₂O) в кислой среде (+1,229 В) [116], а согласно данным, указанным в [96] E°[Ru(NH₃)₆]³⁺/[Ru(NH₃)₆]²⁺ в 1 М KCl составляет +0,095 В, именно поэтому было принято решение использовать для окисления рутения кислород воздуха в кислой среде без промежуточного выделения цинковой соли.

Следует отметить, что высокое содержание аллотропной модификации β-RuCl₃·nH₂O в исходном реактиве RuCl₃·nH₂O (2 < n < 4) может снизить выход целевого продукта в связи с низкой растворимостью данной формы в соляной кислоте.

Синтез [Ru(NH₃)₅Cl]Cl₂ мы проводили следующим образом: 1 г RuCl₃·4H₂O растворяли в 15 мл HCl (конц), упаривали раствор до влажных солей на песчаной бане и затем приливали еще 15 мл HCl (конц). К полученному раствору добавляли порциями 15 мл буфера, приготовленного растворением 5 г NH₄Cl в 150 г 25 %-ного раствора аммиака. При этом образовывался черный осадок гидроксида рутения (III). Раствор аккуратно нагревали на песчаной бане и после закипания небольшими порциями добавляли 0,4 г цинковой пыли. Черный осадок растворялся, раствор постепенно изменял окраску от фиолетовой через зеленую до желтой. Этот момент считали концом реакции и прекращали добавление цинка. pH раствора во время протекания реакции должен быть ~11–12; его можно корректировать, добавляя аммиак. В системе протекает следующая реакция:



После охлаждения раствор фильтровали для отделения избытка цинка и не растворившегося оксида рутения(IV).

Полученный раствор $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ охлаждали на снежной бане и при тщательном перемешивании сначала нейтрализовали небольшими порциями концентрированной HCl до $\text{pH}=3$. Во время нейтрализации необходимо, чтобы раствор был как можно холоднее, так как возможно образование побочных продуктов - биядерных кластеров ярко-синего цвета $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_3\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, в которых атомам рутения приписывают дробную степень окисления 2,5. При достижении $\text{pH} = 3$ из раствора выпадали кристаллы двух форм: игольчатые и шестигранные. Раствор с осадком перемешивали в течение суток при комнатной температуре на воздухе. Процесс можно суммировать следующей реакцией:

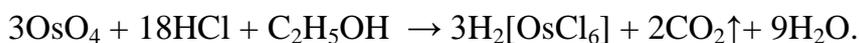


Через сутки желтый осадок отфильтровывали через мелкопористый фильтр, промывали 0,1 М HCl , ацетоном и сушили на воздухе. Маточник упаривали и дополнительно выделяли порцию $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Полученный продукт $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ очищали перекристаллизацией из концентрированной HCl . Выход по усовершенствованной методике синтеза составляет 75–85% на введенное количество рутения [108; 117]. Результаты элементного анализа: Ru (найдено/вычислено) – 34,8±0,2/34,90%. По данным рентгенофазового анализа (РФА), вещество представляет собой чистую фазу $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (карточка PDF №22-1299 [26]). ИК спектр приведен в приложении (табл. 5П). В электронном спектре поглощения положение максимума и коэффициент экстинкции для основной полосы имеют следующие значения: λ , $[\text{см}^{-1}/\text{нм}] = 30440/328$; ε , $[\text{л моль}^{-1} \text{см}^{-1}] = 1768$. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными, приведенными в монографии Седдона [96].

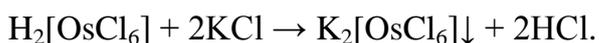
$\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$. Долгое время считали, что синтез $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ из OsO_4 , нельзя провести с хорошим выходом из-за высокой летучести исходного вещества. Тем не менее, благодаря хорошо спланированному проведению эксперимента и слаженной работе, нам удалось добиться практически количественного выхода этого соединения (98 %).

Синтез гексахлороосмиата (IV) калия проводили согласно методике [111]. В качестве исходного вещества использовали OsO_4 ($m=1,7$ г, $\omega(\text{Os})$ не менее 74,4 мас. %). Синтез проводили в холодном помещении (температура в комнате составила около 16 °С). Во избежание потерь через стыковочные соединения деталей установки, все сгоны и шлифы были хорошо подогнаны. С целью минимизации потерь был выбран длинный обратный холодильник (около 30–40 см). Запаянную ампулу с OsO_4 ($m = 1,7$ г)

завернули в вощеную бумагу, разбили молотком и через воронку быстро всыпали вместе со стеклом в круглодонную колбу ($V=150$ мл) с 40 мл HCl (20%) и 10 мл этилового спирта. Раствор кипятили в колбе с обратным холодильником на водяной бане. После закипания бледно-желтый раствор постепенно стал приобретать темно-коричневое окрашивание. В системе протекала следующая реакция:



Через 30 минут от начала кипения окраска раствора изменилась на темно-коричневую, еще через 2 часа – на красно-желтую. После 3 часов кипения раствора считали, что синтез прошел полностью. Затем для отделения осколков разбитого стекла, раствор отфильтровали через стеклянный пористый фильтр №16 в плоскодонную колбу ($V=200$ мл). Прозрачный раствор ($V=100$ мл) в тонком слое имеет желтый цвет, в объеме – красный. Колбу с раствором нагревали на песчаной бане, раствор упаривали до 30 – 50 мл и добавляли $\text{KCl}_{\text{ТВ}}$ ($m=1,11$ г.). По мере растворения KCl раствор стал терять прозрачность и на дне колбы стал образовываться красный осадок $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$:



Суммарная реакция, протекающая в системе:



Далее раствор с осадком упаривали до 10 мл, выделившиеся красно-бордовые кристаллы отфильтровывали и промывали 6 М HCl . Выход готового продукта составил 98%. Индивидуальность вещества подтверждена данными РФА (карточка PDF №80-950 [26]).

2.2. Синтез ДКС и их твердых растворов

Далее по тексту мы будем использовать определение «ДКС состава 1:1» для изоформульных и изоструктурных солей общей формулой $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ML}_6]$ и «ДКС состава 2:1» для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$.

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ML}_6]$ ($L = \text{Cl}, \text{Br}$ для $M=\text{Ir}, \text{Pt}$ и $L = \text{Cl}$ для $M=\text{Re}, \text{Os}$) и $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$. В качестве исходных соединений для синтеза ДКС были взяты $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2/[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (в случае получения $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$), а также гексахлорометаллаты калия соответствующих металлов ($\text{Ir}, \text{Pt}, \text{Re}, \text{Os}$) и гексабромометаллаты калия (Ir, Pt). Синтез проводили смешением горячих ($60\text{—}70^\circ\text{C}$) насыщенных растворов 0,1 г ($3,4 \cdot 10^{-4}$ моль) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ или 0,1 г ($2,6 \cdot 10^{-4}$ моль) $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ в 30 мл воды и 0,13-0,18 г ($\sim 2,7 \cdot 10^{-4}$ - $4 \cdot 10^{-4}$ моль) $\text{K}_2[\text{ML}_6]$ в 40 мл воды. В случае получения ДКС с осмием в анионе, нагревание раствора предшественника $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ не

проводили во избежание гидролиза. После смешения приготовленных растворов мгновенно выпадал поликристаллический осадок, который отфильтровывали через 3 ч на мелкопористом стеклянном фильтре под вакуумом, промывали водой, ацетоном и сушили на воздухе. Выходы составляют от 80 до 98% (табл. 5). Соединения охарактеризованы методами РФА и ИК спектроскопии. Данные по ИК-спектрам приведены в приложении (табл. 1П).

Т а б л и ц а 5

Сводная таблица по синтезированным ДКС состава 1:1

Соединение	Цвет	$\Sigma Ru+M$ (ΣIr) найдено/ вычислено	Выход, %
$[Ru(NH_3)_5Cl][ReCl_6]$	ярко-желтый	46,1±0,2/46,29	80
$[Ru(NH_3)_5Cl][OsCl_6]$	красно-коричневый	47,0±0,3/46,70	85
$[Ru(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$	коричневый	46,8±0,2/46,81	97
$[Ru(NH_3)_5Cl][PtCl_6]$	темно-оранжевый	48,1±0,2/47,05	98
$[Ru(NH_3)_5Cl][IrBr_6]$	темно-синий	33,0±0,2/32,83	91
$[Ru(NH_3)_5Cl][PtBr_6]$	оранжево-красный	34,9±0,2/33,05	92
$[Ir(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$	темно-коричневый	53,5±0,1/53,57	90

$[Ru(NH_3)_5Cl]_2[MCl_6]Cl_2$ (M = Ir, Pt, Re, Os). В качестве исходных соединений использовали те же реактивы, что и в указанной выше методике синтеза ДКС состава 1:1. Синтез проводили добавлением к 0,13 г ($2,2 \cdot 10^{-4}$ моль) мелкокристаллического $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ раствора 0,12 г ($\sim 2,7 \cdot 10^{-4}$ моль) соответствующего гексахлорометаллата калия в 30 мл 0,1 М HCl. Через 5 суток исходный $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ полностью растворялся, из раствора выпадали крупные кристаллы соли. Кристаллы отфильтровывали, промывали водой, ацетоном и сушили на воздухе. Выходы составляют от 75 до 98% (табл. 6). Соединения охарактеризованы методами РФА и ИК спектроскопии. Данные по ИК-спектрам приведены в приложении (табл.2П).

Сводная таблица по синтезированным ДКС 2:1

Соединение	Цвет	$\Sigma Ru+M$ найдено/ вычислено	Выход, %
$[Ru(NH_3)_5Cl]_2[ReCl_6]Cl_2$	оранжево-желтый	41,8±0,2/42,53	75-80
$[Ru(NH_3)_5Cl]_2[OsCl_6]Cl_2$	темно-бордовый	42,6±0,3/42,80	85
$[Ru(NH_3)_5Cl]_2[IrCl_6]Cl_2$	темно-коричневый	43,0±0,2/42,90	90
$[Ru(NH_3)_5Cl]_2[PtCl_6]Cl_2$	темно-оранжевый	43,6±0,2/43,08	98

Данные по синтезу ДКС составов 1:1 и 2:1 опубликованы [102; 108; 118; 119].

Полученные данные об изоструктурности солей $[Ru(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$ и $[Ir(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$ позволили нам оптимизировать методику синтеза и получить ряд твердых растворов ДКС состава $[Ir(NH_3)_5Cl]_x[Ru(NH_3)_5Cl]_{1-x}[IrCl_6]$ (где $x = 0,50; 0,66; 0,80; 0,90$). Твердые растворы ДКС синтезировались для того, чтобы получить предшественники с различным исходным составом по металлу в системе рутений – иридий.

Синтез проводили смешением горячих (60—70 °С), насыщенных растворов, содержащих рассчитанные количества $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $[Ir(NH_3)_5Cl]Cl_2$ и $K_2[IrCl_6]$, растворенных в минимальном количестве воды. Мгновенно выпадали осадки темно-коричневого цвета. После охлаждения растворов до комнатной температуры, осадки отфильтровали на мелкопористом стеклянном фильтре под вакуумом, промывали водой, ацетоном и высушивали на воздухе. Выходы составили 90–96%. Данные по ИК-спектрам всех соединений не отличаются от данных ДКС состава $[Ru(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$ и приведены в приложении (табл. 1П). Индивидуальность веществ подтверждена методом РФА.

Содержание количества металлов введено/найдено было подтверждено методами ААС и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Общее содержание металлов (Ru + Ir) определяли анализом на сумму металлов. Соотношения металлов рутений/иридий в твердой фазе $[Ir(NH_3)_5Cl]_x[Ru(NH_3)_5Cl]_{1-x}[IrCl_6]$ и в металлических продуктах термолитиза, синтезированных соединений показывает, что они с точностью до 5 ат. % (табл. 7 и рис. 22) соответствуют соотношениям, заданным при синтезе. Эти данные опубликованы в наших работах [118; 120].

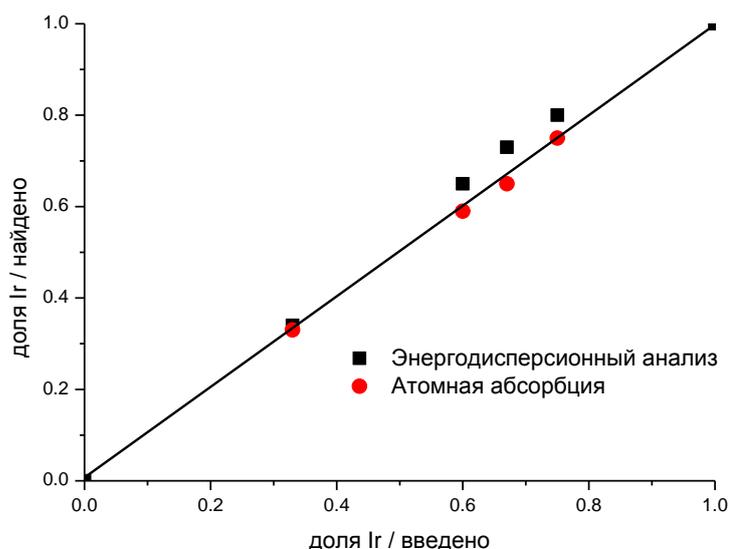


Рис. 22. Зависимость мольной доли $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} + [\text{IrCl}_6]^{2-}$ в твердом растворе $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}[\text{IrCl}_6]$ от мольной доли $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} + [\text{IrCl}_6]^{2-}$ в растворе осаждения.

Т а б л и ц а 7

Результаты элементного анализа

Ru / Ir введено в раствор	Комплекс-предшественник	Ru / Ir (ААС)	Ожидаемый состав продукта термолитиза	Ru / Ir (энергодисперсионный анализатор EX-23000BU)
0,67/0,33	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$	0,67/0,33	$\text{Ru}_{0,67}\text{Ir}_{0,33}$	0,64/0,36
0,40/0,60	$[\text{Ru}_{0,80}\text{Ir}_{0,20}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$	0,41/0,59	$\text{Ru}_{0,40}\text{Ir}_{0,60}$	0,35/0,65
0,25/0,75	$[\text{Ru}_{0,50}\text{Ir}_{0,50}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$	0,25/0,75	$\text{Ru}_{0,25}\text{Ir}_{0,75}$	0,20/0,80
0,33/0,67	$[\text{Ru}_{0,66}\text{Ir}_{0,34}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$	0,35/0,65	$\text{Ru}_{0,33}\text{Ir}_{0,67}$	0,27/0,73

Синтез рутений-медных ДКС состава: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ [121], $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводили смешением горячих (60—70 °С) насыщенных растворов содержащих: 0,15 г ($5,1 \cdot 10^{-4}$ моль) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$; 0,14 г ($4,9 \cdot 10^{-4}$ моль) $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$; 0,13 ($1,9 \cdot 10^{-4}$ моль) г $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворенных в минимуме воды (~30 мл) с рассчитанным 10-ти

%-ым избытком ($\sim 2,1-5,8 \cdot 10^{-4}$ моль) $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворенным в 40 мл воды. Для полного растворения $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ добавляли 2-3 мг $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. При охлаждении полученных растворов до комнатной температуры на дне стакана выпадали кристаллы ДКС (табл. 8). После этого выпавший осадок отфильтровывали через стеклянный пористый фильтр, промывали 80%-м этиловым спиртом, затем ацетоном и высушивали под вакуумом. Все соединения охарактеризованы методами РСА, РФА и ИК спектроскопии, СНН анализа (табл. 8), анализом на сумму металлов. Данные по ИК-спектрам для всех рутений-медных ДКС приведены в приложении (табл. 3П (средняя область) и 4П (дальняя область)). Выходы для всех соединений составили 90 %.

Т а б л и ц а 8

Сводная таблица по синтезированным ДКС содержащим рутений и медь

Соединение	Цвет	СНН найденно/вычислено	$\Sigma\text{Ru}+\text{Cu}$ найденно/ вычислено
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$	Голубовато-зеленые игольчатые кристаллы	Н: $3,15 \pm 0,05/3,58$ С: $10,23 \pm 0,15/10,02$ N: $14,50 \pm 0,22/14,62$	$34,4 \pm 0,2/34,42$
$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]$ $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Изумрудно-зеленые крупные кристаллы.	Н: $3,17 \pm 0,05/3,14$ С: $10,00 \pm 0,15/9,96$ N: $14,5 \pm 0,22/14,53$	$34,0 \pm 0,2/34,20$
$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]_2$ $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Зеленые игольчатые кристаллы	Н: $3,50 \pm 0,05/3,36$ С: $11,6 \pm 0,17/11,44$ N: $13,4 \pm 0,20/13,35$	$32,4 \pm 0,2/31,19$

* * *

Таким образом, синтез исходных соединений, по сравнению с синтезом ДКС, как правило, представляет собой более длительный и гораздо более трудоемкий процесс (от нескольких часов до нескольких дней) и требует от синтетика особого внимания.

Синтез самих ДКС также имеет свои нюансы. За кажущимся, на первый взгляд, простым «смешиванием горячих растворов» скрываются индивидуальные особенности исходных комплексов, например: устойчивость в водном растворе, способность к гидролизу и диспропорционированию ($[\text{OsCl}_6]^{2-}$), протекание окислительно-восстановительных процессов в растворе ($\text{Ir(IV)} \rightarrow \text{Ir(III)}$), лабильность и высокая скорость акваации в водных растворах ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{ReCl}_6]^{2-}$) и другие процессы. В связи с вышеперечисленными процессами, не удалось достичь высокого выхода для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$. Растворы исходных соединений зачастую не очень устойчивы и должны быть быстро смешаны друг с другом сразу после приготовления. Выпавшие осадки ДКС также должны быть быстро отфильтрованы после охлаждения до комнатной температуры во избежание протекания нежелательных процессов, перечисленных выше. Однако, как показали проведенные нами исследования двумя независимыми методами ААС и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, на примере твердых растворов ДКС, задаваемый состав при синтезе и получаемый в осаждаемой твердой фазе, идентичны.

При синтезе соединений, содержащих рутений и медь в различных соотношениях, были предприняты попытки синтеза ДКС состава $[\text{Cu}\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)\}_2][\text{RuNOCl}_5]$ и синтез двойного оксалата $(\text{NBu}_4)[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ [122]. Однако по разным причинам (неустойчивость кристаллов на воздухе, проблема характеристики и установления точного состава по РСА) дальнейшая разработка этих синтезов была остановлена и продолжена работа только с тремя успешно синтезированными и охарактеризованными соединениями.

Поэтому, даже к простому на первый взгляд синтезу надо подходить очень внимательно: кажущиеся незначительными на первый взгляд детали, могут представлять большую значимость.

Часть 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Глава 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ДКС

Структуры всех исследованных ДКС построены из изолированных комплексных катионов и комплексных анионов, чередующихся между собой. Расстояния от центрального атома до донорных атомов лигандов в соединениях–предшественниках и в ДКС на их основе практически не меняются.

1.1. Структуры ДКС состава 1:1 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Ir}, \text{Re}, \text{Os}$)

При анализе кристаллографических данных было установлено, что изоформульные соединения составов $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ML}_6]$ $\text{M} = \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Re}, \text{Os}$; $\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}$ изоструктурны между собой и относятся к типу «искаженный октаэдр-октаэдр».

ДКС с соотношением металлов $\text{Ru}:\text{M} = 1:1$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Re}, \text{Os}$), а также твердые растворы состава $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}[\text{IrCl}_6]$ ($x = 0,50; 0,66; 0,80; 0,90$), кристаллизуются в моноклинной сингонии, в одной пространственной группе $\text{P}2_1/\text{m}$ и изоструктурны ДКС $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$ (рис. 23), изученной ранее и описанной в работе [102].

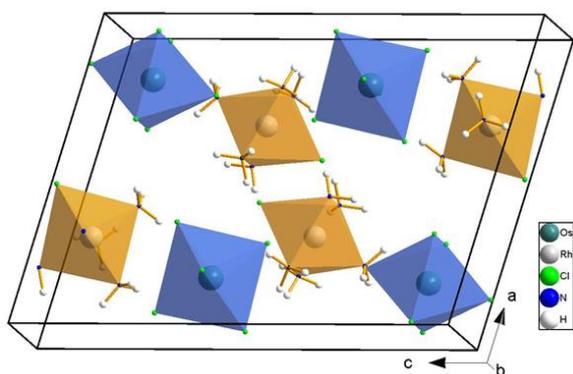


Рис. 23. Вид кристаллической структуры $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$

К сожалению, вырастить монокристаллы, пригодные для РСА, хлоридных аналогов этой группы соединений нам не удалось, поэтому уточнение параметров проводилось по порошковым данным.

Кристаллографические данные для данной группы исследованных ДКС приведены в приложении (табл. 5П). Все полученные кристаллографические данные опубликованы в работах [108; 117-120; 123].

Дополнительные данные по строению ДКС $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ были получены методами EXAFS и XANES (далее рис. 44 и табл. 12). Для данного соединения была изучена тонкая структура составляющих вещество атомов со стороны $\text{Ir } L_3$ – края. Данные XAFS хорошо согласуются со структурой, уточненной по порошку методом РФА. Как следует из структурных данных, координационное число атома $\text{Ir}=6$, длина связи

Ir-Cl составляет $2,338\text{\AA}$, что очень близко к данным, уточненным по порошку (расстояние Ir-Cl_{ср}= $2,337\text{\AA}$).

1.2. Структуры ДКС состава 1:1 [Ru(NH₃)₅Cl][MBr₆] (M = Pt, Ir)

Структура соединения [Ru(NH₃)₅Cl][PtBr₆] была определена методом РСА, однако из-за низкого качества кристалла, R фактор получился довольно большим. Исследованная группа соединений изоструктурна синтезированному ранее бромидному комплексу [Rh(NH₃)₅Cl][PtBr₆] [124] и хлоридным аналогам с таким же соотношением металлов [Rh(NH₃)₅Cl][MCl₆] (где M = Os, Pt, Ir) [102]. Вид кристаллической структуры в направлениях осей Y и Z показаны на рис. 24. Кристаллическая структура представляет собой плотную упаковку из чередующихся комплексных катионов и анионов и относится к структурному типу NaCl. В элементарной ячейке содержатся по два кристаллографически независимых атома Ru и Pt, которые размножаются в ячейке элементами симметрии. Центральные атомы металлов Ru и Pt лежат в плоскости симметрии *m*, различие заключается в расположении координированных лигандов к центральным атомам металлов относительно плоскости *m*.

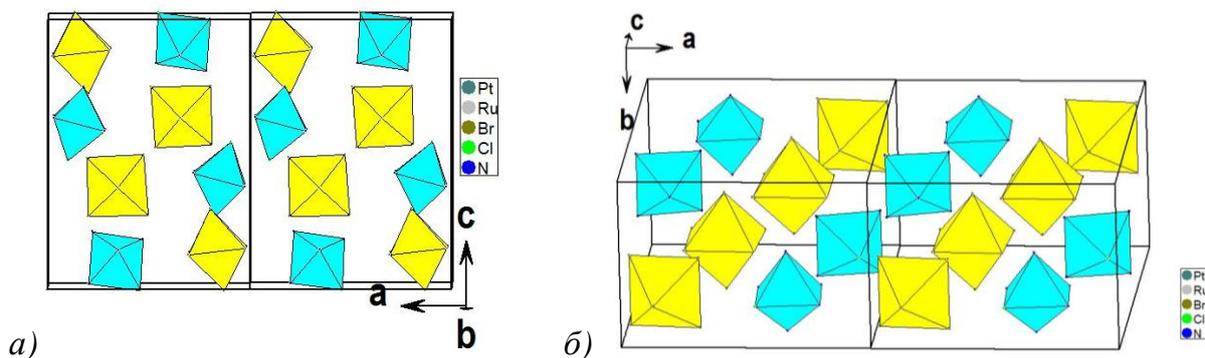


Рис. 24. Вид кристаллической структуры [Ru(NH₃)₅Cl][MBr₆] (M=Ir, Pt).

Проекция на плоскость *ac* – (а) и на плоскость *ab* – (б)

Расстояния Pt—Br внутри комплексных анионов для Pt(1) и Pt(2) имеют различные длины связей в интервале значений $2,440(1)–2,488(1)\text{\AA}$, среднее значение $2,460(1)\text{\AA}$ для Pt(1) и $2,427(1)–2,492(1)\text{\AA}$, со средним значением $2,464(1)\text{\AA}$ для Pt(2). Октаэдр Pt(2) сильнее искажен, практически все длины связей Pt-Br отличны друг от друга и от длин связей в соединении предшественнике K₂[PtBr₆] ($\Delta=\pm 0,04$). Тем не менее, средние значения этих связей практически не отличаются от расстояний Pt—Br в K₂[PtBr₆], где координационный октаэдр идеальный, а расстояние Pt—Br равно $2,460(1)\text{\AA}$ [23]. Отклонения валентных углов Br—Pt—Br от идеальных значений 90° и 180° не превышают 2 и $3,16^\circ$ соответственно. На рис. 25 показаны катионная и анион-

ная подрешетки структуры с контактами Br...Br и Cl...N. Комплексные ионы в структуре образуют зигзагообразные слои, расположенные в шахматном порядке. Слои катионов и анионов чередуются друг с другом.

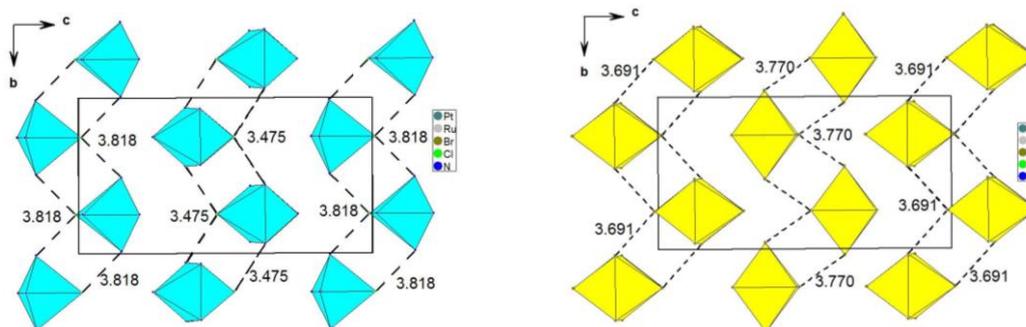


Рис. 25. Вид кристаллической структуры $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MBr}_6]$ ($\text{M}=\text{Ir}, \text{Pt}$), голубым и желтым цветом показаны катионная и анионная подрешетки, пунктиром показаны расстояния Cl...N и Br...Br соответственно

Кроме кулоновских сил взаимодействия противоположно заряженных ионов, фрагменты структуры связаны также слабыми водородными связями и неспецифическими не валентными взаимодействиями, кратчайшие расстояния Br...N и Br...Cl равны 3,289(2)-3,334(2) и 3,573(2) Å соответственно (рис. 26). Кратчайшие расстояния между центральными атомами металлов имеют следующие значения Ru(2)...Pt(1)=5,835(3); Ru(1)...Pt(2)=5,888(3); Ru(1)...Ru(2)=8,310(4); Pt(1)...Pt(2)=7,164(3) Å.

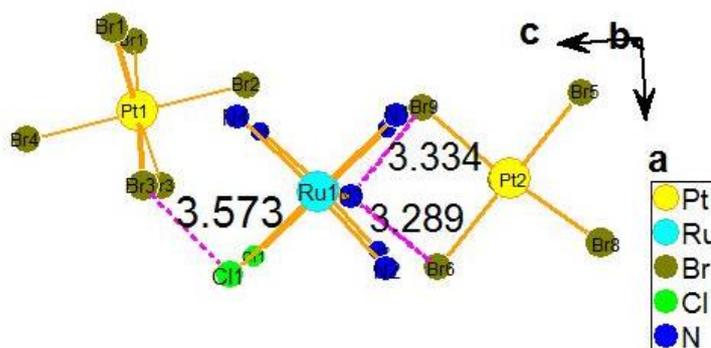


Рис. 26. Строение комплексных ионов в $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MBr}_6]$ ($\text{M}=\text{Ir}, \text{Pt}$), голубым и желтым цветом показаны катионы и анионы соответственно. Пунктиром показаны кратчайшие (межмолекулярные) расстояния Br...Br и Cl...N

Для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$ параметры элементарной ячейки были определены по порошковым данным методом свободного уточнения (model-free refinement).

Кристаллографические данные для данной группы ДКС приведены в приложении (табл. 5П).

1.3. Структуры ДКС состава 2:1 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Ir}, \text{Re}, \text{Os}$)

Структуры всех соединений были определены методом РСА. Было установлено, что соли данного ряда кристаллизуются в пространственной группе $C 2/m$, $Z=2$. Все соли изоструктурны друг другу и ранее изученным солям $[\text{M}^1(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{M}^2\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$ $\text{M}^1 = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Co}$; $\text{M}^2 = \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$ [87; 125]. Геометрические характеристики и межатомные расстояния внутри координационных полиэдров практически не отличаются от характеристик $[\text{M}^1(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $\text{K}_2[\text{M}^2\text{Cl}_6]$ и от соответствующих расстояний в других солях, содержащих такие же комплексные ионы (табл. 9).

Все соединения построены из дискретных комплексных катионов $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, и анионов $[\text{MCl}_6]^{2-}$ и Cl^- . Во всех кристаллических структурах реализуется гексагональная плотная упаковка.

Т а б л и ц а 9

Сравнение длин связей ДКС состава 2:1 и их предшественников

Предшественники [126]	Простр. группа	Длина связи, Å [26]	ДКС 2:1	Длина связи, Å
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ [126] - №28346	Pnma	Ru-N _{транс} = 2,095(1) Ru-N _{эков} = 2,104(1) Ru-Cl = 2,343(1)	Среднее значение по всем ДКС	Ru-N _{транс} = 2,098(1) Ru-N _{эков} = 2,113(1) Ru-Cl = 2,334(1)
		M-Cl		M-Cl/число связей
$\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ [126] - №23769	Fm3m	2,354(1)	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2$ $[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$	2,343(1) / 2 2,349(1) / 2 2,375(1) / 2
$\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ [126] - №26769	Fm3m	2,364(1)	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2$ $[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$	2,109(1) / 2 2,118(1) / 2 2,334(1) / 2
$(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ [126] - №27069	Fm3m	2,4675(1)	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2$ $[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$	2,314(1) / 2 2,318(1) / 2 2,340(1) / 2
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ [126] - №2583	Fm3m	2,323(1)	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2$ $[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$	2,312(1) / 2 2,324(1) / 2 2,325(1) / 2

Расстояния металл-металл так же не отличаются от характерных расстояний для данного ряда изоструктурных соединений (табл. 10).

Кратчайшие расстояния между атомами металлов в кристаллических структурах ДКС состава $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Re}, \text{Os}$)

ДКС	Ru-M, Å	Ru-Ru/ M-M, Å
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$	5,807(2)	6,930(3)/6,93(3)
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$	5,772(2)	6,862(3)/6,862(3)
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$	5,786(2)	6,891(3)/6,891(3)
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$	5,781(2)	6,899(3)/6,899(3)

Общий вид структуры показан на рис. 27. Кристаллографические данные соединений приведены в приложении (табл. 6П).

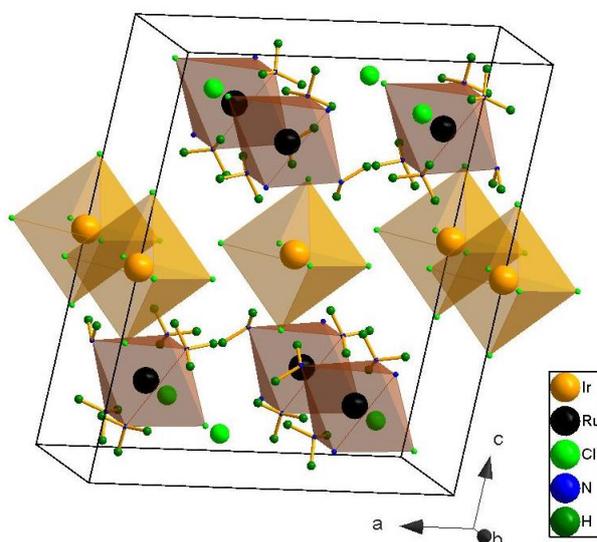


Рис. 27. Вид кристаллической структуры пр. гр. $C 2/m$, $Z=2$

Интересно отметить, что другие авторы, исследуя соединение $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$ после нас, отметили наличие антиферромагнитного упорядочения в высокотемпературной области посредством $\text{Ru}^{\text{III}}-\text{Cl}\dots\text{Cl}-\text{Ru}^{\text{III}}$ и $\text{Re}^{\text{IV}}-\text{Cl}\dots\text{Cl}-\text{Re}^{\text{IV}}$ типов межмолекулярных взаимодействий [128]. Это связано с трехмерным магнитным упорядочением материалов с 4d и 5d металлическими ионами посредством слабых пространственных сил.

Все полученные кристаллографические данные опубликованы [108; 117-120; 127]. Координаты и тепловые параметры атомов для всех кристаллических структур, полученных методом РСА, задепонированы в Немецком депозитории научной информации в Карлсруэ [126].

1.4. Структуры ДКС, содержащих рутений и медь

Кристаллографические данные по структурам ДКС, содержащим рутений и медь опубликованы в [129; 130].

1.4.1. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$

Кристаллическая структура состоит из изолированных, чередующихся комплексных анионов $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и катионов $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ (рис. 28). Структура медьсодержащего катиона представляет собой слегка искаженную тетрагональную пирамиду, образованную пятью кислородными атомами от двух оксалатных лигандов и одной молекулы воды.

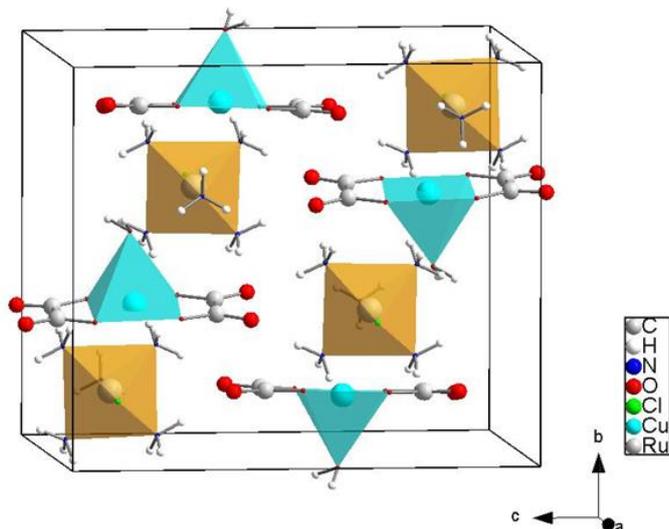


Рис. 28. Вид кристаллической структуры $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$

Ион меди имеет координационное число 4+1. Центральный атом меди расположен на расстоянии 0,15 Å от плоскости, сформированной четырьмя атомами кислорода оксалатных лигандов: O11, O12, O21 и атомом O22. Плоскость молекулы воды отклоняется от направления связи Cu–O связи на угол 43° (рис. 29). Ближайшими контактами атома меди со стороны основания координационной пирамиды являются Cu1 — N1A ($x + 1/2, 1/2 - y, z - 1/2$) и Cu1 — Cl1 ($x - 1/2, 1/2 - y, z - 1/2$), 2,992(3) и 3,596(4) Å, соответственно. Кратчайшие расстояния Cu – O (C_2O_4)²⁻ ~ 1,934(3), Cu – OH₂ ~ 2,373(3) Å.

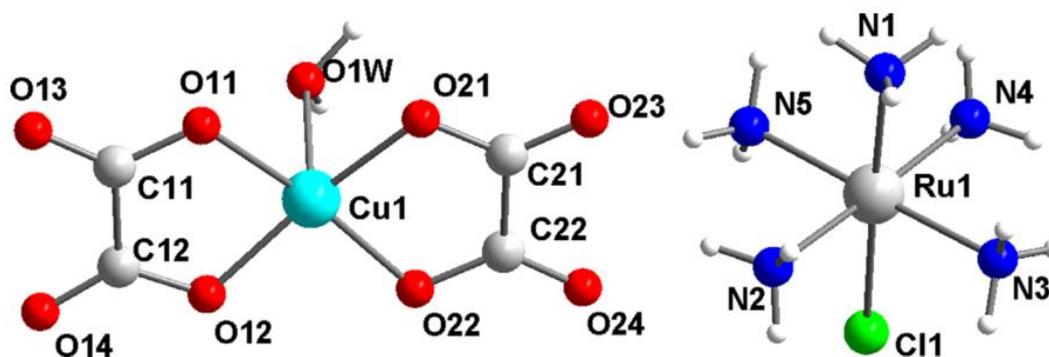


Рис. 29. Строение комплексных ионов в $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$

Кратчайшие расстояния между атомами металлов составляют: Ru–Cu~4,954(2) Å; Ru–Ru~6,530(3)Å; Cu–Cu~6,480(3) Å.

Следует отметить, что расстояние ~2,4 Å типично для координации по аксиальной позиции к иону Cu^{2+} . Для сравнения мы приводим несколько примеров из моно-

кристалльной базы данных [126] для соединений - $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{SO}_4]$ (боннатит), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{BeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $\text{Cu}-\text{OH}_2$ (экватор.) $\sim 1,930-1,964(1)$ Å; $\text{Cu}-\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ (аксиальн.) $= 2,398(1)$ Å; $\text{Cu}-\text{F}(\text{BF}_4^-)$ (аксиальн.) $= 2,343(1)$ Å; $\text{Cu}-\text{OH}_2$ (кристаллизац.) $\sim 3,693-5,835(3)$ Å.

1.4.2. $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Кристаллическая структура состоит из изолированных комплексных анионов $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ и катионов $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})(\text{OH})]^{2+}$ (рис. 30). В структуре имеется два типа анионов. Одна молекула воды в структуре ДКС располагается между двумя комплексными анионами и локализуется в двух симметрично зависимых позициях с половинным фактором заселения 0,5. Остальная координационная сфера атома Cu образуется за счет четырех атомов O из двух оксалатных лигандов в экваториальной плоскости и одной дополнительной молекулой воды на большем расстоянии в аксиальной позиции. Расстояния $\text{Cu}-\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1,930(1)-1,967(1)$ Å, $\text{Cu}-\text{H}_2\text{O}^1 \sim 2,364(1)$ Å и $\text{Cu}-\text{H}_2\text{O}^2 \sim 2,508(2)$ Å.

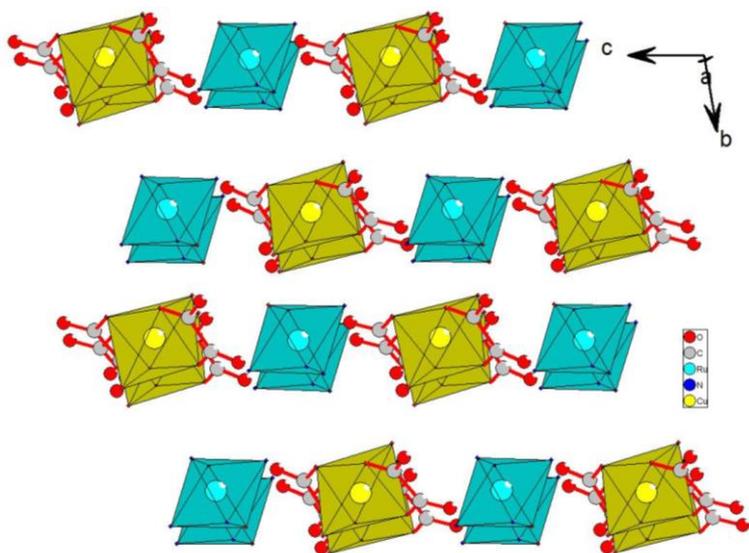


Рис. 30. Вид кристаллической структуры $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Атом рутения в комплексном анионе имеет типичную октаэдрическую координационную сферу, состоящую из четырёх атомов N аминогрупп, одного атома N нитрозо-группы и одного атома O гидроксильной группы. Таким образом, NH_3 лиганды занимают экваториальную плоскость и NO и OH^- лиганды – противоположные позиции в аксиальных положениях. Угол

между $\text{O}(\text{OH}^-)-\text{Ru}-\text{O}(\text{NO})$ связями отличается от 180° на $7,80(4)^\circ$. В структуре наблюдается чередование катионных и анионных псевдослоев вдоль направления (011) . Кристаллическая структура дополнительно стабилизирована водородными связями между OH^- лигандами комплексных катионов и координированными к меди молекулами воды.

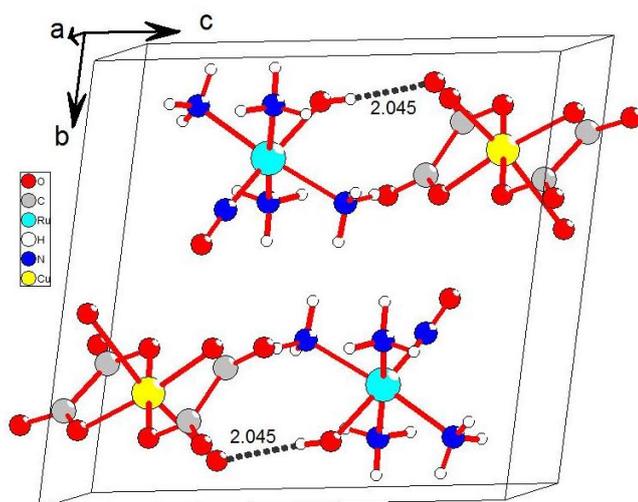


Рис. 31. Строение координационных полиэдров в $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Пунктиром показаны водородные связи $\text{O}(\text{H}_2\text{O}) \dots \text{O}(\text{OH})$

Кратчайшие расстояния между центральными атомами металлов имеют следующие значения

Ru...Cu	5,289(3) Å;
Ru...Ru	6,834(2) Å;
Cu...Cu	6,964(3) Å

(приложение, табл. 8П). На рис. 31 показаны некоторые водородные связи, реализующиеся в структуре.

1.4.3. $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Кристаллическая структура, как и предыдущие, состоит из изолированных комплексных катионов $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ и анионов $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$. В структуре имеется три симметрически независимых аниона с центральным атомом меди. Все независимые атомы меди имеют первую координационную сферу, образованную двумя оксалатными анионами, расположенными в экваториальной плоскости, для каждого комплексного аниона. Cu(1) имеет КЧ=4+1, дополнительная координационная позиция занята атомом O молекулы воды, Cu(2) имеет КЧ=4+2: по дополнительным позициям координируется атомом O от молекулы воды и одним атомом O из оксалатного лиганда, координированного к соседнему комплексному аниону. Координационное число Cu(3)=4+2: по дополнительным позициям координируется еще две молекулы воды (рис. 32). Анионы образуют трехмерные цепи вдоль направления $(1\ 0\ 1)$ с анионом $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ в качестве центрального (рис. 33).

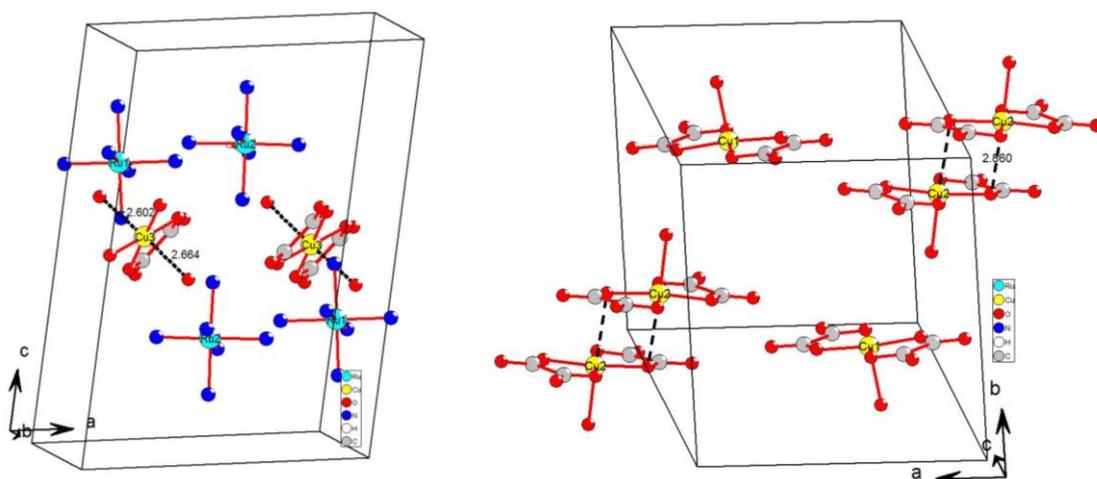
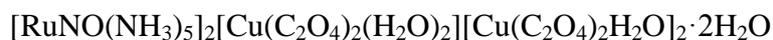


Рис. 32. Взаимное расположение фрагментов кристаллической структуры



Пунктиром показаны дополнительные координационные связи меди 4 + 1 и 4 + 2

Атомы рутения имеют типичное октаэдрическое окружение, образованное пятью аминогруппами и одной нитрозогруппой. Нитрозильная группа разупорядочена по

нескольким позициям,

при этом наблюдается

разное разупорядочение

для двух независимых

катионов. В катионах

первого типа

наблюдается

разупорядочение NO –

группы по четырем

позициям, в то время как

во втором типе катионов

разупорядочение

происходит по всем

шести позициям

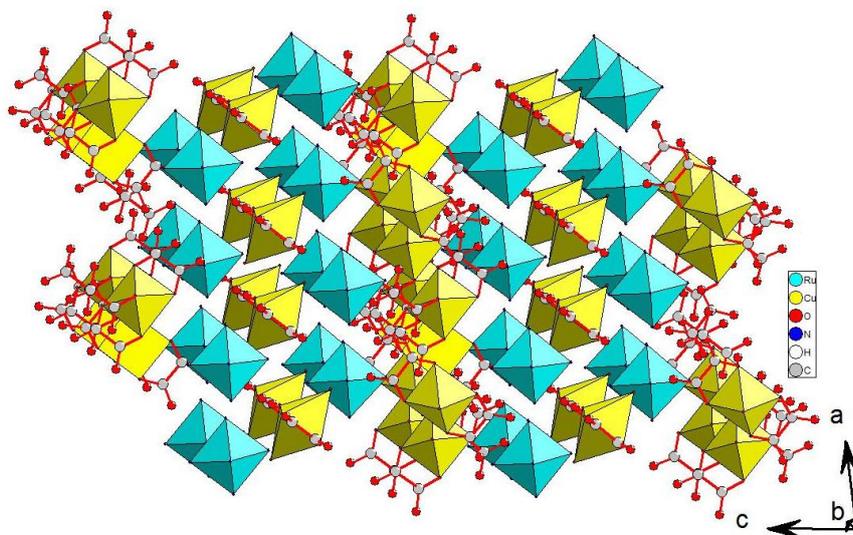


Рис. 33. Вид кристаллической структуры



проекция вдоль оси X

лигандов с различным заполнением: четыре позиции с заселенностью 0,187 и две с заселенностью 0,125. Среднее расстояние N—O в диапазоне от 0,930–1,007 Å. Подобное разупорядочение является типичным для нитрозокомплексов [110; 131].

Значения расстояний между центральными атомами металлов лежат в диапазоне Ru...Cu 4,949(2)–5,832(2) Å; Ru...Ru 7,431(3) Å; Cu...Cu 3,637(1)–8,195(3) Å. Сводные

таблицы с кристаллографическими данными и межатомными расстояниями для всех ДКС, содержащих рутений и медь, приведены в приложении (табл. 7П и 8П).

Глава 2. ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДКС И СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМОЛИЗА. БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ Ru—Pt, Ru—Ir, Ru—Re, Ru—Os

2.1. Термическое разложение $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

В состав большинства соединений, исследованных ДКС, входит комплексный катион $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, поэтому для лучшего понимания происходящих процессов при термолитизе было проведено отдельное исследование предшественника $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и сравнение его с имеющимися литературными данными.

Термолитиз $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ был исследован нами на более современном, точном и чувствительном приборе с детальным анализом выделяющихся газов. Эксперимент проводился в инертной атмосфере гелия со скоростью нагрева 10 К/мин (рис. 34). Из анализа термогравиметрических данных было установлено, что при скорости нагрева 10 К/мин на кривой ТГ в области температур 250–350 °С можно выделить только одну ступень, однако кривая ДТГ показывает, что происходит наложение друг на друга как минимум двух процессов, плавно переходящих один в другой.

Первоначально, в области температур 250–350 °С, отмечено выделение аммиака ($m/z = 17$, рис. 34). Максимум выделения аммиака совпадает с началом выделения азота при 340 °С ($m/z=28$, рис. 34), что связано с восстановлением атома рутения, далее при 370 °С отмечено начало выделения хлороводорода.

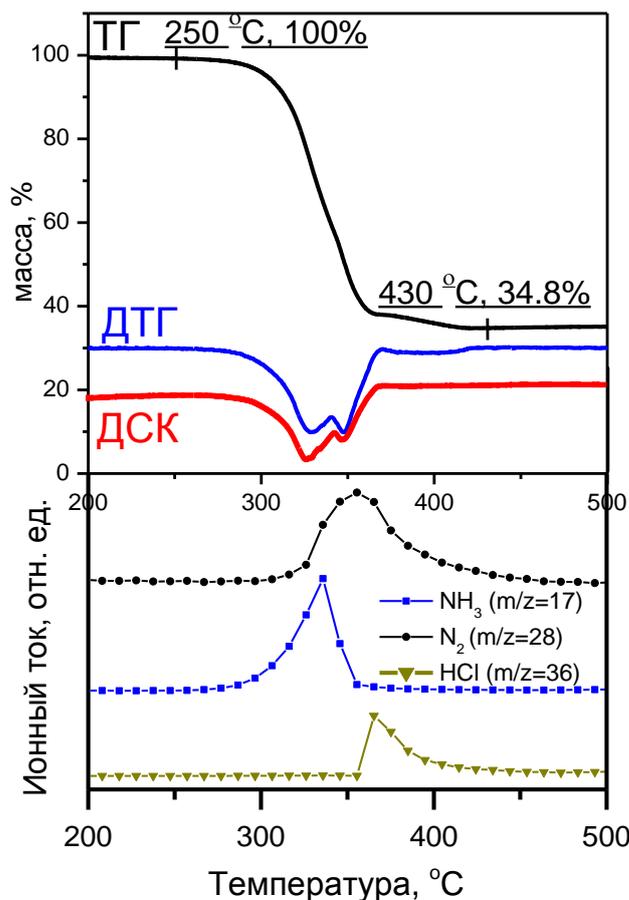


Рис. 34. Кривые ТГ, ДТГ, ДСК и МС-АВГ для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, He, 10 К/мин

Данные, полученные нами, хорошо согласуются со схемой термолитиза, предложенной авторами работы [93]. В дальнейшем, мы использовали эту информацию для объяснения процессов, происходящих при разложении ДКС.

В качестве вспомогательного эксперимента был проведен синхронный термический анализ NH_4Cl (рис. 35). В масс-спектре данного соединения не было обнаружено никаких выделяющихся газов, так как, скорее всего, происходит конденсация данного вещества на холодных частях установки.

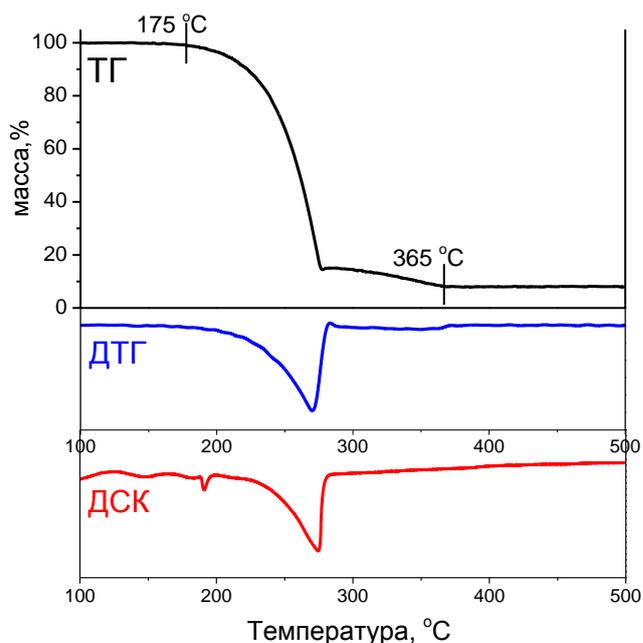


Рис. 35. Кривые ТГ, ДТГ, ДСК для NH_4Cl , He, 10К/мин

2.2. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$. Система Ru—Pt

Из синтезированных ДКС с анионом $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ наибольший интерес представляет соединение с соотношением металлов 1:1, т.к. продукт термолитиза данной соли $\text{Ru}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$ по составу попадает в однофазную область существования твердого раствора $\text{Ru}_x\text{Pt}_{1-x}$ (где $0,4 < x < 1$) на основе платины (ч.1, гл.1.4). В связи с этим, термолитиз ДКС состава 1:1 был исследован подробнее.

Как следует из рис. 36 для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$, разложение происходит в три ступени (кривые ДСК и ДТГ, ТГ). Из масс-спектра выделяющихся газов было отмечено, что первым начинает выделяться аммиак, затем происходит выделение HCl и на последней стадии, почти одновременно, происходит выделение больших количеств азота, аммиака и хлороводорода. Окончание второй ступени и начало третьей накладываются друг на друга.

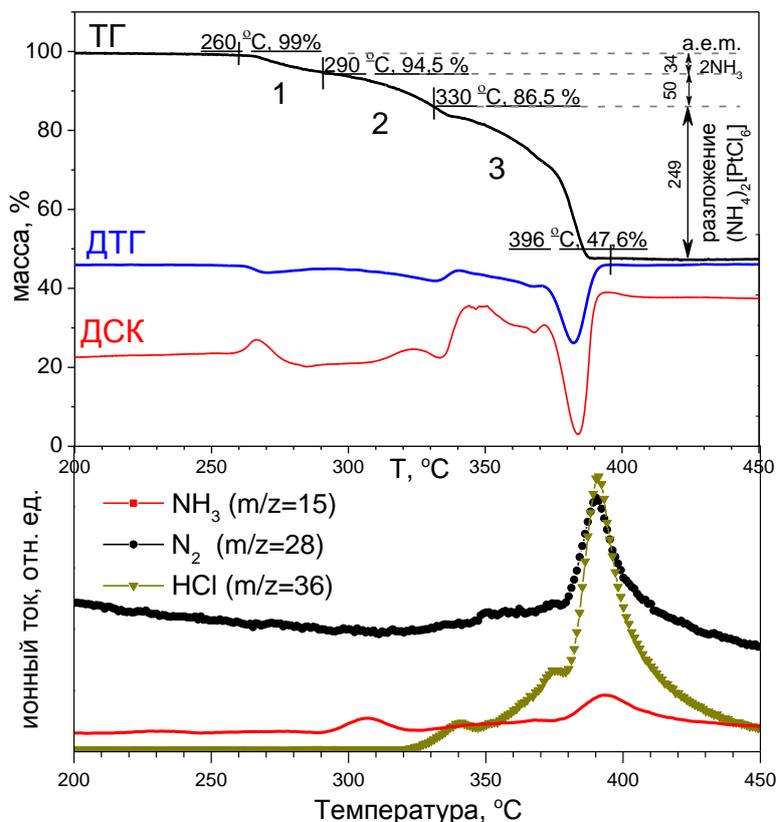


Рис. 36. Кривые ТГ, ДТГ, ДСК и МС-АВГ для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$, He, 10К/мин

Для более детального изучения процессов, происходящих при термоллизе $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$, были записаны *in situ* рентгенограммы при различных температурах в интервале 20–530 °С. Для этого порошок соли помещали в высокотемпературную камеру Anton Paar, установленную на дифрактометр BRUKER D8 (CuK α -излучение, Ni-фильтр). Объем камеры откачивали до давления 10^{-2} мм рт. ст., в дальнейшем в течение всего эксперимента поддерживался динамический вакуум. Нагрев до заданной температуры проводили со скоростью 1 К/с, затем образец выдерживали при этой температуре 3–5 мин и проводили запись с шагом $0,05^\circ$ и временем накопления 1 с в области углов $2\theta=5^\circ-70^\circ$.

На рис. 37 приведены дифрактограммы $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$ и продуктов его разложения. Было отмечено, что при увеличении температуры термолиза интенсивность дифракционных пиков исходного комплекса уменьшается. При температурах свыше 300 °С на дифрактограмме отмечено появление пиков, соответствующих $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ и металлической ГЦК-фазы. Продуктами разложения в вакуумной камере является

смесь твердого раствора на основе ГЦК решетки платины и неразложившегося $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$. При данных температурах кристаллизация ГПУ фазы не обнаруживается, так как, по видимому, рутений-содержащее соединение находится в рентгеноаморфном состоянии. Выдерживание образца при 600°C в атмосфере водорода в течение нескольких часов приводит к образованию однофазного металлического твердого раствора $\text{Ru}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$ (часть 2, гл. 3.2).

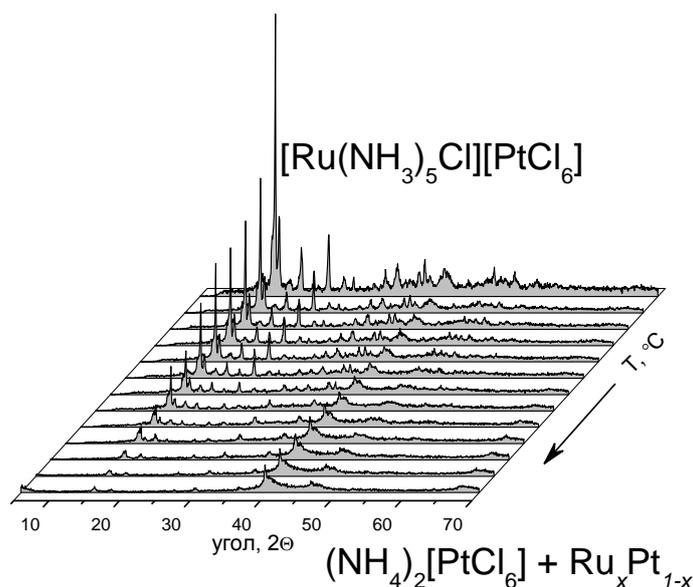


Рис. 37. *In-situ* дифрактограммы $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$ (высокотемпературная камера, дифрактометр BRUKER D8) (ИК СО РАН)

Из сопоставления экспериментальных и литературных данных была предложена следующая схема термоллиза (схема 2). Экзоэффект на начальной стадии, может быть связан с образованием полимерного промежуточного соединения. При удалении из внутренней сферы рутения 2 молекул аммиака создается дефицит лигандов, который не может быть скомпенсирован за счет внешнесферных хлорид ионов, как это происходит в случае

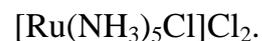
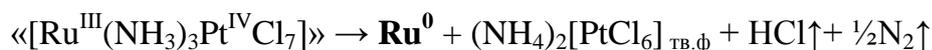


Схема 2: Схема термического разложения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$ (1:1)

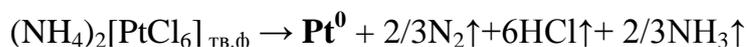
1^{ступень} ($260 - 290^\circ\text{C}$), $\Delta m \sim 6\%$



2^{ступень} ($290 - 330^\circ\text{C}$), $\Delta m \sim 8\%$



3^{ступень} ($330 - 400^\circ\text{C}$), $\Delta m \sim 40\%$



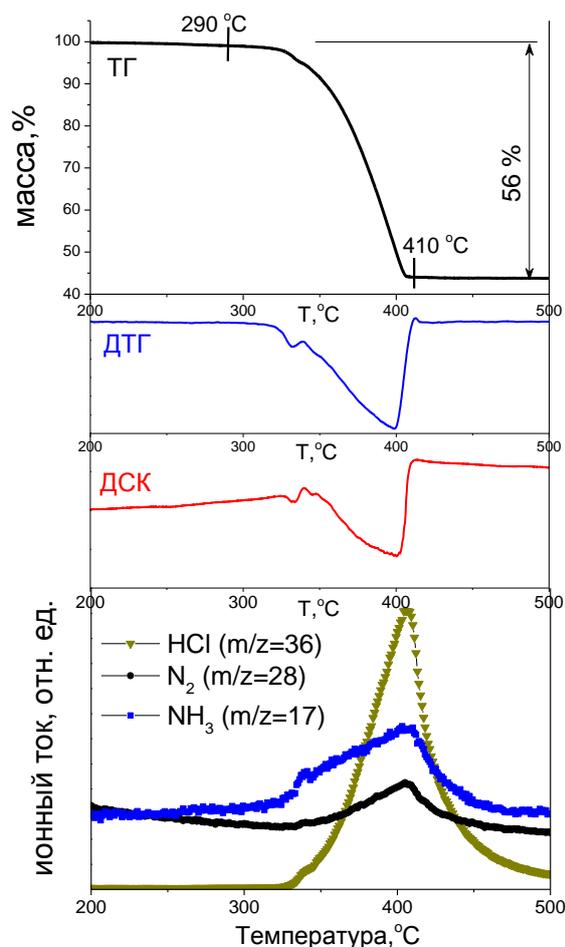


Рис. 38. Кривые ТГ, ДТГ, ДСК и МС-АВГ для $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, He, 10К/мин

внутренней сфере которого наблюдается недостаток лигандов, менее устойчив. Восстановление гексахлороплатината (IV) аммония окончательно происходит на последней стадии термолиза. Остаток 47,6 % соответствует сумме металлов.

Результаты проведенного нами дополнительного эксперимента синхронного термического анализа для $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ (рис. 38) хорошо соотносится с последней стадией термолиза ДКС $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$.

На второй ступени выделяется HCl и N₂. Вторая и третья ступени перекрываются друг с другом, поэтому мы не можем четко их разграничить на кривой ТГ. Следует отметить, что на третьей ступени происходит основная потеря массы ДКС, которая сопровождается выделением основных количеств HCl, N₂ и NH₃. Потеря массы на последней ступени соответствует разложению $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$. Данные РФА подтверждают, что промежуточным соединением является $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$. Это свидетельствует о распаде катионной части ДКС в первую очередь: рутений постепенно восстанавливается аммиаком. Восстановление рутения до металлического состояния протекает при более низких температурах, по сравнению с чистым $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, вследствие того, что образующийся интермедиат, во

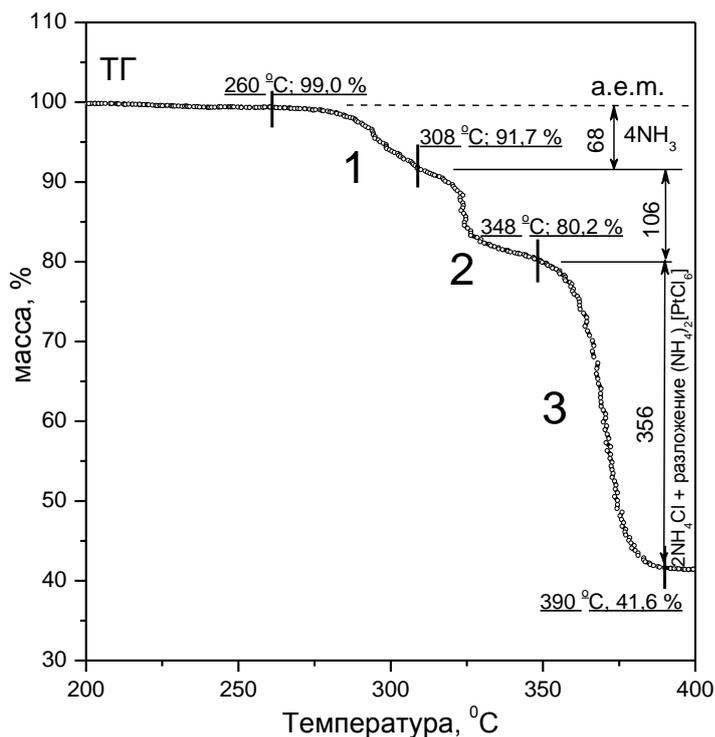


Рис. 39. Кривая ТГ, для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$,
He, 10К/мин, дериватограф Q-1000

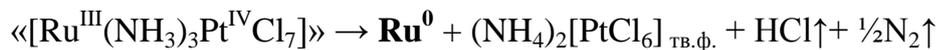
диапазонах схемы 1 и 2, то можно получить схему 3, которая хорошо соответствует экспериментальной кривой ТГ (рис.39).

Схема 3: Схема термического разложения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$ (2:1)

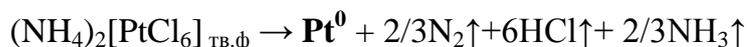
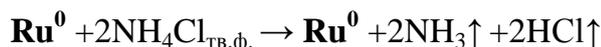
1^{ступень} (260 – 308 °C), $\Delta m = \sim 7\%$



2^{ступень} (308 – 348 °C), $\Delta m = \sim 11\%$



3^{ступень} (348 – 390 °C), $\Delta m = \sim 38\%$



Ход кривых ТГ для ДКС 1:1 и 2:1 близки по характеру (рис. 39). Как и для ДКС состава 1:1, соединение $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$ разлагается в интервале температур 260–398 °C в три плохо разделенные стадии. В случае ДКС 2:1, у нас есть внешнесферные хлорид ионы, которые могут переходить во внутреннюю сферу комплекса. На кривой ТГ данного соединения ступени выделены более четко.

Если данное соединение рассматривать как смесь двух индивидуальных комплексов $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$, и сложить в одинаковых температурных

Особенностью разложения этих соединений является образование устойчивого промежуточного соединения платины, в связи с этим температуры разложения катионных и анионных частей довольно сильно разнесены по температуре.

Конечными продуктами термического разложения солей $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$ являются одно- и двухфазные металлические порошки [108]. Полученные результаты можно объяснить на основании данных равновесной фазовой диаграммы металлической системы Ru—Pt (рис. 40). Полученный металлический продукт термолита соли состава 2:1 по составу попадает в двухфазную область и, следовательно, должен представлять собой двухфазный образец. Во всех проведенных нами экспериментах вне зависимости от условий термического разложения продукты термолита $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$ были двухфазны (РФА).

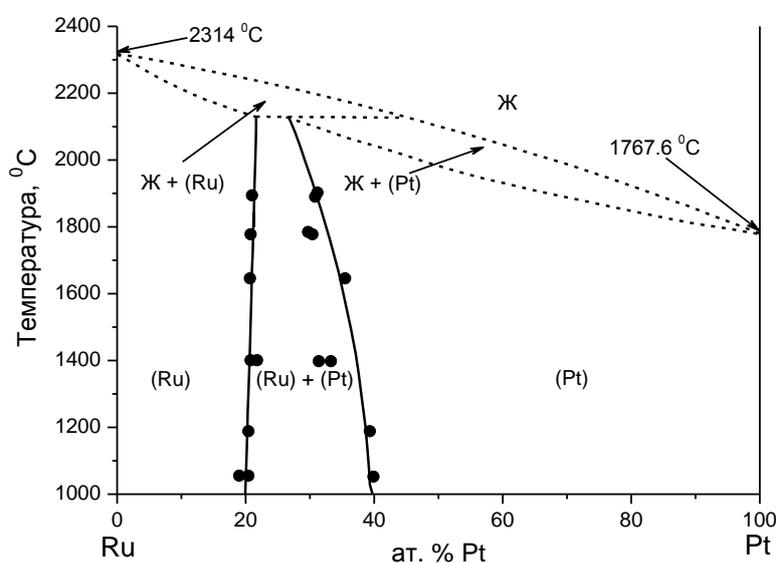


Рис. 40. Диаграмма состояния системы Ru—Pt [34]

Продукты термолита соли 1:1 по составу попадают в область устойчивости ГЦК-фазы на основе решетки платины. Однако, биметаллические продукты, полученные в атмосфере водорода, были двухфазны (табл. 11, эксперимент 1). Исходя из диаграммы состояния, полученные продукты

термолита являются метастабильными. Для подтверждения данного вывода был проведен отжиг полученной смеси в атмосфере водорода в течение 8 часов, что привело к образованию однофазного твердого раствора состава $\text{Ru}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$ на основе ГЦК ячейки платины (табл. 11, эксперимент 2), дифрактограмма которого приведена на рис. 41. Если условия разложения изменить и вносить образец в уже нагретую до температуры 750 °C печь, т.е. применить метод «термоудара», то после выдерживания в течение 30 мин, образовывался однофазный продукт с такими же ПЭЯ как и у образца, полученного в эксперименте 2 (табл. 11, эксперимент 3).

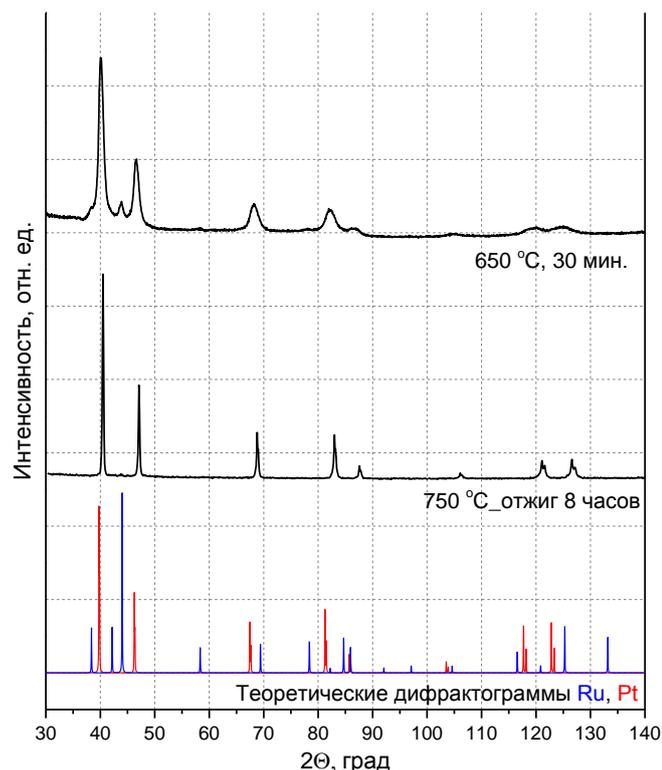


Рис. 41. Результаты РФА продуктов разложения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$, H_2 . Теоретические дифрактограммы Pt (красная) и Ru (синяя) приведены для сравнения

Продуктами термоллиза в инертной атмосфере является смесь двух ГЦК и ГПУ твердых растворов (табл. 11 эксперимент 4).

Т а б л и ц а 11

Данные РФА для продуктов термоллиза $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$	Условия термоллиза	РФА
Эксперимент 1	H_2 , 650 °C, 10К/min, отжиг 30 min	ГЦК($Fm\bar{3}m$) + ГПУ($P6_3/mmc$) ПЭЯ не определялись
Эксперимент 2	H_2 , 750 °C, 8 часов	$\text{Ru}_{0,50}\text{Pt}_{0,50}$: $a = 3,857(3) \text{ \AA}$, $Z = 4$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $V = 57,38(6) \text{ \AA}^3$, $V/Z = 14,35 \text{ \AA}^3$
Эксперимент 3 Метод термоудара	H_2 , 750 °C	$\text{Ru}_{0,50}\text{Pt}_{0,50}$: $a = 3,857(3) \text{ \AA}$, $Z = 4$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $V = 57,38(9) \text{ \AA}^3$, $V/Z = 14,35 \text{ \AA}^3$
Эксперимент 4	He , 500 °C	$\text{Ru}_{0,02}\text{Pt}_{0,98}$: $a = 3,921(2) \text{ \AA}$, $Z = 4$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $V = 60,29(6) \text{ \AA}^3$, $V/Z = 15,07 \text{ \AA}^3$
		$\text{Ru}_{0,91}\text{Pt}_{0,09}$: $a = 2,712(2)$, $c = 4,305(3) \text{ \AA}$, $Z = 2$, пр. гр. $P6_3/mmc$, $V = 27,42(7) \text{ \AA}^3$, $V/Z = 13,71 \text{ \AA}^3$

Кристаллографические характеристики твердых растворов $\text{Ru}_x\text{Pt}_{1-x}$ хорошо соотносятся с диаграммой Ретгерса, построенной для этой системы (рис. 42).

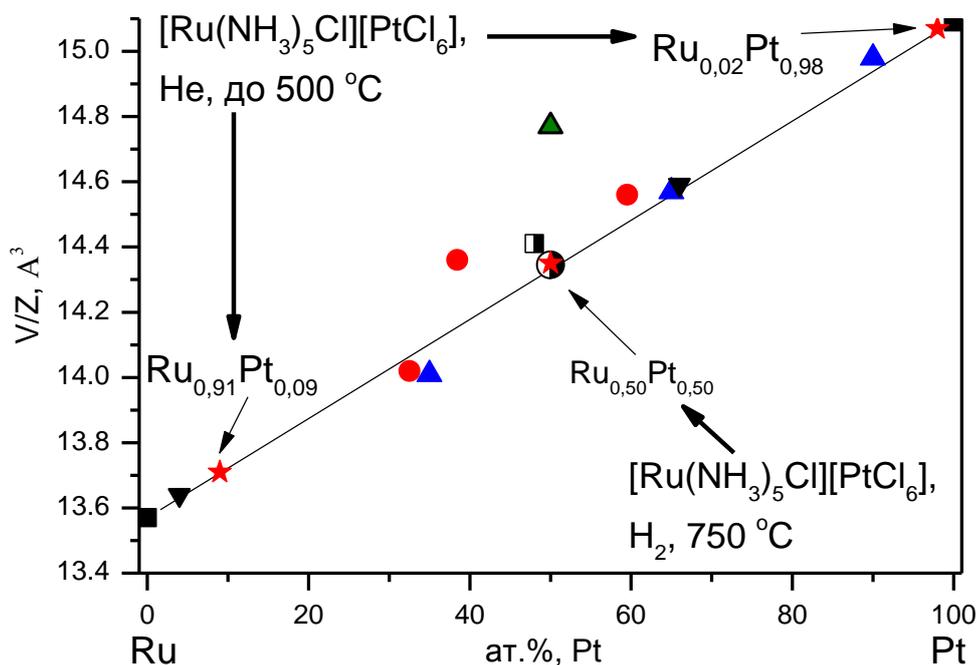


Рис. 42. Диаграмма Ретгерса системы Ru—Pt

(красными звездочками показаны экспериментальные точки, полученные в данной работе)

Продукты термолитза ДКС состава 2:1 в атмосферах водорода и гелия всегда были двухфазными. ПЭЯ полученных образцов не определялись.

Таким образом, при термолитзе данных ДКС состава 1:1 в восстановительной и инертной атмосфере не всегда удавалось получать равновесные продукты, что связано с восстановлением катионных и анионных частей ДКС при разных температурах. Такому разделению дополнительно способствует образование устойчивого промежуточного соединения платины. Для получения термодинамически стабильных образцов требовался дополнительный длительный отжиг при более высокой температуре или проведение термолитза в режиме «термоудара». Для ДКС состава 2:1, независимо от атмосферы термолитза, всегда получали двухфазные продукты с ГЦК и ГПУ решетками. Состав металлических образцов, полученных термолитзом ДКС как состава 1:1, так и состава 2:1, хорошо согласуются с данными фазовой диаграммы.

2.3. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$

Комплексные соли состава 1:1 и 2:1 разлагаются в интервале температур 230–390 (290–380) °С соответственно (рис. 43). В обоих случаях на кривой ДТГ можно отме-

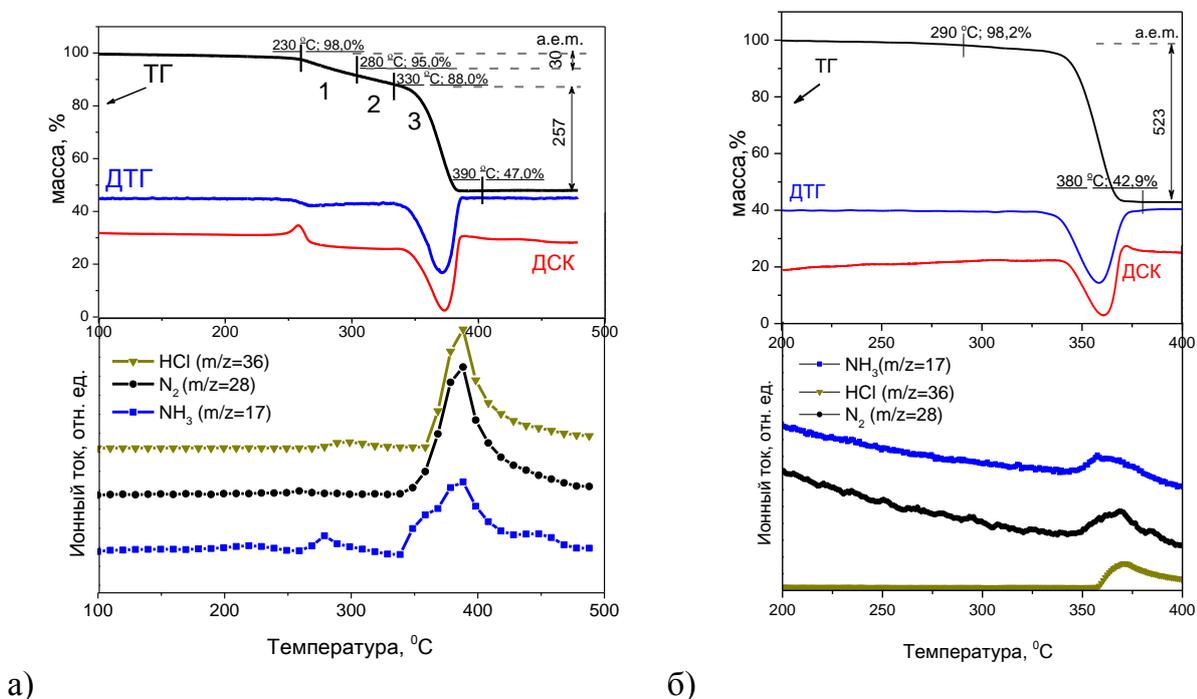


Рис. 43. Кривые ТГ, ДТГ, ДСК, МС-АВГ для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ (а) и ТГ и ДТА для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$ (б), He, 10К/мин.

тить, что основная потеря массы происходит в одну ступень в температурном интервале 330–400 °С (340–370 °С). При этом общая потеря массы соответствует разложению до чистых металлов.

Особенностью разложения соли состава 1:1 является наличие на 1 ступени разложения экзоэффекта (кривая ДСК), при этом соединение теряет около 3–5% по массе (рис. 43). Для выяснения природы экзоэффекта и изучения термического разложения данной ДКС были проведены дополнительные исследования промежуточных продуктов разложения методами ИК-спектроскопии, EXAFS, МС-АВГ, РФА [132].

Из анализа литературных данных [84; 133] и термического анализа было сделано предположение об обмене лигандами между центральными атомами Ru и Ir и/или полимеризации образца. Данные EXAFS подтверждают гипотезу обмена лигандами. Было установлено, что в образце $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$, нагретом до 300 °С, эффективное координационное число атома Ir составляет ~3,6(4) для атомов азота и 2,4(4) для ато-

мов хлора (табл. 12), т.е. происходит миграция молекул аммиака к иридию. Вероятно, происходит и обратная миграция к рутению хлорид ионов, однако EXAFS эксперимент на Ru K-крае не проводили. Структура нагретого образца также не установлена: проведенный РФА показал, что образец является полностью рентгеноаморфным и, вероятнее всего, представляет собой полимерное соединение с чередующимися аминными и хлоридными мостиками. Лигандное окружение Ir в исходной ДКС, по данным EXAFS, совпадает с данными РСА и соответствует 6 атомам Cl (табл. 12). Т а б л и ц а 12

Данные EXAFS для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ и его промежуточного продукта термоллиза при 300 °С

Образец	край	связь	R, Å	$\sigma^2, \text{Å}^2$	N	R-фактор
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$	Ir L ₃	Ir-Cl	2,338(5)	0,0025(3)	6	0,01
промежуточный продукт 300 °С	Ir L ₃	Ir-N	2,079(6)	0,003(1)	3,6(4)	-
	Ir L ₃	Ir-Cl	2,366(7)	0,0012(5)	2,4(4)	-

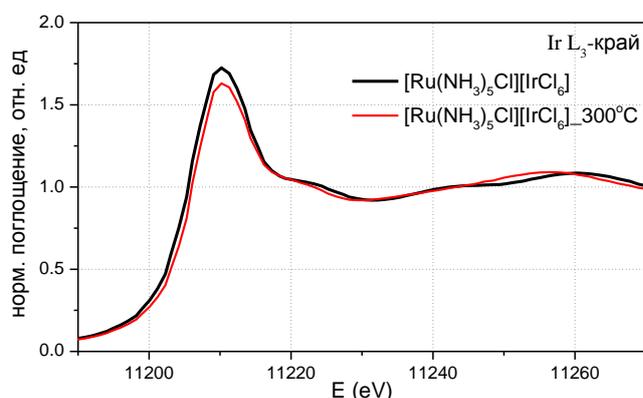


Рис. 44. XANES для Ir L₃-края $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ и продукта его термического разложения в He при 300 °С

Одновременно с перегруппировкой происходит восстановление Ir(IV) до Ir(III) аммиаком. На это указывает: во-первых, визуальное изменение окраски соединения с коричневой на темно-зеленую, характерную для соединений Ir (III). Во-вторых, XANES спектры Ir L₃-краев (рис. 44) показывают, что в образце, нагретом до 300 °С, уменьшается площадь белой линии, которая пропорциональна плотности незанятых состояний, что соответствует уменьшению степени окисления иридия. В-третьих, в области температур 280–300 °С в ИК-спектре соединения регистрируется появление новой интенсивной полосы при 1404 см⁻¹ (рис.45), отнесенной к деформационным колебаниям катиона аммония. Из масс-спектров выделяющихся газов было отмечено незначительное выделение молекулярного азота, почти одновременно с экзоэффектом (рис. 43). Таким образом, появление катионов NH₄⁺ подтверждает прошедший в системе окислительно-восстановительный процесс [84; 133].

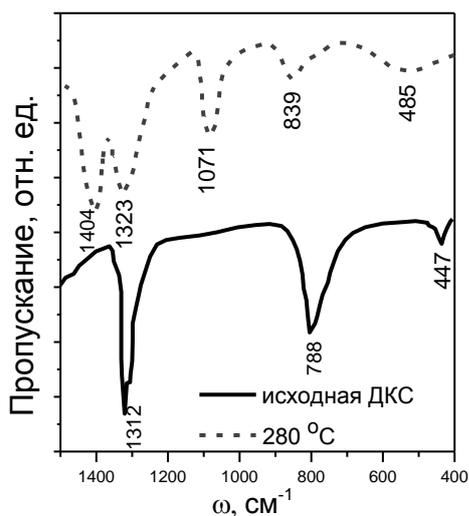


Рис. 45. ИК-спектры $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ и продукта его термического разложения при $280\text{ }^\circ\text{C}$ в средней области спектра, Не

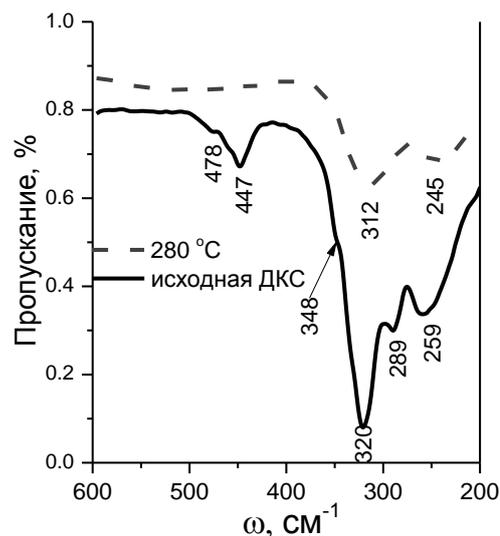


Рис. 46. ИК-спектры $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ и продукта его термического разложения при $280\text{ }^\circ\text{C}$ в дальней области спектра, Не

В длинноволновой области ИК-спектра $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ (рис. 46) с увеличением температуры до $280\text{ }^\circ\text{C}$ полоса $\nu(\text{RuN})$ при 447 см^{-1} становится шире и ее интенсивность уменьшается. Интенсивность полос при 320 см^{-1} и 289 см^{-1} , отнесенных к валентным колебаниям связи $\text{Ir}-\text{Cl}$ и $\text{Ru}-\text{Cl}$ соответственно, уменьшается с увеличением температуры, и при $280\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается одна широкая полоса с максимумом 312 см^{-1} , вклад в которую могут вносить обе вышеописанные полосы. Эти данные также подтверждают гипотезу об обмене лигандами между центральными атомами Ru и Ir и полимеризацию образца.

На основании вышеизложенного было сделано заключение, что природа экзоэффекта связана с обменом лигандами между рутением и иридием, осложненным процессом восстановления иридия (IV) до иридия (III). Возникающий в результате окисления части аммиака и образования катионов аммония дефицит лигандов должен приводить к полимеризации комплексных частиц, поэтому установить строение данного промежуточного продукта методом РФА не удалось. Тем не менее, предложенная брутто-формула промежуточного продукта и схема реакции термического разложения (схема 4) позволяют достаточно хорошо согласовать между собой имеющиеся экспериментальные и литературные данные для подобных соединений [84; 133].

Далее, после экзоэффекта, следует монотонная потеря массы, никак не проявляющаяся на ДТГ ($280\text{--}330\text{ }^\circ\text{C}$). Данная ступень была отнесена к физическому процессу

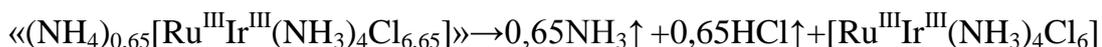
возгонки хлорида аммония, образующегося в системе, как было описано выше (часть 3, глава 2.1). Максимальная скорость потери массы ДКС приходится на 370 °С (рис. 43), при этом происходит выделение основных количеств HCl, NH₃, N₂ и восстановление центральных атомов металлов до нулевого зарядового состояния.

Схема 4: Схема термического разложения [Ru(NH₃)₅Cl][IrCl₆] (1:1)

1^{ступень} (230 – 290 °С), Δm = ~3%



2^{ступень} (280 – 330 °С), Δm = 6%



3^{ступень} (330 – 390 °С), Δm = 48%



ДКС состава 2:1 и 1:1 (рис. 43) разлагаются в близком температурном интервале. Зафиксировать наличие экзоэффекта для [Ru(NH₃)₅Cl]₂[IrCl₆]Cl₂ не удалось. Кривая ТГ не содержит никаких дополнительных ступеней, суть происходящих процессов близка к схеме термолиза [Ru(NH₃)₅Cl][IrCl₆].

Из данных, полученных комплексом физико-химических методов, следует, что разложение катионных и анионных частей и восстановление центральных атомов ДКС с [IrCl₆]²⁻, в отличие от ДКС рассмотренных выше и содержащих [PtCl₆]²⁻, происходит постепенно и в близком температурном интервале.

2.4. [Ru(NH₃)₅Cl]_x[Ir(NH₃)₅Cl]_{1-x}[IrCl₆]

Изучая термолиз синтезированного ряда твердых растворов ДКС, было отмечено постепенное уменьшение величины экзоэффекта на начальной стадии термолиза с увеличением содержания катиона [Ir(NH₃)₅Cl]²⁺ (рис. 47). В дальнейшем, были проведены эксперименты по количественному определению величины экзоэффекта, выполненные в идентичных условиях для всех образцов. Средние значения величины экзоэффекта первой ступени разложения приведены в табл. 13 (для более компактной записи состава твердых растворов будем записывать следующим образом: [Ru_xIr_{1-x}(NH₃)₅Cl][IrCl₆]).

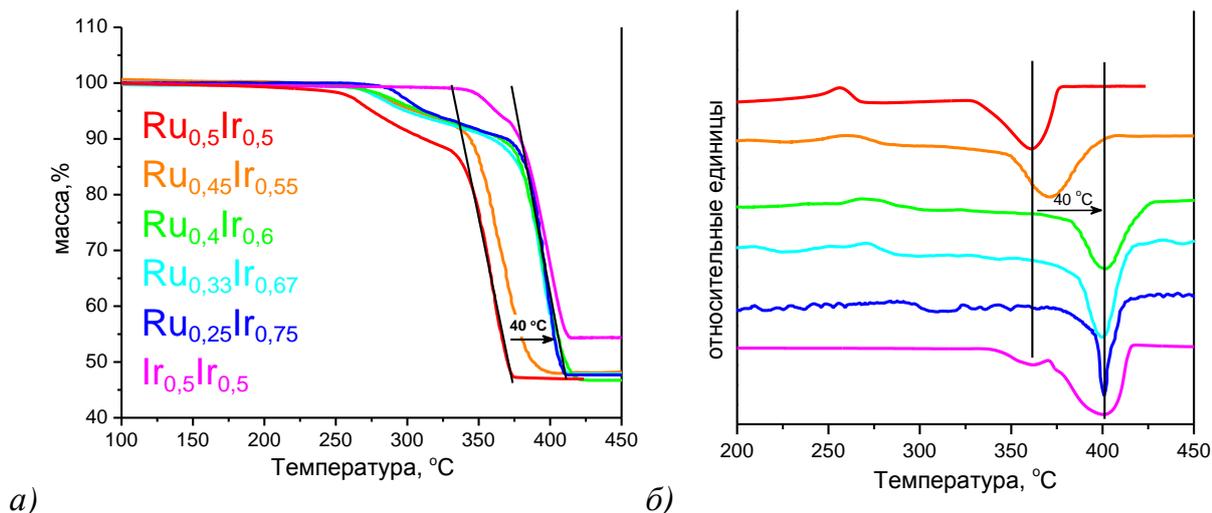


Рис. 47. Кривые ТГ (а) и ДТА (б) твердых растворов $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}[\text{IrCl}_6]$ ($x=0,50; 0,66; 0,80; 0,90$), He, 10К/мин.

Термолиз твердых растворов солей ДКС аналогичен предыдущей предложенной схеме (схема 4). Отмечено, что с увеличением замещения катиона хлоропентааммина рутения на иридий происходит уменьшение величины экзоэффекта и увеличение температуры окончания разложения ДКС. Это свидетельствует об определяющем влиянии именно катионной части на процесс термолиза.

Т а б л и ц а 13

Тепловой эффект первой ступени разложения твердых растворов состава



Состав ДКС	$Q_{\text{ср}}$, Дж/г	$Q_{\text{ср}}$, кДж/моль
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$	36	23
$[\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$	12	8
$[\text{Ru}_{0,66}\text{Ir}_{0,34}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$	5	3
$[\text{Ru}_{0,5}\text{Ir}_{0,5}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$	1	0,5

2.5. Продукты термолита иридий-содержащих ДКС. Система Ru—Ir.

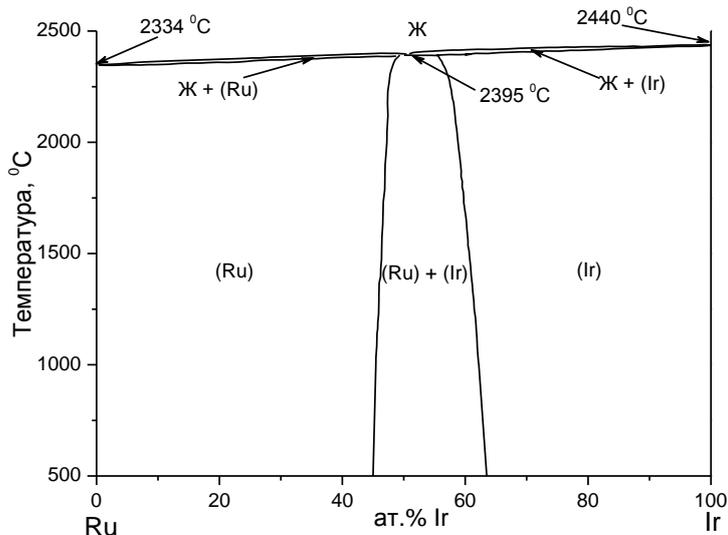


Рис. 48. Фазовая диаграмма системы Ru—Ir [32]

ли двухфазны. Продукты термолита соли 2:1 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$ по составу попадают в область устойчивости ГПУ-решетки рутения.

Продукты термолита твердых растворов $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}[\text{IrCl}_6]$ в зависимости от x попадают в различные области фазовой диаграммы (при $x = 0 - 0,2$ в двухфазную область, при $x = 0,2 - 1$ в область устойчивости ГЦК-фазы). Значения ПЭЯ для металлических твердых растворов, полученных при термолите синтезированных ДКС и условия их получения приведены в табл. 14 [118].

Согласно диаграмме состояния Ru—Ir (рис. 48), продукт термолита ДКС состава 1:1 по составу попадает в двухфазную область. Во всех проведенных нами экспериментах, вне зависимости от условий термического разложения, продукты термолита данной соли, согласно РФА, были

**Рентгенографические характеристики металлических продуктов термолиза в
сравнении с реперными образцами**

Комплекс-предшественник (условия термолиза, количество фаз) и реперные образцы чистых металлов	Ожидаемый брутто состав твердого раствора Ru_xIr_{1-x}	Состав твердого раствора по данным РФА	Простр. группа	a, c, Å	V/Z, Å ³
Минерал, самородок [26]-6-663	-	Ru	<i>P6₃/mmc</i>	2,7058 4,2819	13,57
$[Ru(NH_3)_5Cl]_2[IrCl_6]Cl_2$ (H ₂ , 550°C, He, 500°C)	0,67:0,33	Ru _{0,67} Ir _{0,33}	<i>P6₃/mmc</i>	2,716(2) 4,312(3)	13,77
$[Ru(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$ (H ₂ , 550°C; He, 500°C)	0,50:0,50	Ru _{0,31} Ir _{0,69}	<i>Fm3m</i>	3,826(3)	14,00
		Ru _{0,65} Ir _{0,35}	<i>P6₃/mmc</i>	2,717(2) 4,320(3)	13,81
$[Ru_{0,9}Ir_{0,1}(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$ (H ₂ , 700°C)	0,45:0,55	Ru _{0,39} Ir _{0,61}	<i>Fm3m</i>	3,821(3)	13,95
		Ru _{0,61} Ir _{0,39}	<i>P6₃/mmc</i>	2,716(2) 4,330(3)	13,83
$[Ru_{0,9}Ir_{0,1}(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$ (He, 500°C)	0,45:0,55	Ru _{0,40} Ir _{0,60}	<i>Fm3m</i>	3,820(3)	13,94
		Ru _{0,68} Ir _{0,32}	<i>P6₃/mmc</i>	2,714(2) 4,325(3)	13,79
$[Ru_{0,8}Ir_{0,2}(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$ (H ₂ , 700°C)	0,40:0,60	Ru _{0,38} Ir _{0,62}	<i>Fm3m</i>	3,822(3)	13,96
		Ru _{0,63} Ir _{0,37}	<i>P6₃/mmc</i>	2,717(2) 4,325(3)	13,82
$[Ru_{0,8}Ir_{0,2}(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$ (He, 500°C)	0,40:0,60	Ru _{0,40} Ir _{0,60}	<i>Fm3m</i>	3,820(3)	13,94
$[Ru_{0,66}Ir_{0,34}(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$ (He, 500°C)	0,33:0,67	Ru _{0,33} Ir _{0,67}	<i>Fm3m</i>	3,823(3)	13,97
$[Ru_{0,66}Ir_{0,34}(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$ (H ₂ , 700°C)	0,33:0,67	Ru _{0,33} Ir _{0,67}	<i>Fm3m</i>	3,825(3)	13,99
		-	<i>P6₃/mmc</i>	— *	— *
$[Ru_{0,5}Ir_{0,5}(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$ (H ₂ , 450°C, He, 500°C)	0,25:0,75	Ru _{0,25} Ir _{0,75}	<i>Fm3m</i>	3,827(3)	14,01
Минерал, самородок [26] -87-715		Ir	<i>Fm3m</i>	3,8394	14,15

* количество ГПУ-фазы на основе ячейки Ru слишком мало для определения ее ПЭЯ

В некоторых случаях, в восстановительной атмосфере, для соотношения металлов, по составу попадающих в однофазную область ($\text{Ru}_{0,33}\text{Ir}_{0,67}$, $\text{Ru}_{0,40}\text{Ir}_{0,60}$), продукты термолиты были двухфазны.

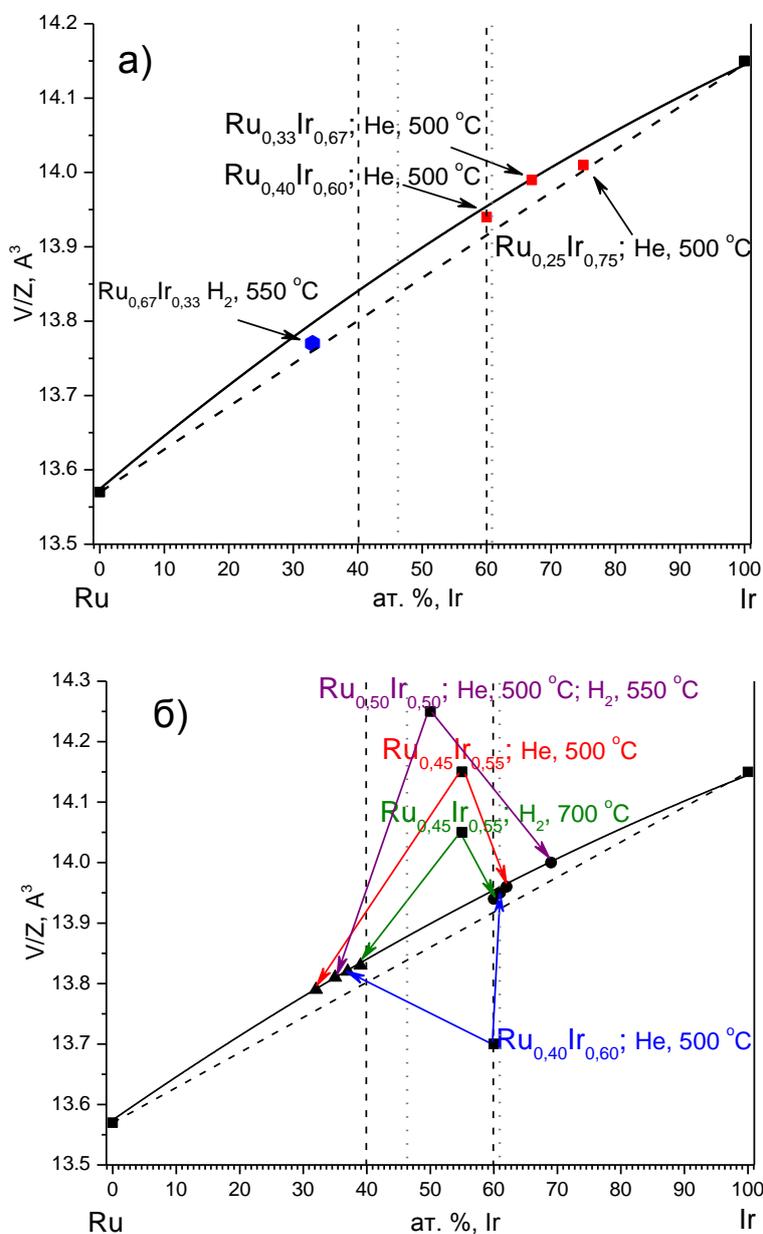


Рис. 49. Диаграмма Ретгера системы Ru—Ir с полученными данными: однофазные (а), двухфазные (б).

Точечным пунктиром отмечены границы двухфазной области в соответствии с литературными данными [32], штриховым пунктиром — [30]

Параметры ПЭЯ, полученные в работе [33], хорошо соответствуют правилу Ретгера о линейной зависимости атомного объема (объема, приходящегося на атом, V/Z)

от состава, для этих данных отмечается небольшое положительное отклонение (рис. 49). Точки, относящиеся к биметаллическим фазам, полученным в рамках данной работы, коррелируют с линейной зависимостью состава биметаллического продукта от объема ячейки (рис. 49 а). Имея такую калибровочную кривую, можно сделать оценку составов фаз, содержащихся в двухфазных продуктах термолиза (рис. 49 б).

Морфология полученных биметаллических порошков различна рис. 50. Во всех случаях можно предполагать образование агломератов, т.к. оценки размеров областей когерентного рассеяния дают значения 15-25 нм. Наиболее крупные агломераты (~10-30 мкм) у продукта термолиза $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$ (рис. 50а).

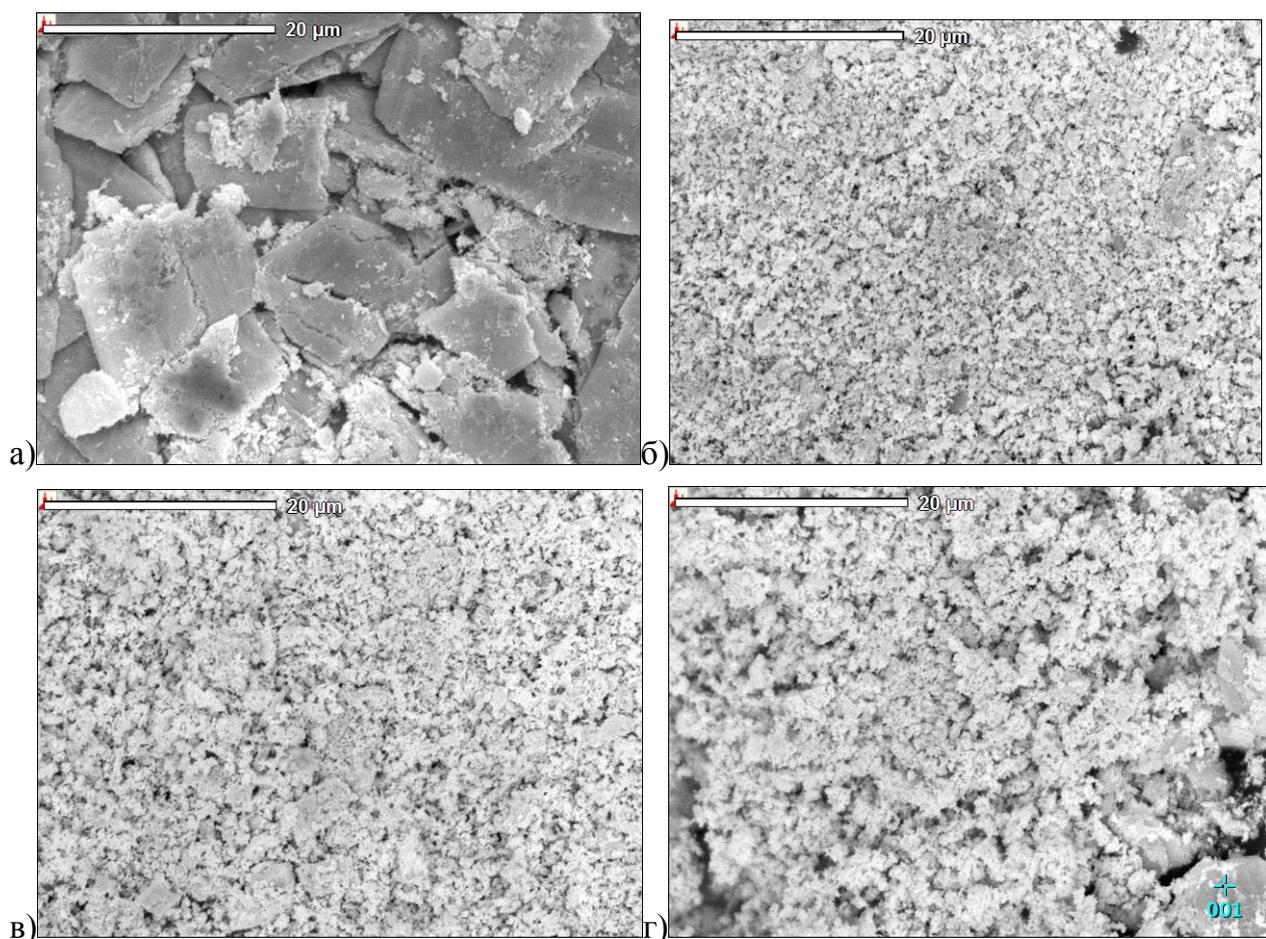
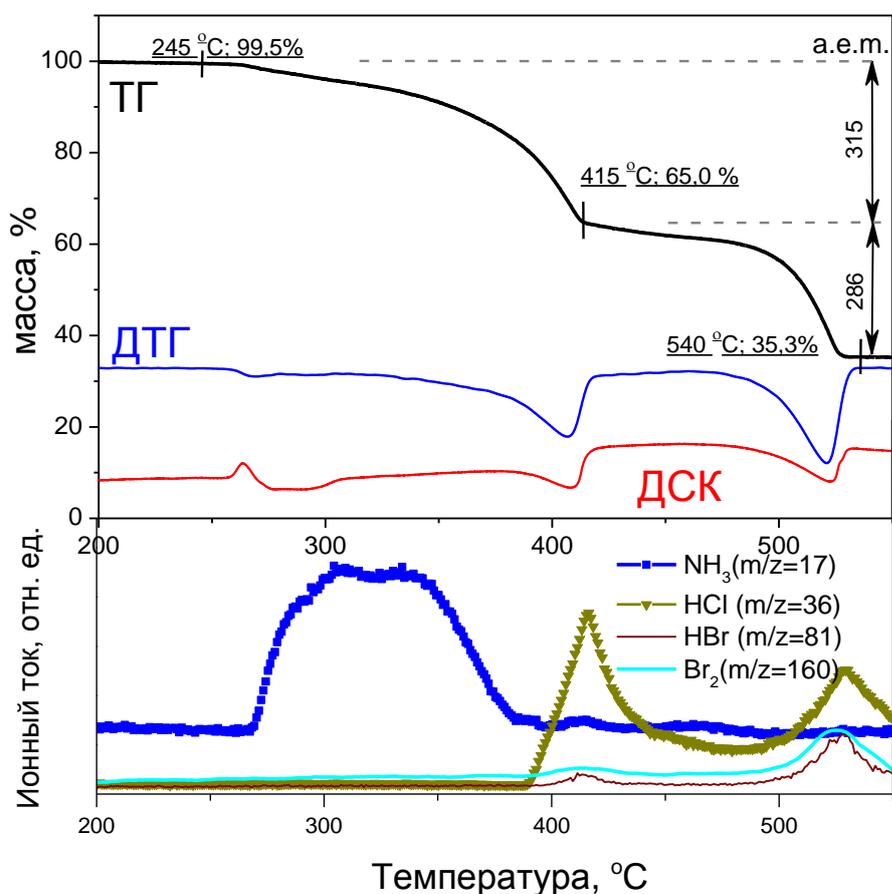


Рис. 50. Фотографии с электронного микроскопа (SEM) продуктов термолиза $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$ (а), $[\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ (б), $[\text{Ru}_{0,5}\text{Ir}_{0,5}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ (в), $[\text{Ru}_{0,66}\text{Ir}_{0,34}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ (г)

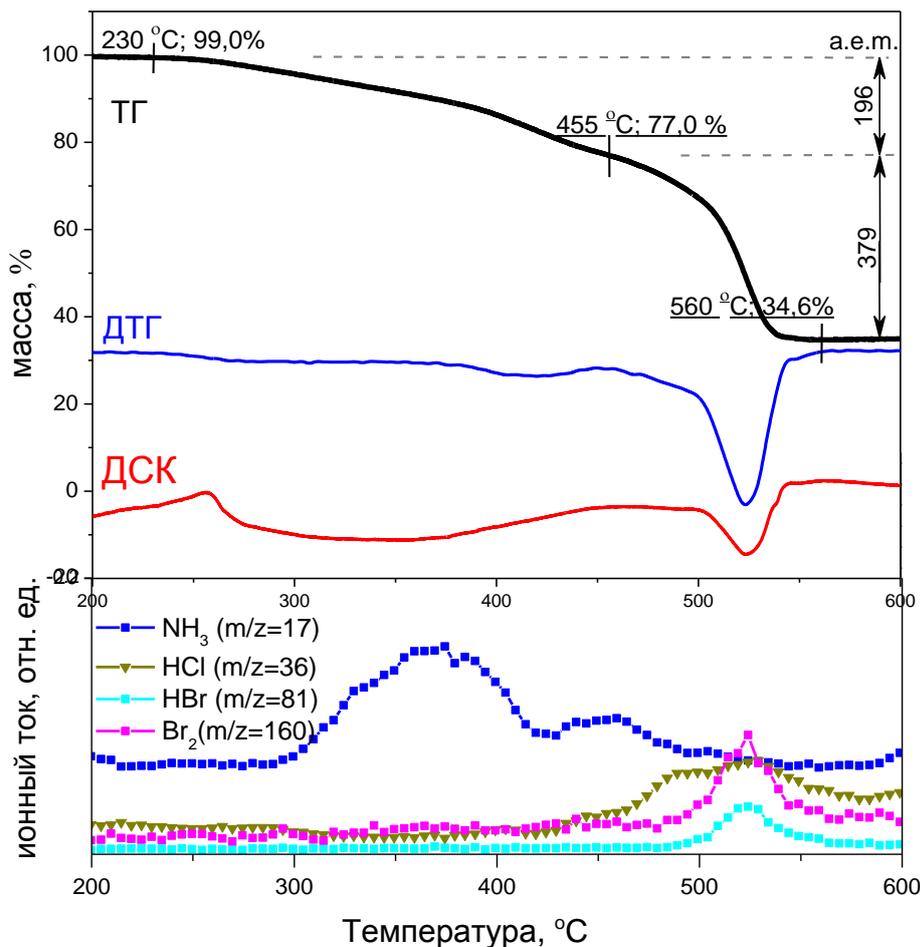
Таким образом, в данной системе в инертной атмосфере образуются однофазные и двухфазные продукты термолиза в соответствии с приведенной фазовой диаграммой [30]. В отличие от инертной атмосферы, при термолизе в H_2 для составов, лежащих около границы двухфазной области со стороны иридия, были получены двухфазные продукты, хотя по данным фазовой диаграммы они должны были быть однофазны.

2.5. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$ и продукты их термоллиза

По сравнению с хлоридными аналогами, температуры начала разложения ДКС с гексабромид-анионами практически не изменились – 260 °С, а температуры окончания разложения увеличились с 400 °С до 540-560 °С [134]. Ступени термоллиза разделены более четко (рис. 51 *а, б*). Первая ступень в области 230-245 °С протекает практически без потери массы и сопровождается небольшим экзоэффектом. Две последующие ступени, на которых происходит основная потеря массы, сопровождаются эндотермическими эффектами.



a)



б)

Рис. 51. Кривые ТГ, ДТГ, ДСК, МС-ЕГА для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$ (а) и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$ (б) в He, 10К/мин

Процессы термолитза $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$ схожи между собой и подобны термолитзу хлоридных аналогов этих соединений. Отличие состоит в том, что основным восстановителем, в данном случае, являются бромид-ионы, а не аммиак. Вследствие этого, на первой ступени термолитза на кривых газовойделения отмечено выделение большего количества аммиака ($m/z=17$) (рис. 51) и выделение Br_2 ($m/z=160$). Для платины выделение газообразных продуктов восстановления происходит синхронно при $530\text{ }^\circ\text{C}$ для N_2 и для Br_2 (на рис. 51а, кривая газовойделения азота не приведена). Для иридиевой ДКС максимумы выделения азота и брома разнесены между собой по температуре: $485\text{ }^\circ\text{C}$ для N_2 и $525\text{ }^\circ\text{C}$ для Br_2 (на рис. 51б, кривая газовойделения азота не приведена). Окончательное восстановление металло-комплексобразователей происходит на второй ступени в близком интервале температур ($470\text{--}540\text{ }^\circ\text{C}$ для ДКС с платиной и $470\text{--}560\text{ }^\circ\text{C}$ для ДКС с иридием).

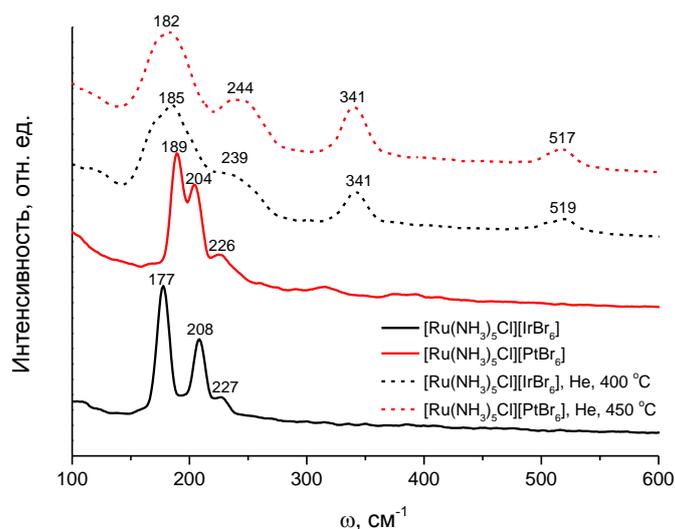


Рис. 52. КР спектры исходных ДКС и промежуточных продуктов $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$, He, 10К/мин

данных КР - спектроскопии было отмечено, что спектры промежуточных соединений двух ДКС с иридием и платиной в анионе идентичны между собой (рис. 52). Однако отнесение этих линий провести не удалось.

Исходя из идентичности КР спектров, данных РФА о появлении в промежуточных продуктах первыми фаз с ГЦК решеткой и литературных данных [124] для подобных соединений было сделано предположение, что на промежуточной стадии образуется бромид рутения. Однако, прямых доказательств образования фаз индивидуальных бромидов рутения, иридия или платины не найдено, несмотря на проделанную большую спектроскопическую работу анализа промежуточных продуктов и сравнение их с литературными данными.

Т а б л и ц а 15

Фазовый состав промежуточных образцов, РФА

ДКС	He, 150 °C, 5 часов	He, до 450 °C, 1 час	He, 750 °C
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$	Исх. ДКС, дифрактограмма не изменилась	Аморф. фаза + ГЦК + NH_4Br	ГПУ + ГЦК
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$	Исх. ДКС, дифрактограмма не изменилась	Аморф. фаза + ГЦК ($a=3,9054\text{\AA}$)	ГПУ + ГЦК

По данным РФА (табл.15) в атмосфере гелия, для промежуточных образцов, полученных нагреванием до заданной температуры в атмосфере гелия и последующим охлаждением, первой появляется ГЦК фаза иридия или платины (до 450 °C), остальные промежуточные продукты – рентгеноаморфны (обсуждение конечных продуктов термализации приведено ниже). Из

Подводя итог всех проведенных экспериментов и литературных данных [85; 124], вероятно протекание следующих процессов: на начальной стадии термоллиза происходит постепенное выделение аммиака из внутренней координационной сферы рутения и миграция на его место бромид ионов. Далее, с увеличением температуры происходит постепенное восстановление анионов до металлического состояния. Выделение металлического рутения (фаза ГПУ) происходит позже, в связи с образованием промежуточного соединения - бромида рутения. В результате разложение катионных $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и анионных $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ и $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ частей, как и в случае ДКС с анионом $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, разнесены по температуре, что обуславливает получение в атмосфере гелия многофазных биметаллических продуктов разложения. Для ДКС с $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ эти продукты являются метастабильными (табл. 16 эксперимент 1). Кристаллографические характеристики промежуточных и конечных продуктов термоллиза $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$ в атмосфере водорода приведены в (табл. 16 эксперимент 2 и 3).

Т а б л и ц а 16

Рентгенографические характеристики и условия получения металлических продуктов термоллиза в атмосфере водорода для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$

	Условия термоллиза	РФА
Эксперимент 1	He, 550 °C 10 K/min	Pt: $a = 3,921 \text{ \AA}$, $Z = 4$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $V = 60,28 \text{ \AA}^3$, $V/Z = 15,07 \text{ \AA}^3$
		$\text{Ru}_{0,65}\text{Pt}_{0,35}$: $a = 3,835 \text{ \AA}$, $Z = 4$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $V = 56,40 \text{ \AA}^3$, $V/Z = 14,10 \text{ \AA}^3$
		Ru: $a = 2,705 \text{ \AA}$, $Z = 2$, пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$, $V = 27,14 \text{ \AA}^3$, $V/Z = 13,57 \text{ \AA}^3$
Эксперимент 2	H_2 , до 450 °C, 10 K/min, отжиг 30 min	Pt: $a = 3,919(5) \text{ \AA}$, $Z = 4$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $V = 60,21 \text{ \AA}^3$, $V/Z = 15,05 \text{ \AA}^3$
Эксперимент 3	H_2 , до 700 °C, 10 K/min, отжиг 30 min	$\text{Ru}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$: $a = 3,857(3) \text{ \AA}$, $Z = 4$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $V = 57,39 \text{ \AA}^3$, $V/Z = 14,35 \text{ \AA}^3$

На рис. 53 приведены дифрактограммы промежуточных и конечных продуктов в атмосфере водорода для платиновой ДКС. Из сравнения результатов РФА для образцов, полученных в атмосфере водорода и гелия, было отмечено, что восстановление

соли в атмосфере водорода заканчиваются при более низкой температуре (линии более четкие (узкие), меньше аморфной составляющей).

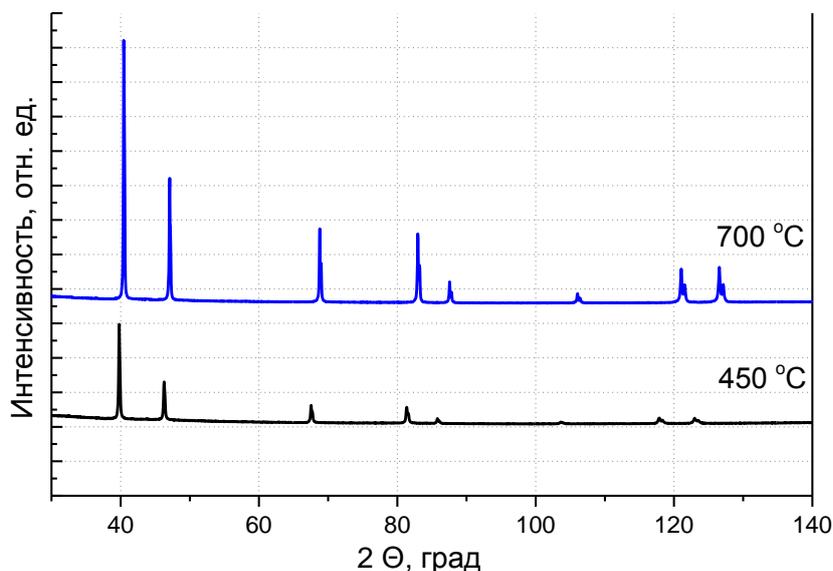


Рис. 53. Дифрактограммы продуктов разложения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$, H_2

ячейки, т.е. об образовании твердого раствора.

На рис. 54 показано как с увеличением температуры изменяется состав продуктов разложения в атмосфере водорода, рассчитанный по изменению V/Z (правило Ретгерса).

Как и ожидалось, из данных фазовой диаграммы продукты разложения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$, были двухфазны. Кристаллографические характеристики всех продуктов полученных в инертной и восстановительной атмосферах приведены в табл. 17.

При 450 °C (рис 53) четко идентифицируются линии ГЦК фазы, ПЭЯ которой соответствуют практически чистой платине, с увеличением температуры до 700 °C, отмечается заметное укрупнение частиц и сдвиг в сторону больших углов, что особенно заметно из сравнения в области 110-130° 2θ. Это свидетельствует об уменьшении параметров элементарной

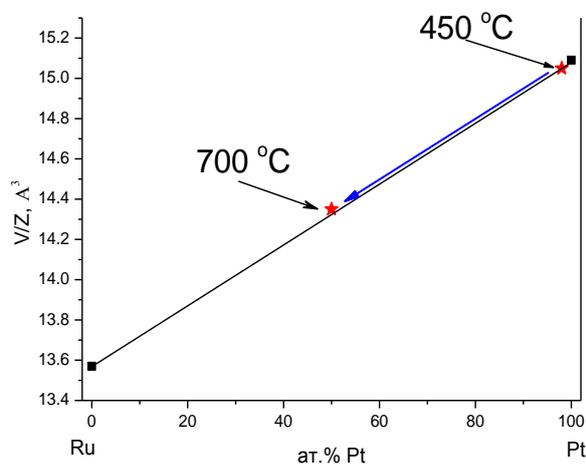


Рис. 54. Диаграмма Ретгерса системы Ru—Pt биметаллических продуктов разложения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$, H_2

Рентгенографические характеристики и условия получения металлических продуктов термоллиза в атмосфере водорода и гелия для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$	Условия термоллиза	РФА
Эксперимент 1	He, 550 °C 10 K/min	$\text{Ru}_{0,15}\text{Ir}_{0,85}$ $a = 3,833 \text{ \AA}$, $Z = 4$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $V = 56,32 \text{ \AA}^3$, $V/Z = 14,08 \text{ \AA}^3$
Эксперимент 2.1	He, 400 °C, 10 K/min	ГЦК (Ir)
Эксперимент 2.2	He, 400 °C, 10 K/min, отжиг 5 часов	$\text{Ru}_{0,41}\text{Ir}_{0,59}$: $a = 3,818(2) \text{ \AA}$, $Z = 4$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $V = 55,65 \text{ \AA}^3$, $V/Z = 13,91 \text{ \AA}^3$
Эксперимент 3.1	H_2 , до 450 °C, 10 K/min, отжиг 30 min	Рентгеноаморфный продукт
Эксперимент 3.2	H_2 , до 700 °C, 10 K/min, отжиг 30 min	$\text{Ru}_{0,33}\text{Ir}_{0,67}$: $a = 3,8254(7) \text{ \AA}$, $Z = 4$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $V = 55,98 \text{ \AA}^3$, $V/Z = 13,99 \text{ \AA}^3$
		$\text{Ru}_{0,57}\text{Ir}_{0,43}$: $a = 2,71830(8) \text{ \AA}$, $Z = 2$, пр. гр. $P6_3/mmc$, $V = 27,72 \text{ \AA}^3$, $V/Z = 13,86 \text{ \AA}^3$

В атмосфере He до отжига (табл. 17 эксперимент 2.1, рис. 55 (а)) промежуточный продукт содержит ГЦК фазу, почти чистого Ir и уже можно идентифицировать начало образования гексагональной фазы Ru (еще нельзя выделить для нее отдельный пик, но интенсивность в области $43,9 \theta$ выше фона). После отжига (табл. 17 эксперимент 2.2) появляется гексагональная фаза Ru, количество которой можно оценить, как незначительное, расчет ее ПЭЯ не проводили. Количество ГЦК фазы (Ir) почти не меняется. Расчет ПЭЯ продуктов термоллиза проводили по положениям индивидуальных пиков.

В атмосфере H_2 , при 450 °C, по данным РФА были обнаружены рентгеноаморфные продукты ((табл. 17 эксперимент 3.1, рис. 55 (б)). Продукт термоллиза при 700 °C содержит 2 твердых раствора ГПУ и ГЦК. Параметры элементарной ячейки ГПУ фазы

сильно смещены в сторону меньших углов, т.е. представляют собой твердый раствор с большими параметрами элементарной ячейки. Составы фаз для всех экспериментов, были оценены по правилу Ретгерса и приведены на рис. 56.

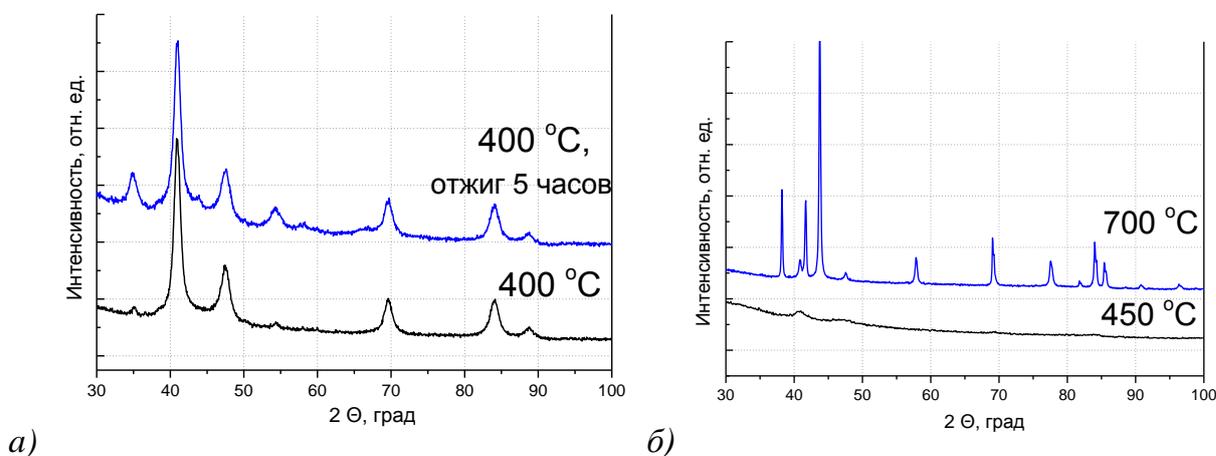


Рис. 55. Дифрактограммы продуктов разложения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$: в атмосфере He (а) и H_2 (б) при различных температурах

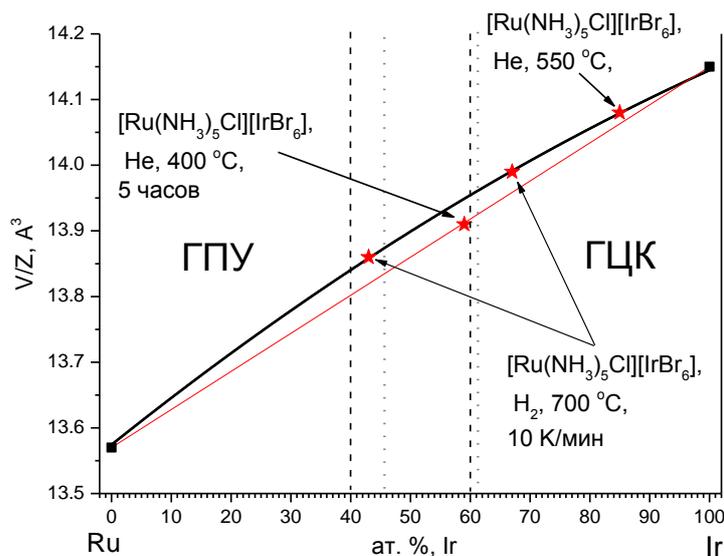


Рис. 56. Диаграмма Ретгерса системы Ru—Ir.

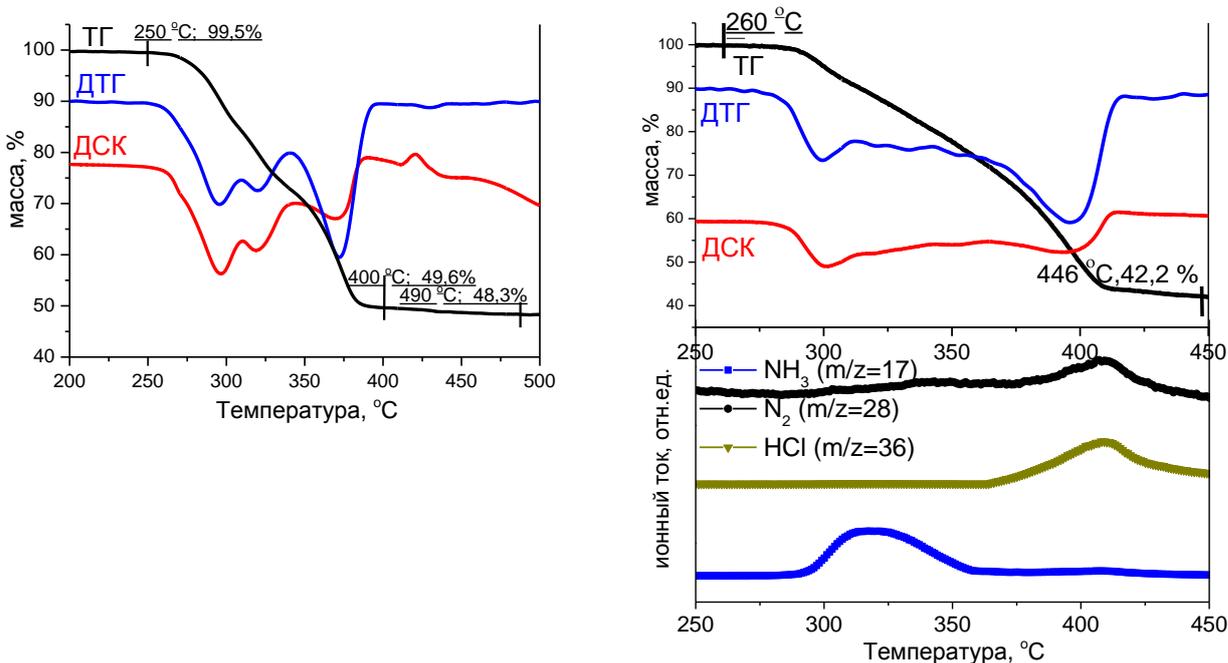
Точечным пунктиром отмечены границы двухфазной области в соответствии с [32], штриховым пунктиром — согласно диаграмме приведенной в [30]

Таким образом, восстановление катионных и анионных частей ДКС с анионами $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ и $[\text{IrBr}_6]^{2-}$, как и в случае с $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, происходит при различных температурах, чем и обусловлено получение в атмосфере водорода и гелия многофазных продуктов

разложения. Для ДКС с $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ эти продукты являются метастабильными. Для получения термодинамически стабильных продуктов термолита, соответствующих данным фазовой диаграммы, требуется дополнительный отжиг. Для ДКС с $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ при температурах $400\text{ }^\circ\text{C}$ в гелии уже хорошо идентифицируется ГЦК фаза иридия, в то время как в водороде при $450\text{ }^\circ\text{C}$ продукты еще являются рентгеноаморфными.

2.6. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$. Система Ru—Re

Соединения разлагаются в интервале температур $250\text{--}490$ ($260\text{--}445$) $^\circ\text{C}$, для солей состава 1:1 и 2:1 соответственно (рис. 57).



a)

б)

Рис. 57. Кривые ТГ, ДТГ, ДСК $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$ (а) и ТГ, ДТГ, ДСК, МС-АВГ для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$ (б), He, 10К/мин

В обоих случаях термолит проходит в 3-4 ступени, которые очень плохо разделены и плавно переходят одна в другую на кривой ТГ. Для ДКС состава 1:1 можно отметить, что в интервале температур $400\text{--}490\text{ }^\circ\text{C}$ соединение теряет всего 1,38 % по массе, при этом на кривой ДСК отмечено выделение энергии. Для ДКС состава 2:1 также была отмечена незначительная потеря массы в интервале $415\text{--}445\text{ }^\circ\text{C}$ без экзоэффекта. В целом процессы разложения этих двух солей близки по характеру.

Как было отмечено выше, для ДКС состава 2:1 отмечена большая термическая стабильность. Если не учитывать незначительную потерю массы вещества на последней стадии термолита, то температуры начала и конца разложения смещены на $10\text{--}20\text{ }^\circ\text{C}$.

Мы, это связываем с наличием у ДКС состава 2:1 внешнесферных хлорид ионов. Анализ промежуточных продуктов для ДКС с анионом $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ не проводили.

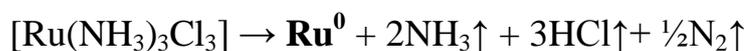
Для ДКС состава 2:1 был проведен синхронный термический анализ газовой фазы. На первой ступени в интервале 300 – 350 °С мы видим выделение аммиака и небольших количеств азота. В интервале 360 – 420 °С отмечено выделение газообразного HCl и основных количеств азота. Полученные данные хорошо согласуются с предложенной нами схемой термолитического разложения для соединений состава 2:1 с анионом $[\text{PtCl}_6]^{2-}$:

Схема 5: Схема термического разложения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$ (2:1)

1^{ступень} (260 – 320 °С)



2-3^{ступень} (320 – 446 °С)



Отличие схем термолитического разложения 3 и 5 и состоит в том, несмотря на практически одинаковую термическую устойчивость $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{ReCl}_6]$, мы не наблюдаем явно выделенной ступени на последней стадии термолитического разложения соли $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$. Промежуточные продукты в данной системе не изучались, но мы считаем, что образование в системе $(\text{NH}_4)_2[\text{ReCl}_6]$ не происходит.

По данным РФА, конечными продуктами разложения ДКС, как в атмосфере He, так и в атмосфере H_2 являются твердые растворы, построенные на основе гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки: для ДКС состава 1:1 – $\text{Ru}_{0,5}\text{Re}_{0,5}$, а для ДКС состава 2:1 – смесь двух твердых растворов с ГПУ-ячейкой. В обоих случаях продукты являются нанокристаллическими порошками. Оценка размеров частиц, рассчитанного по размерам ОКР, составляет порядка 10 нм. После отжига двухфазного образца (650 °С, H_2 , отжиг 5 часов), по данным РФА, был получен однофазный образец, состав которого, оцененный по диаграмме Ретгерса, составил $\text{Ru}_{0,67}\text{Re}_{0,33}$. Отжиг образцов $\text{Ru}_{0,5}\text{Re}_{0,5}$ (He, температура 800 °С, 10 часов) не приводит к изменению фазового состава, но дифракционные пики становятся более узкими, то есть происходит значительное укрупнение частиц. Неизменность фазового состава и полное их соответствие с данными фазовой диаграммы, свидетельствуют о термодинамической стабильности полученных образцов. На рис. 58 показаны дифрактограммы $\text{Ru}_{0,5}\text{Re}_{0,5}$ до и после отжига.

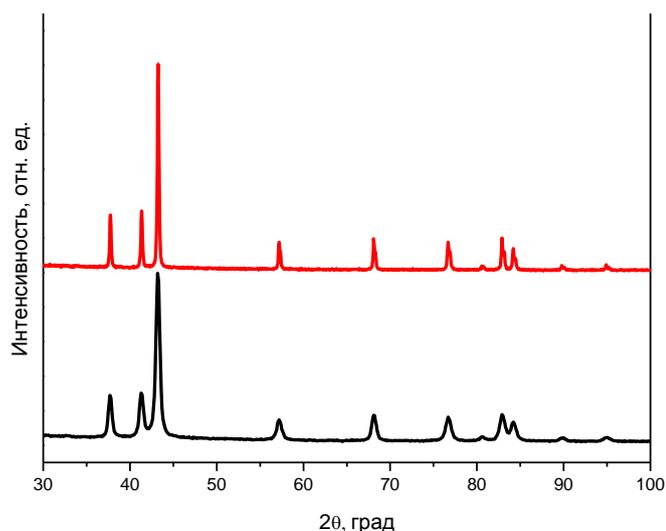


Рис. 58. Дифрактограммы продуктов термоллиза $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$ до отжига (*снизу*) и после (*сверху*)

Интересно, что даже после отжига частицы металлического порошка сохраняют форму исходных монокристаллов (*явление псевдоморфизма*) (рис. 59).

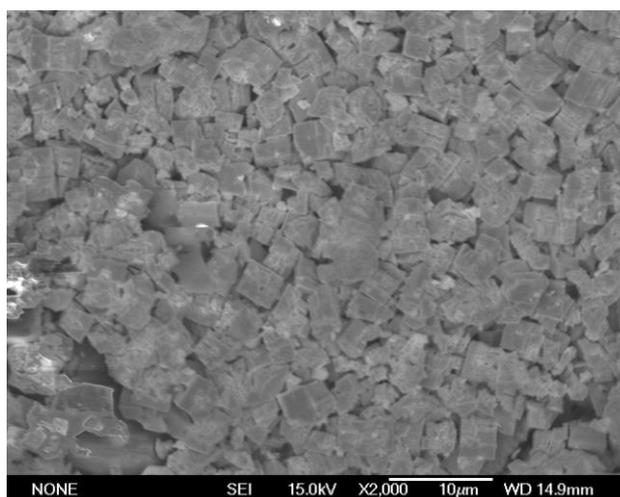


Рис. 59. Фотографии с электронного микроскопа (SEM) агломератов металлических частиц $\text{Ru}_{0,50}\text{Re}_{0,50}$ (порошок получен при термоллизе $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$ в атмосфере водорода, $500\text{ }^\circ\text{C}$)

Кристаллографические характеристики всех исследованных образцов даны в табл. 18 [123; 135]. Экспериментальные данные параметров V/Z металлических продуктов хорошо ложатся на прямую, соединяющую объемы элементарных ячеек (рис. 60), и соотносятся с некоторыми литературными данными [25; 26].

Параметры ячейки и условия получения твердых растворов Ru_xRe_{1-x}

Состав	Условия получения	a, c; Å	V/Z, Å ³
$Ru_{0,67}Re_{0,33}$	$[Ru(NH_3)_5Cl]_2[ReCl_6]Cl_2$ 650 °C, H ₂ , отжиг 5 часов	2,724(2) 4,329(4)	13,91
$Ru_{0,67}Re_{0,33}$	$[Ru(NH_3)_5Cl]_2[ReCl_6]Cl_2$ 500 °C, He	2 тв. раствора на основе ГПУ ячеек Ru и Re	
$Ru_{0,50}Re_{0,50}$	$[Ru(NH_3)_5Cl][ReCl_6]$ 500 °C, He	2,738(2) 4,355(4)	14,14
$Ru_{0,50}Re_{0,50}$	$[Ru(NH_3)_5Cl][ReCl_6]$ 500 °C, H ₂	2,735(2) 4,354(4)	14,10

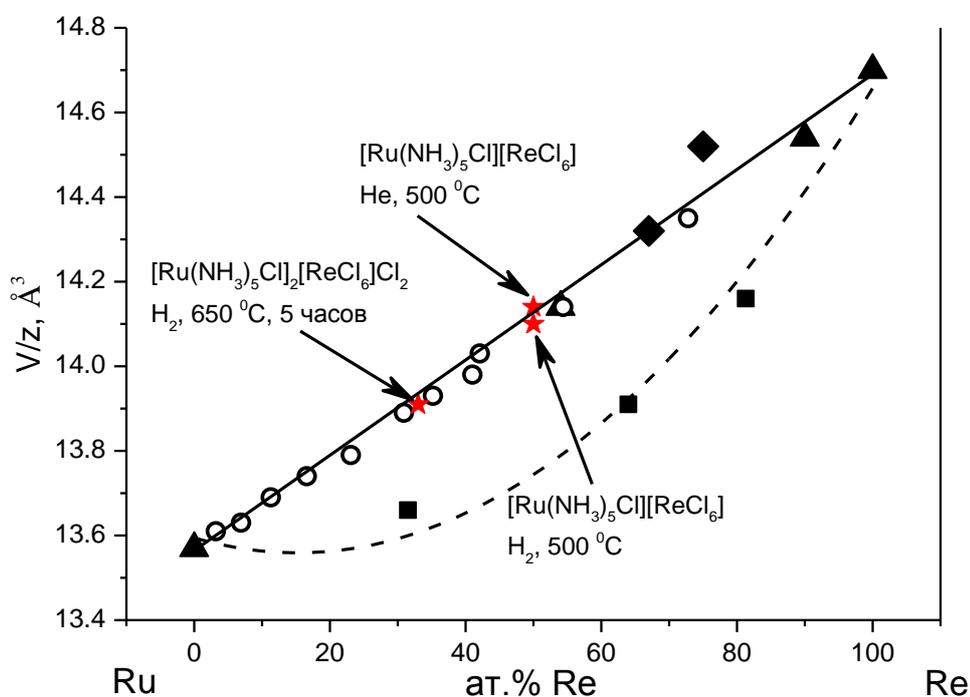


Рис. 60. Диаграмма Ретгерса системы Ru—Re.

*(красными звездочками показаны экспериментальные точки,
полученные в данной работе)*

По данным РФА, вне зависимости от атмосферы термолиза, для ДКС состава 1:1 продукты термолиза были однофазны. Несмотря, на то, что Ru и Re образуют непрерывный ряд твердых растворов, для ДКС состава 2:1 как в инертной, так и в восстановительной атмосфере, продукты термолиза были двухфазны и состояли из двух ГПУ твердых растворов, которые при дополнительном отжиге образовали одну термодинамически стабильную ГПУ фазу. Состав всех равновесных твердых растворов (в данной

системе), оцененных по правилу Ретгерса, соответствует соотношению металлов в исходных ДКС.

2.7. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$. Система Ru—Os

Соединения разлагаются в интервале температур 260-500 (280-445) °С, для солей состава 1:1 и 2:1 соответственно (рис. 61). В обоих случаях на кривой ДТГ, можно увидеть, что термолит протекает в две ступени. В случае ДКС 1:1 на кривой ДСК, в области температур 255-265 °С, отмечено наличие небольшого экзоэффекта, ступени разделены более четко. В случае ДКС 2:1, наличие экзоэффекта мы не наблюдали и две ступени плавно переходят одна в другую. Для ДКС состава 1:1 можно отметить, что в интервале температур 390-498 °С соединение теряет всего 1,24 % по массе, при этом на кривой ДСК не отмечено выделение энергии, как в случае аналога с рениевым-гексахлоранионом. Для ДКС состава 2:1 также была отмечена незначительная потеря массы 2,7 % в интервале 380–445 °С без экзоэффекта. В целом процессы разложения близки по характеру.

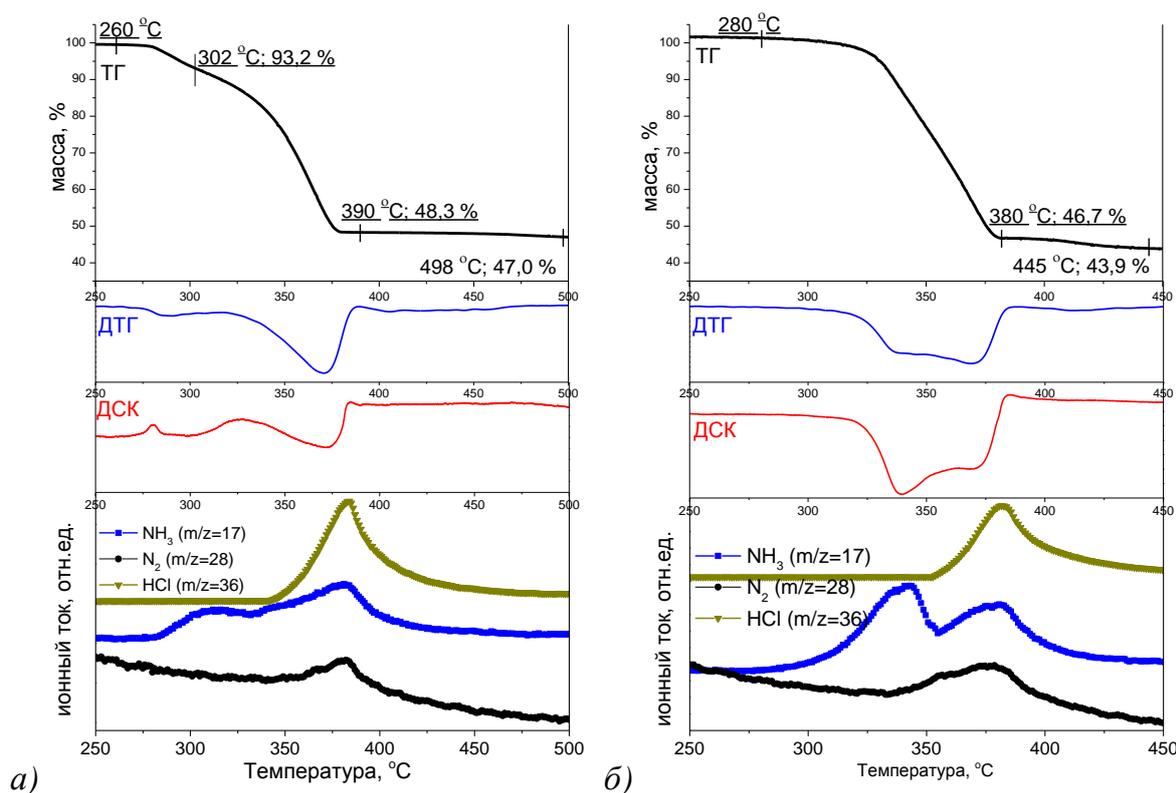


Рис. 61. Кривые ТГ, ДТГ, ДСК, МС-АВГ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$ (а) и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$ (б), He, 10К/мин

В отличие от выше описанных случаев, термическая устойчивость ДКС 2:1 не превышает устойчивость ДКС состава 1:1. Если не учитывать незначительную потерю массы вещества на последней стадии, то температуры начала разложения смещены только на 20 °С, а окончания разложения на 10 °С. Промежуточные продукты разложения не выделялись.

Для всех соединений был проведен синхронный термический анализ газовой фазы. Процесс разложения ДКС состава 1:1 ничем принципиально не отличается от термолиза других подобных соединений (схемы 2 и 4). Как видно, из кривой ДТГ, на первой ступени вещество теряет около 7 % массы. Потеря массы сопровождается выделением аммиака. На второй ступени происходит окончательное разложение и восстановление центральных атомов металлов до металлического состояния. При этом отмечено выделение HCl, остатков аммиака и основных количеств азота. Процесс термолиза ДКС $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$ аналогичен приведенным схемам 3 и 5.

По данным РФА [119; 127; 135] конечными продуктами разложения ДКС в атмосфере водорода и гелия являются однофазные твердые растворы составов: $\text{Ru}_{0,50}\text{Os}_{0,50}$ и $\text{Ru}_{0,67}\text{Os}_{0,33}$ (табл. 19). Для исключения образования метастабильных фаз, нагрев всех биметаллических продуктов проводили до температуры 650 °С. Время отжига в атмосфере водорода составляло 5 часов, в гелии – 1 час.

Т а б л и ц а 19

Параметры ячейки и условия получения твердых растворов $\text{Ru}_x\text{Os}_{1-x}$

Состав	Условия получения	a, c; Å	V/Z, Å ³
$\text{Ru}_{0,67}\text{Os}_{0,33}$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$ 650 °С, H ₂ , отжиг 5 часов.	2,714(2) 4,297(3)	13,71
$\text{Ru}_{0,67}\text{Os}_{0,33}$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$ 650 °С, He, отжиг 1 час.	2,716(2) 4,298(3)	13,73
$\text{Ru}_{0,50}\text{Os}_{0,50}$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$ 650 °С, H ₂ , отжиг 5 часов	2,716(3) 4,302(3)	13,74
$\text{Ru}_{0,50}\text{Os}_{0,50}$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$ 650 °С, He, отжиг 1 час	2,718(2) 4,304(3)	13,77

На рис. 62 приведены данные полученные нами в сравнении с данными полученными двумя другими коллективами авторов.

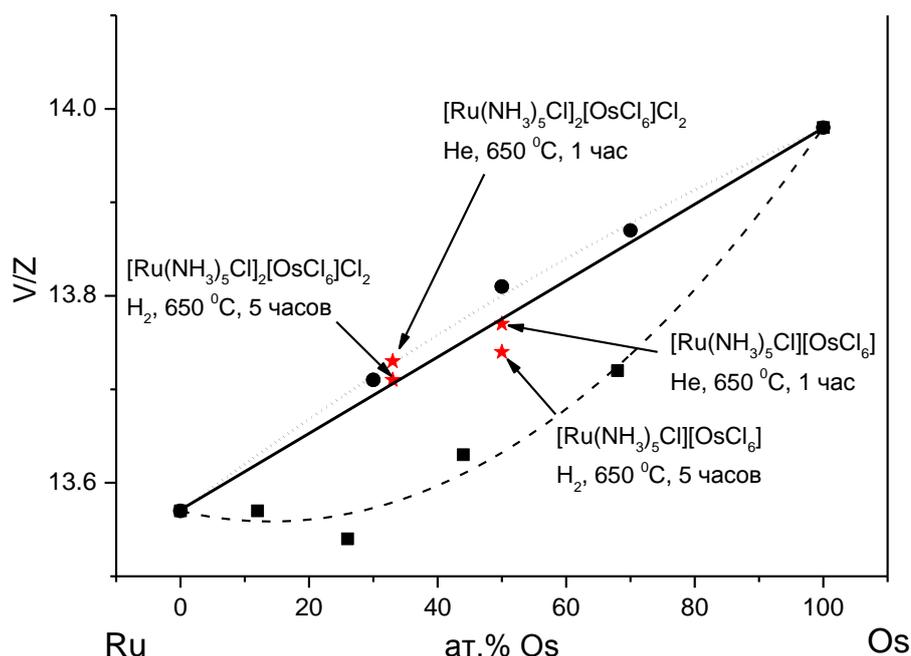


Рис. 62. Диаграмма Ретгерса системы Ru—Os [29]
(красными звездочками показаны экспериментальные точки,
полученные в данной работе)

Следует отметить, что ПЭЯ исследованных нами продуктов термолитза коррелируют с ПЭЯ реальных сплавов: например, ПЭЯ для биметаллического твердого раствора $\text{Ru}_{0,5}\text{Os}_{0,5}$, полученного нами при 650 °С в атмосфере He ($a=2,718(2)$, $c=4,304(3)$ Å), а ПЭЯ для фазы $\text{Ru}_{0,5}\text{Os}_{0,5}$, полученной в работе [31] сплавлением при 2000 °С ($a=2,719$, $c=4,302$ Å). Вместе с данными проведенного нами анализа на сумму металлов это подтверждает составы полученных нами фаз: $\text{Ru}_{0,50}\text{Os}_{0,50}$ и $\text{Ru}_{0,67}\text{Os}_{0,33}$.

Для системы Ru-Os ПЭЯ образцов, полученных в атмосфере водорода и гелия, очень близки. Основываясь на опыте с системой Ru-Re, для всех экспериментов был проведен длительный отжиг при температурах на 150-200 °С выше, температуры окончания термолитза ДКС, в результате в качестве продуктов, всегда получали твердые растворы металлов, заданного состава (стехиометрия ДКС).

Глава 3. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ СОДЕРЖАЩИХ РУТЕНИЙ И МЕДЬ. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ ИХ ТЕРМОЛИЗА

3.1. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$

Для данного соединения был проведен термолиз в инертной, восстановительной и окислительной атмосферах [121; 136].

3.1.1. Термолиз в инертной атмосфере

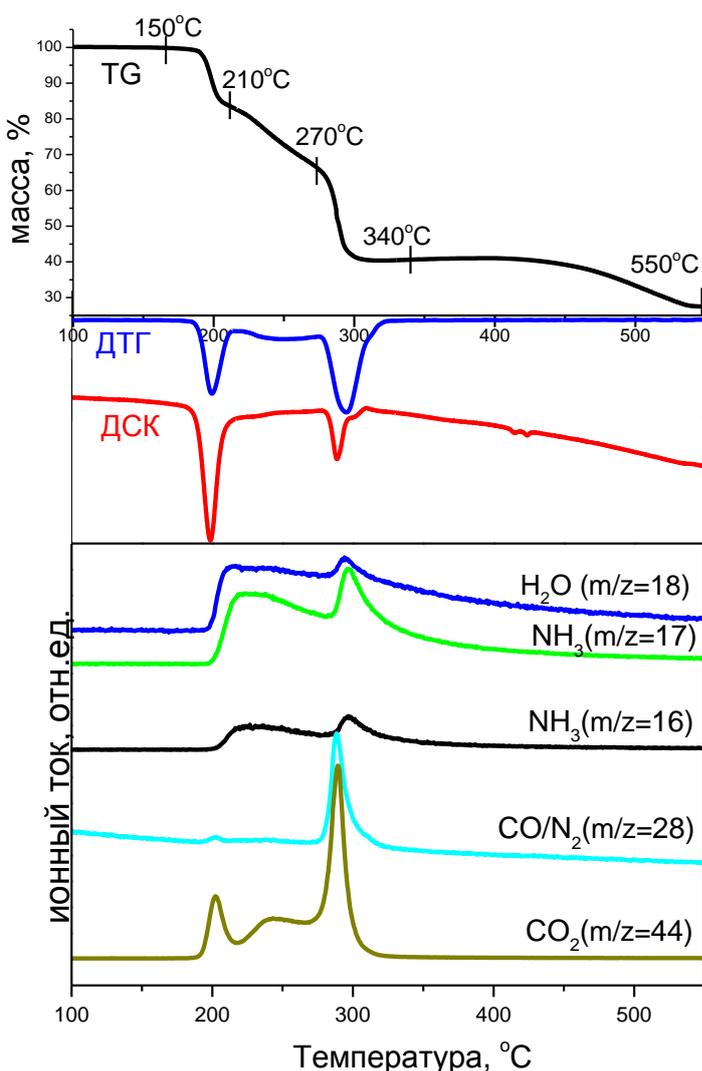


Рис. 63. Кривые ТГ, ДТГ, ДСК, МС-АВГ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$, He, 10К/мин

Термическое разложение ДКС состава $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ в инертной атмосфере происходит в интервале температур 150–550 °С (рис. 63). Разложение происходит в 4 ступени. Особенностью термолиза данной ДКС является последняя ступень, для которой на кривой ДСК имеются два небольших эндоэффекта.

Для данной ДКС в инертной атмосфере был проведен синхронный термический анализ газовой фазы и получены *in-situ* ИК-спектры в средней области. Также была проведена характеристика промежуточных продуктов с помощью набора физико-химических методов. Температуры, при которых проводились остановки, отмечены на рис. 63, данные СНН анализа приведены в табл. 20.

**Результаты CHN анализа $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ и его
промежуточных соединений**

Температура остановки	Масса остатка, %	Приписываемая брутто- формула по данным хими- ческого анализа	найдено/вычислено		
			N	C	H
25 °C	100	$\text{C}_4\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_9\text{ClCuRu}$ (исходная ДКС)	14,5±0,22/ 14,62	10,2±0,15/ 10,02	3,1±0,05/ 3,58
			найдено		
210 °C	85	$\text{C}_3\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_7\text{ClCuRu}$	10,5±0,16	10,2±0,15	2,7±0,04
270 °C	64	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_4\text{ClCuRu}$	6,8±0,10	8,1±0,12	2,3±0,03

Также, были сделаны ИК спектры в средней и дальней области спектра, для промежуточных продуктов полученных остановкой при 210, 280, 340 °C, т.е. с охлаждением промежуточного вещества до комнатной температуры (режим *ex-situ*).

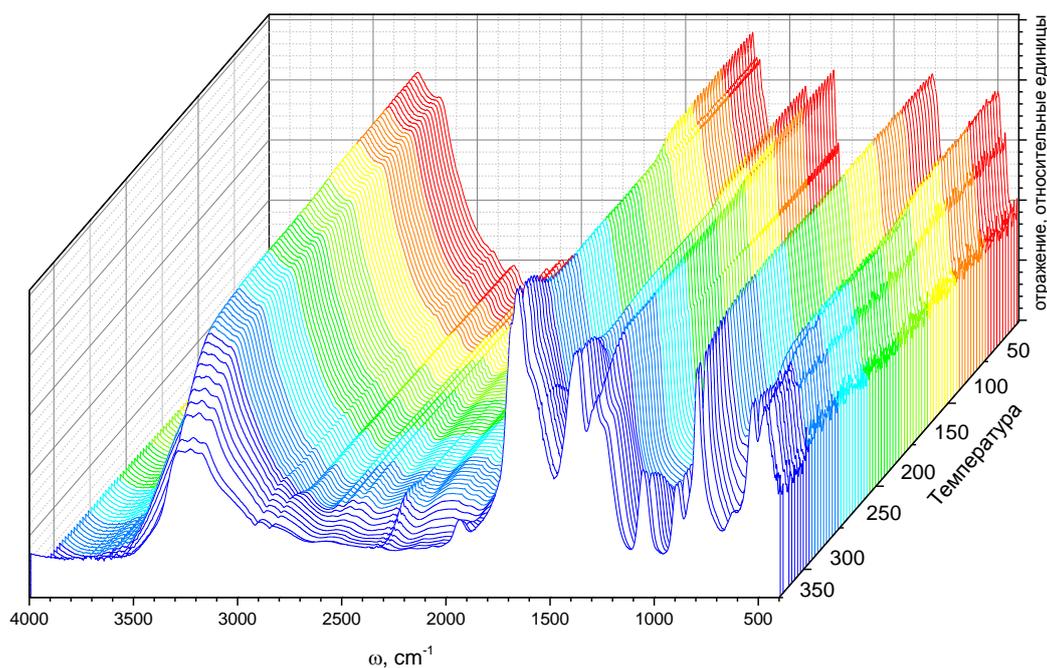


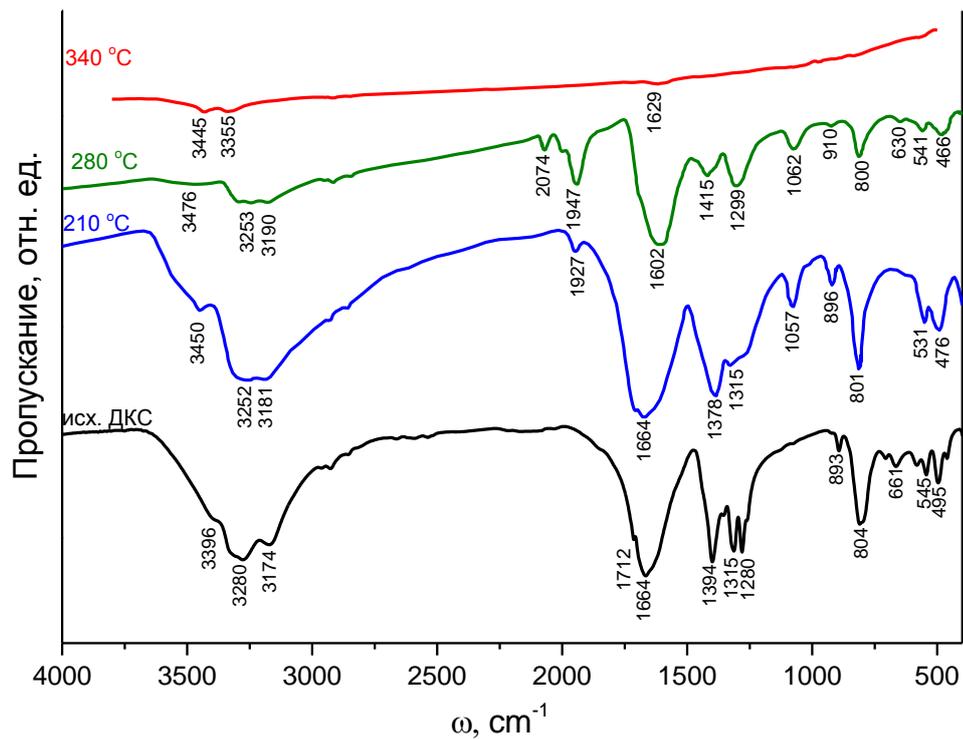
Рис. 64. Результаты *in-situ* ИК-спектроскопии для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ в температурном интервале 25 -400 °C, N_2 , 2К/мин

В режиме *in-situ* мы видим монотонное уменьшение интенсивностей максимумов полос поглощения NH_3 и $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ групп (рис. 64). Из-за разной скорости нагрева образцов в *in-situ*-ИК эксперименте и синхронном термическом анализе, нельзя прово-

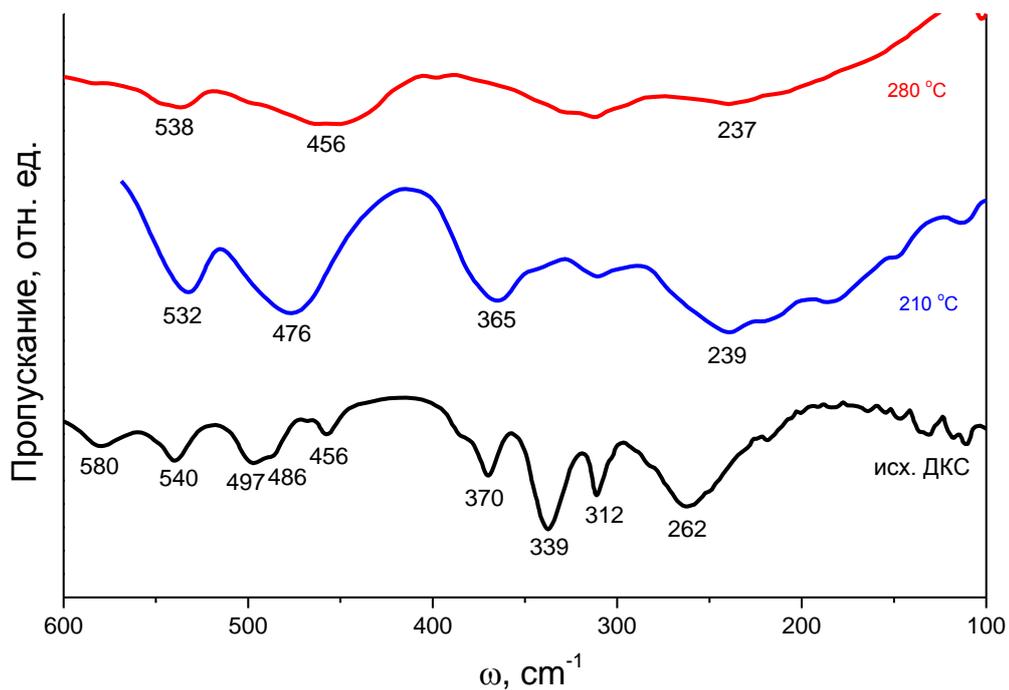
дить параллельное сравнение между ними, но в целом, эти два исследования дополняют друг друга. При сравнении линий спектров исходного соединения и промежуточного продукта, полученного при 150 °С, можно отметить уменьшение интенсивностей полос колебаний H_2O и Cu-O_w . Другие полосы при этой температуре остались без изменения. При 210 °С продолжается уменьшение интенсивностей полос колебаний координированной и внешнесферной воды, а при 280 °С эти полосы не идентифицируются. Однако значительных изменений в спектрах колебаний других лигандов, кроме воды, при данной температуре, еще не отмечается. После 300 °С отмечается быстрое уменьшение полос колебаний связи N-H. При 340 °С происходит уменьшение интенсивностей линий $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ и появление полос колебаний CO групп. Таким образом, из данного эксперимента, можно сделать вывод, что до 300 °С нет никакого изменения состава ДКС, кроме потери координированной воды. После этой температуры происходит быстрое уменьшение максимумов интенсивностей полос колебаний аммиака и изменения в полосах колебаний оксалатных групп, что можно связать с потерей части молекул NH_3 и протекании химических трансформаций оксалатных лигандов (образование CO групп). Провести качественное описание данных о колебаниях связей M-N, M-O из данного эксперимента не удалось, из-за низкой их интенсивности.

Для промежуточных продуктов, сделанных с остановкой при температурах 210, 280, 340 °С, были получены спектры как в средней, так и в дальней области (рис. 65 (а)). В средней области, как и в предыдущем эксперименте, отмечается уменьшение полос, соответствующих колебаниям NH_3 -групп и изменения в линиях оксалатных лигандов. Как и в *in-situ* эксперименте, отмечено появление полосы 1927 см^{-1} отнесенной к $\nu(\text{CO})$ уже при 210 °С. Такую разницу между двумя экспериментами, можно объяснить охлаждением и кристаллизацией промежуточного продукта, и проведением экспериментов с разными скоростями нагрева.

В ИК-спектре продукта полученного при температуре 210 °С (рис. 65 (б)) отмечается уменьшение интенсивности полосы связи Ru-Cl, также, вместо трех полос $\nu(\text{Ru-N})$ (в исходном соединении) в области $499\text{--}460\text{ см}^{-1}$, наблюдается только одна, но широкая полоса с максимумом $\sim 476\text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует, об изменении симметрии катионов и частичной миграции хлорид-ионов из внутренней координационной сферы рутения. Наибольшие изменения произошли в области $400\text{--}340\text{ см}^{-1}$, где находятся полосы колебаний $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ групп. Также исчезает полоса Cu-O_w . При 280 °С, все полосы становятся широкими и слабоинтенсивными (рис. 65 (б)), а при 340 °С, ИК спектр промежуточного продукта получить не удалось.



a)



б)

Рис. 65. ИК-спектры $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ и промежуточных продуктов термолитиза, He, 10 К/мин в средней (а) и в дальней области ИК-спектра (б)

Таким образом, на основании всех полученных результатов можно предложить следующую картину происходящих при термолитизе процессов.

На первой ступени термоллиза (150-210 °С) вещество теряет около 15,7 % по массе, что соответствует удалению CO₂, H₂O и NH₃ на каждую молекулу ДКС. Анализ промежуточного продукта методом РФА показал наличие CuCl и рентгеноаморфного вещества с предполагаемой формулой [Ru(NH₃)₄(C₂O₄)₂](C₂O₄).

На второй ступени, в интервале (210 – 270 °С) потеря массы составляет 16,5%, что соответствует удалению двух молекул аммиака и углекислого газа. В твердом остатке по данным РФА, также, как и при 210 °С, остаются кристаллический CuCl и рентгеноаморфное вещество скорее всего полимерной природы, с предполагаемой формулой «(Ru(NH₃)₂(C₂O₄))_n», в котором рутений находится в степени окисления (+2). Стоит отметить, что на дифрактограмме продукта термоллиза при 270 °С появляются рефлексы металлической меди, что мы связываем с протеканием побочной реакции восстановления хлорида меди(I) до металлического состояния выделяющимся в процессе реакции газообразными продуктами (NH₃, CO) (рис. 66).

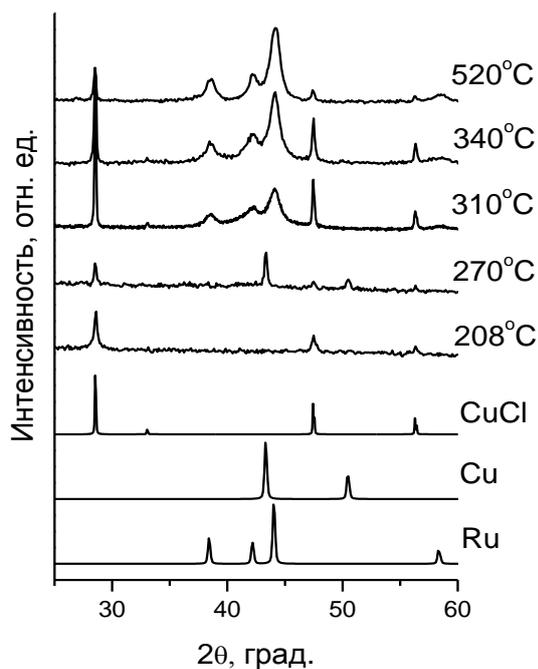


Рис. 66. Сравнение дифрактограмм продуктов термоллиза [Ru(NH₃)₅Cl][Cu(C₂O₄)₂H₂O] и дифрактограмм стандартных веществ (CuCl, Cu, Ru), He

для чистых металлов и соответствует составу смеси металлического рутения и хлорида меди(I). РФА промежуточного продукта (рис. 66), полученного при 340 °С, показывает

На третьей ступени термоллиза (280–340 °С) потеря массы составляет 27,4%, что соответствует удалению двух молекул аммиака и одного оксалат-иона в виде N₂, CO, NH₃, CO₂, H₂O. В твердом остатке по данным РФА (рис. 66) остаются кристаллический CuCl и металлический рутений ($a=2,700(1)$, $c=4,309(2)$ Å, $V/Z=13,61$ Å³). По-видимому, металлическая медь, выделившаяся на второй стадии термоллиза, вошла в кристаллическую решетку металлического рутения. Однако количество меди настолько мало, по сравнению с количеством рутения, что изменения в параметрах решетки незаметны.

В интервале 340–430 °С масса образца не меняется и составляет 40,4% от массы исходного соединения, что на 6% выше теоретически рассчитанной массовой доли

наличие CuCl и твердого раствора замещения $\text{Ru}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}$ ($a = 2,699(1)$, $c = 4,295(2)$ Å, $V/Z = 13,55$ Å³, ОКР 5-7 нм). Небольшое увеличение размера частиц привело к сужению дифракционных рефлексов, что позволило зарегистрировать небольшое уменьшение параметров и, соответственно, объема элементарной ячейки.

На последней ступени разложения, в области температур (430–550 °С), происходит потеря 12,8% массы с небольшими эндоэффектами в области температур 410-430 °С. При 550 °С массовая доля продукта составляет 27,6% от массы исходного вещества, что на 6,7% меньше теоретически рассчитанной для чистых металлов. РФА промежуточного продукта, полученного при 520 °С (рис. 66), показывает наличие CuCl и твердого раствора замещения $\text{Ru}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}$ ($a = 2,699(1)$, $c = 4,285(2)$ Å, $V/Z = 13,52$ Å³, ОКР 6-8 нм), причем хлорида меди в образце осталось значительно меньше по сравнению с образцом, полученным при 340 °С. На основании полученных данных было сделано предположение, что на данной ступени идет возгонка CuCl .

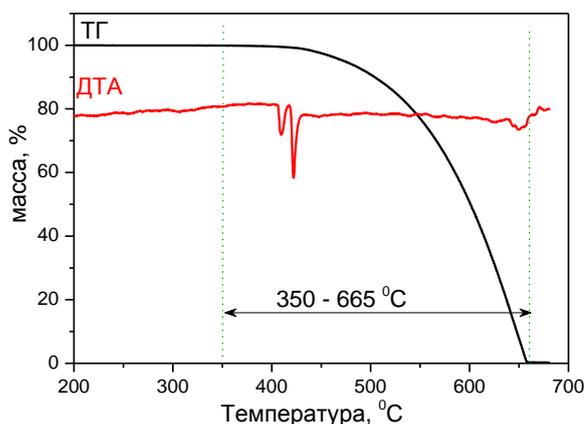


Рис. 67. Кривые ТГ и ДТА для CuCl ,
He, 10К/мин

при 424 °С, соответствующий плавлению хлорида меди(I) [116].

Выдерживание конечного продукта термолиза при 550 °С в течение 30 минут приводит к полному удалению хлорида меди(I). На дифрактограммах при этом фиксируются рефлексы металлического рутения и незначительного количества оксида меди(I). Образование последнего мы связываем с окислением (при вынесении образца на воздух) мелкодисперсной меди, которая выделилась при распаде твердого раствора на чистые металлы в процессе отжига образца.

Согласно полученным данным нами была предложена схема термолиза $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ в инертной атмосфере без учета побочных реакций образования металлической меди (схема б):

Схема 6: Схема термического разложения $[Ru(NH_3)_5Cl][Cu(C_2O_4)_2H_2O]$ (1:1)

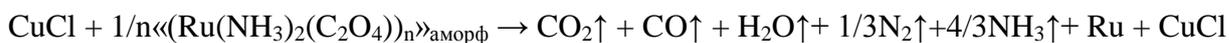
1 ступень (180 – 210 °C):



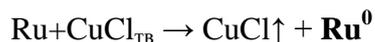
2 ступень (210 – 280 °C):



3 ступень (280 – 340 °C):



4 ступень (340 – 550 °C):



3.1.2. Термолиз в восстановительной и окислительной атмосфере

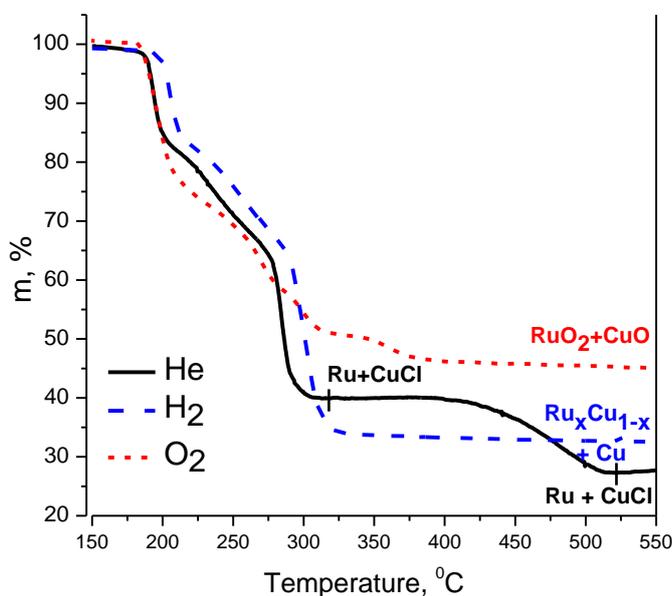


Рис. 68. Кривые ТГ для $[Ru(NH_3)_5Cl][Cu(C_2O_4)_2H_2O]$ полученные в различных атмосферах

полученные в различных атмосферах. В восстановительной атмосфере до 400 °C является смесь пересыщенного твердого раствора на основе рутения $Cu_{0,12}Ru_{0,88}$ (ГПУ: $a=2,688(3)$, $c=4,274(5)$ Å, размер кристаллитов 5-6 нм) и металлической меди.

В окислительной атмосфере на кривой ТГ наблюдаются четыре стадии (рис. 68), которые подробно не изучали. Конечными продуктами разложения на воздухе, по данным РФА, является смесь CuO , Ru и RuO_2 .

В атмосфере водорода ход кривой потери массы полностью повторяет ТГ в атмосфере гелия за исключением последней стадии (рис. 68). Образующийся в процессе термолиза $CuCl$ восстанавливается на третьей стадии водородом до металлической меди. Массовая доля продуктов составила 33,9%, что в пределах ошибки совпадает с теоретическими расчетами (34,3%). По данным РФА конечным продуктом термолиза данной ДКС в атмосфере водорода до 400 °C является смесь

3.2. $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Термическое разложение ДКС состава $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в инертной атмосфере происходит в интервале температур 160-290 °С (рис. 69) [137].

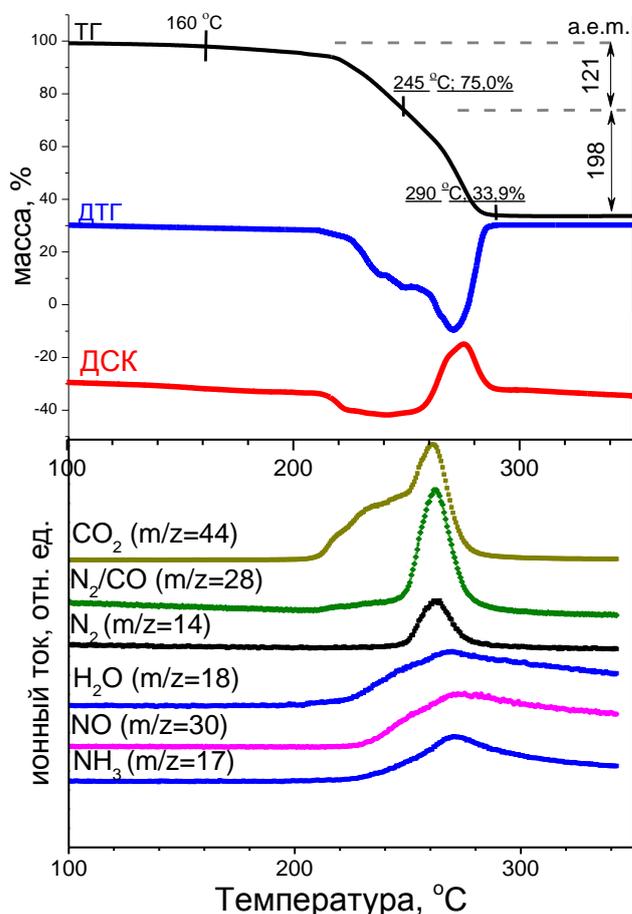


Рис. 69. Кривые ТГ, ДТГ, ДСК, МС-АВГ $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, He, 10K/min

положить, что первым начинает разлагаться анионная часть, с восстановлением меди до металлического состояния. Процессы окончания разложения анионной части и начала разложения катионной части накладываются друг на друга, что проявляется на изменении наклона кривой ТГ в области 245–260 °С. Когда значительная часть меди восстановилась, начинается восстановление молекулами аммиака нитрозогруппы и последующее ее удаление в виде окиси азота (II). Далее, возникает дефицит лигандов и происходит восстановление рутения до металлического состояния. Кривые ионных токов соответствующие ионам с $m/z=28$ и $m/z=14$ свидетельствуют о выделении CO и N₂ с преобладанием последнего.

Термолиз происходит в две плохо разделенные ступени, вследствие протекания нескольких процессов одновременно. Первая ступень сопровождается эндо-, а вторая экзо-эффектом.

Для данной ДКС в инертной атмосфере был проведен синхронный термический анализ газовой фазы и *in-situ* ИК-спектроскопия в средней области. Ввиду того, что ступени практически неотделимы друг от друга, промежуточные продукты нами не выделялись.

На основании анализа газовой фазы, можно пред-

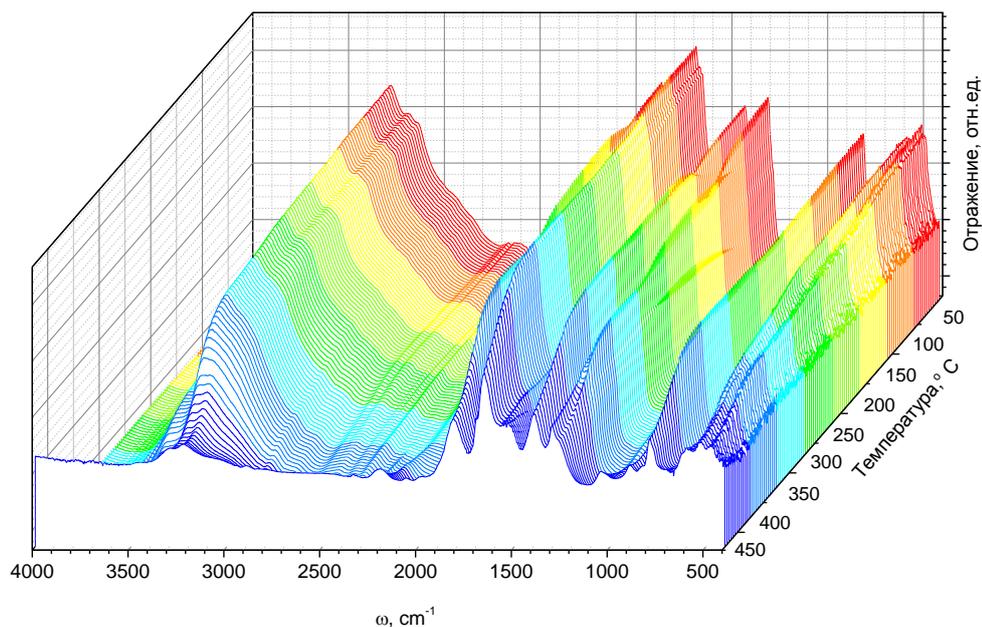


Рис. 70. Результаты *in-situ* ИК-спектроскопии для
 $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
 в температурном интервале 25-400 °С, N_2 , 2К/мин

Из данных ИК-спектроскопии (рис. 70) было отмечено постепенное уменьшение максимумов валентных и деформационных полос колебаний лигандов: NH_3 , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO^+ , OH и H_2O . Наиболее четко можно выделить только полосы, соответствующие колебаниям $\nu(\text{NO})$ и $\delta(\text{Ru}-\text{OH})$ при 1847 и 1078 cm^{-1} соответственно. Можно отметить, что небольшие количества этих функциональных групп остаются вплоть до самого конца разложения ДКС. Разделить полосы колебаний оксалатных и амминных групп не представляется возможным. С увеличением температуры термолиза, максимумы интенсивностей полос колебаний для всех лигандов становятся меньше и шире.

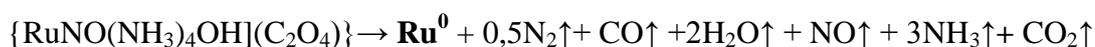
На основании всех имеющихся данных, была предложена следующая схема термолиза (схема 7):

Схема 7: Схема термического разложения $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

1 ступень: (115 а.е.м.)



2 ступень: (203 а.е.м.)



Процесс термического разложения в атмосфере водорода завершается при более низкой температуре, чем в атмосфере гелия (рис. 71). Конечными продуктами являются смесь твердого раствора Ru_xCu_{1-x} , свободной меди и небольшого количества оксида меди (I).

В кислороде происходит разложение комплексных катионных и анионных частей ДКС с образованием смеси оксидов металлов $CuO + RuO_2$ и чистого Ru .

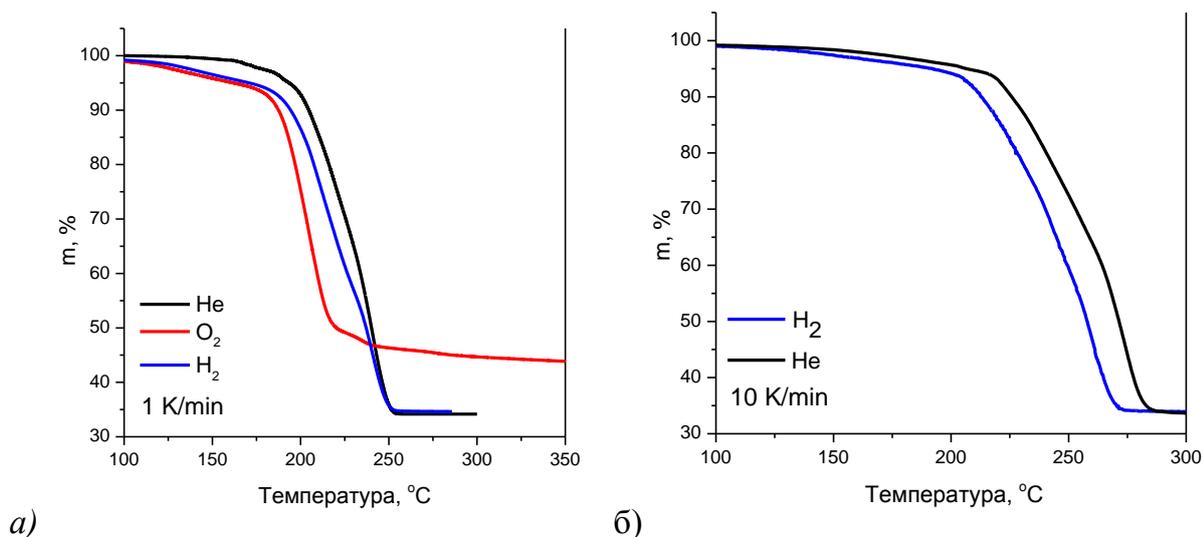


Рис. 71. Кривые потери массы $[RuNO(NH_3)_4OH][Cu(C_2O_4)_2H_2O] \cdot 0,5H_2O$ в различных атмосферах при различных скоростях нагрева: 1К/мин (а), 10К/мин (б)

Можно отметить что в при медленной скорости нагрева процессы термического разложения соединения заканчиваются на 10 - 20 °С раньше.

3.3. Термолиз $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

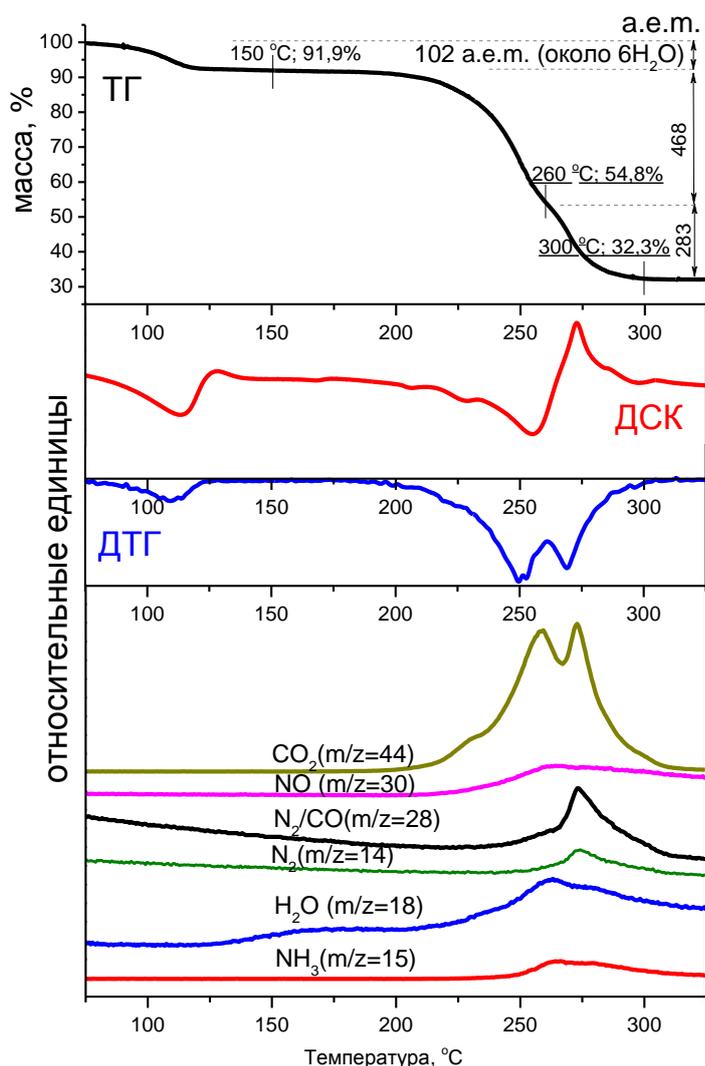


Рис. 72. Кривые ТГ, ДТГ, ДСК, МС-АВГ $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
He, 10K/min

точного соединения с помощью набора физико-химических методов. Данные СНН анализа по содержанию азота и углерода хорошо согласуются с теоретическим содержанием элементов в безводной ДКС (табл.21).

Термическое разложение ДКС состава $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в инертной атмосфере происходит в интервале температур 60-300 °С (рис. 72). Разложение происходит в 3 ступени. Первая ступень выделена очень хорошо, соответствует постепенному удалению 6 молекул воды. Вторая и третья стадии термолиза плохо отделены друг от друга. Вторая стадия состоит из нескольких одновременно протекающих процессов и сопровождается эндоэффектом. Третья стадия протекает с выделением тепла.

Для данной ДКС в инертной атмосфере был проведен синхронный термический анализ газовой фазы и *in-situ* ИК в средней области спектра. Была сделана остановка при 150 °С, и проведены анализы безводного промежуточного соединения с помощью набора физико-химических методов.

Результаты CHN анализа
[RuNO(NH₃)₅]₂[Cu(C₂O₄)₂(H₂O)₂][Cu(C₂O₄)₂H₂O]₂·2H₂O
и промежуточного соединения

Температура остановки	Масса остатка, %	Приписываемая брутто-формула	найдено/вычислено		
			N	C	H
25 °C	100	C ₁₂ H ₄₂ Cu ₃ N ₁₂ O ₃₂ Ru ₂ (исходное соединение)	13,40±0,20/ 13,35	11,60±0,17/ 11,44	3,50±0,05/ 3,34
150 °C	91,9	C ₁₂ H ₃₀ Cu ₃ N ₁₂ O ₂₆ Ru ₂	14,95±0,22/ 14,62	12,05±0,18/ 12,53	3,47±0,05/ 3,61

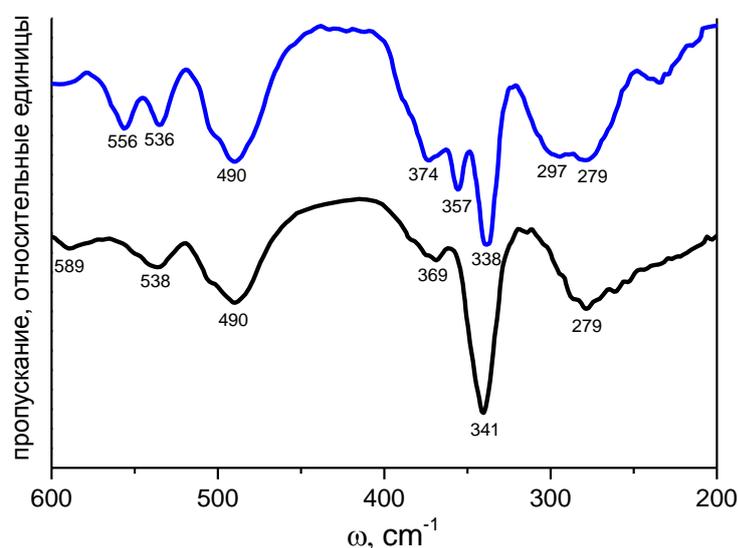


Рис. 73. ИК-спектры

[RuNO(NH₃)₅]₂[Cu(C₂O₄)₂(H₂O)₂][Cu(C₂O₄)₂H₂O]₂·2H₂O
и промежуточного безводного продукта, полученного
при 150 °C

В длинноволновой области ИК спектра (рис. 73), после удаления молекул воды изменилось соотношение интенсивностей полос оксалатных лигандов. Также произошла трансформация полосы при 538 см⁻¹ отнесенной к колебаниям связи ν_s(CuO). Однако, сильных изменений колебаний Ru-N при 490 см⁻¹ еще не наблюдается. По данным РФА промежуточное соединение является рентгено-аморфным.

3.4. Металлические продукты разложения ДКС, содержащих рутений и медь

Продукты разложения всех ДКС, содержащих медь, в атмосфере водорода и гелия представляют собой метастабильные твердые растворы Ru_xCu_{1-x} (где $x = 0,11 - 0,25$). Максимальное вхождение меди в кристаллическую решетку рутения было получено для соединения $[RuNO(NH_3)_5]_2[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2][Cu(C_2O_4)_2H_2O]_2 \cdot 2H_2O$, что мы связываем с большим содержанием меди в данной ДКС. В таблице 22 представлены данные по составу и свойствам продуктов термолитиза согласно данным РФА.

Т а б л и ц а 22

Сводная таблица по составам продуктов разложения ДКС содержащих медь в различных атмосферах, определенных методом РФА

Атмосфера ДКС	Скорость нагрева К/мин	He	H ₂	воздух
$[Ru(NH_3)_5Cl]$ $[Cu(C_2O_4)_2H_2O]$	10	520 °C: $CuCl + Ru_{0,97}Cu_{0,03}$ ($a=2,699, c=4,285 \text{ \AA}$, $V/Z = 13,52 \text{ \AA}^3$)	400 °C: $Cu + Ru_{0,86}Cu_{0,14}$, ($a=2,686, c=4,267 \text{ \AA}$, $V/Z = 13,33 \text{ \AA}^3$)	600 °C: $RuO_2 +$ CuO
$[RuNO(NH_3)_4OH]$ $[Cu(C_2O_4)_2H_2O] \cdot$ $0,5H_2O$	10	300 °C: $Cu_2O + Ru_{0,91}Cu_{0,09}$ ($a=2,693, c=4,268 \text{ \AA}$, $V/Z = 13,40 \text{ \AA}^3$)	280 °C: $Cu + Ru_{0,91}Cu_{0,09}$ ($a=2,690, c=4,281 \text{ \AA}$, $V/Z = 13,42 \text{ \AA}^3$)	250 °C: $Ru + CuO$
	1	260 °C: $Cu_2O + Ru_{0,91}Cu_{0,09}$ ($a=2,694, c=4,272 \text{ \AA}$, $V/Z = 13,42 \text{ \AA}^3$)	260 °C: $Cu + Ru_{0,90}Cu_{0,10}$ ($a=2,693, c=4,268 \text{ \AA}$, $V/Z = 13,40 \text{ \AA}^3$)	350 °C: $CuO +$ $RuO_2 +$ Ru
$[RuNO(NH_3)_5]_2$ $[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ $[Cu(C_2O_4)_2H_2O]_2 \cdot$ $2H_2O$	10	350 °C: $Cu + Cu_2O +$ $Ru_{0,93}Cu_{0,07}$ ($a=2,696, c=4,271 \text{ \AA}$, $V/Z = 13,45 \text{ \AA}^3$)	400 °C: $Cu + Cu_{0,23}Ru_{0,77}$ ($a=2,670, c=4,26 \text{ \AA}$, $V/Z = 13,18 \text{ \AA}^3$)	—

Для продуктов термолитиза $[Ru(NH_3)_5Cl][Cu(C_2O_4)_2H_2O]$ [121] в восстановительной атмосфере был проведен ступенчатый отжиг для установления динамики его разложения. Изначально, состав полученного твердого раствора был оценен методом РФА, как $Ru_{0,88}Cu_{0,12}$. Далее, твердый раствор помещали в печь, нагревали до заданной темпера-

туры, выдерживали один час, затем охлаждали до комнатной температуры, проводили РФА и повторяли далее, по аналогичной схеме.

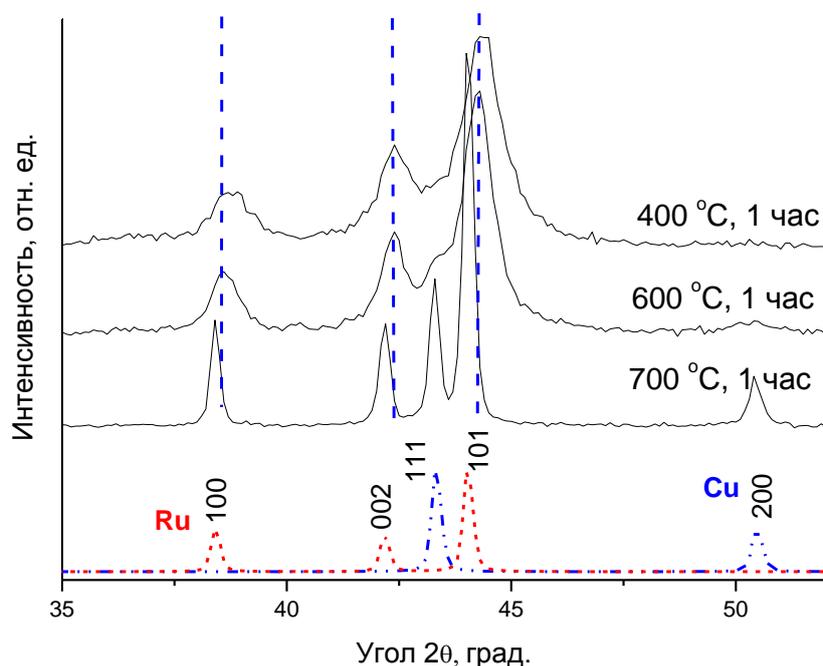


Рис. 74. Динамика разложения метастабильного твердого раствора $\text{Ru}_{0,88}\text{Cu}_{0,12}$ по данным РФА

Т а б л и ц а 23

Динамика разложения метастабильного твердого раствора $\text{Ru}_{0,88}\text{Cu}_{0,12}$ по данным РФА

Т, °С	Фазовый состав	Пр. гр	ОКР, нм	Параметры крист. яч., (Å)
400	$\text{Ru}_{0,88}\text{Cu}_{0,12}$	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	5-6	$a=2,688(3) c=4,274(5)$
	Cu	$\text{Fm}3\text{m}$	-----	-----
600	$\text{Ru}_{0,90}\text{Cu}_{0,10}$	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	7-10	$a=2,691(3) c=4,273(5)$
	Cu	$\text{Fm}3\text{m}$	5-6	$a=3,615(3)$
700	Ru^*	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	22-31	$a=2,706(1) c=4,282(2)$
	Cu^*	$\text{Fm}3\text{m}$	16-26	$a=3,615(1)$

* По данным количественного РФА атомное соотношение $\text{Cu}:\text{Ru} = 1:1$

Данные на рис. 74 и табл. 23, подтверждают, что с увеличением температуры, происходит постепенное обеднение твердого раствора медью. После выдерживания 1 час при 700 °С происходит разделение твердого раствора на отдельные металлы. Эти данные подтверждают его термодинамическую не стабильность.

Для того, чтобы отделить образующийся твердый раствор и свободную медь, полученную после термолиза смесь помещали в концентрированный раствор аммиака и продували кислородом воздуха в течение пяти минут. После описанной процедуры металлическая медь окислялась и переходила в раствор в виде аммиачных комплексных частиц $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. При этом в осадке оставался однофазный твердый раствор $\text{Ru}_{0,88}\text{Cu}_{0,12}$ с неизменными параметрами элементарной ячейки. Увеличение времени барботирования кислорода воздуха до 30 минут приводит к растворению меди, находящейся в твердом растворе. В итоге в твердом остатке остается только металлический рутений, параметры решетки которого совпадают с эталоном [26] №6-663. Упрощенная схема данного процесса и дифрактограммы осадков от растворения приведены на рис. 75 и 76.

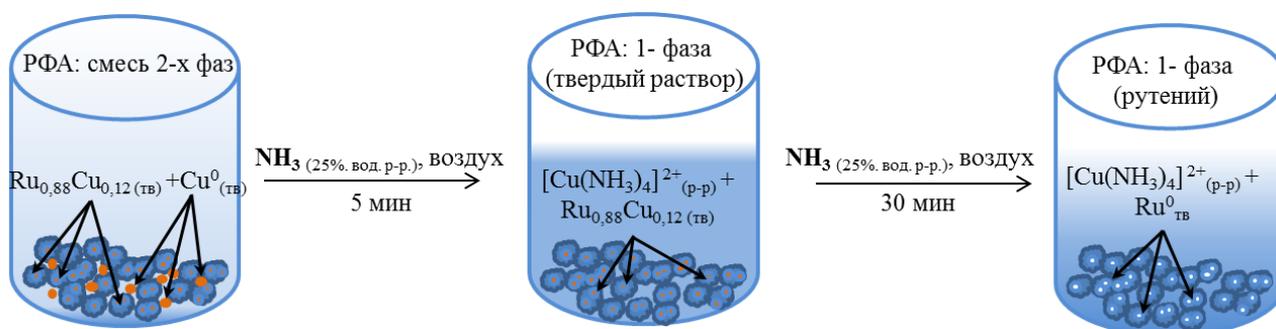


Рис. 75. Схема растворения меди из металлических продуктов термолиза

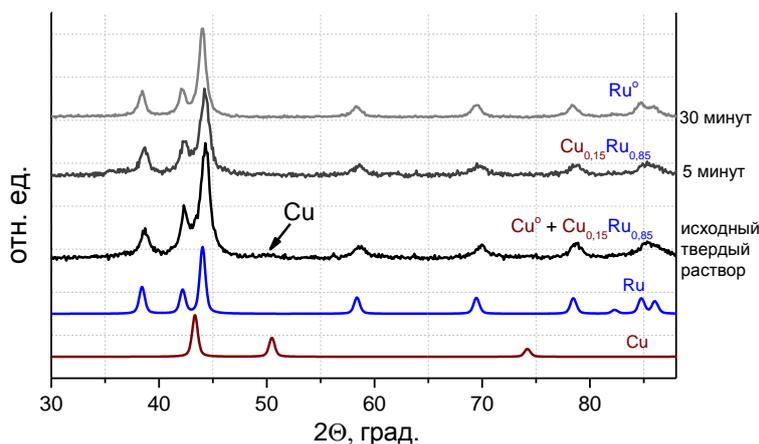


Рис. 76. Дифрактограммы продуктов термолиза соли $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ и осадков от быстрого (серый цвет) и длительного (светло-серый цвет) растворения

Для продуктов разложения солей $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были сделаны микрофотографии с помощью электронного сканирующего микроскопа (рис. 77). Как видно из данных SEM, для продуктов разложения характерно проявление псевдоморфизма.

Частицы образуют агломераты со средним размером около 5-50 μm . По данным РФА ОКР частиц составляет 5-6 нм.

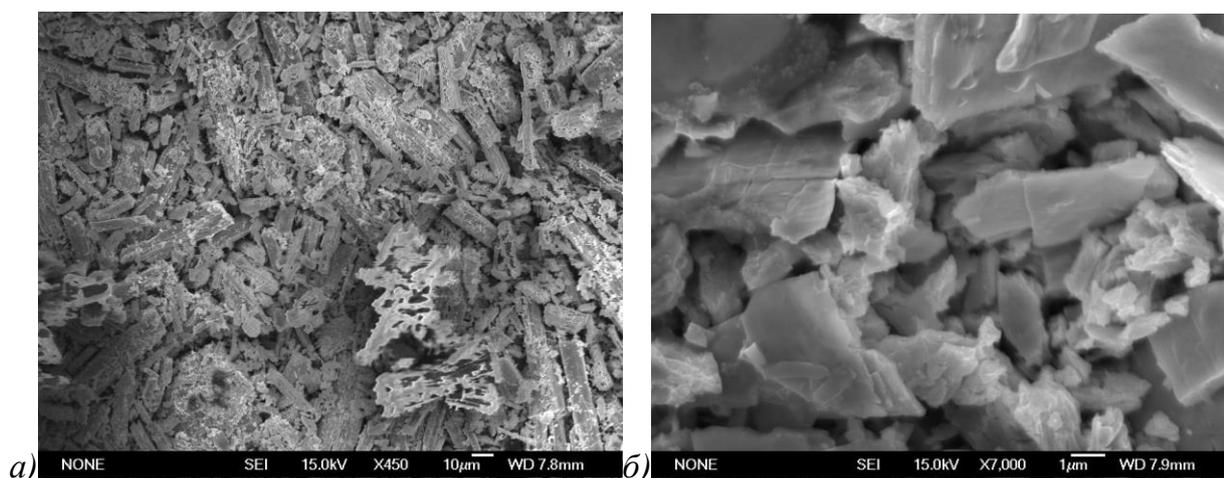


Рис. 77. Фотографии с электронного микроскопа (SEM) продуктов термоллиза $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ (а) и $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б)

Для сравнения свойств продуктов термоллиза ДКС состава $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и продуктов термоллиза механической смеси исходных предшественников для синтеза этой ДКС были проведены два эксперимента в идентичных условиях. В одном эксперименте были взяты необходимые количества исходных предшественников ($[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в соотношении 1:1, в другом — синтезированная ДКС. Перед помещением в реактор исходные предшественники были тщательно перетерты до образования однородной массы. Крупные кристаллы ДКС также были тщательно измельчены. Время перетирания ДКС и механической смеси исходных предшественников были примерно одинаковы. Размеры частиц и морфология полученных продуктов были сравнены между собой с помощью методов РФА и SEM.

Сравнение дифрактограмм (рис. 78) показало, что при термоллизе ДКС возможно получение метастабильного твердого раствора с большим содержанием меди, в отличие от механической смеси исходных солей, вне зависимости от скорости нагревания образца.

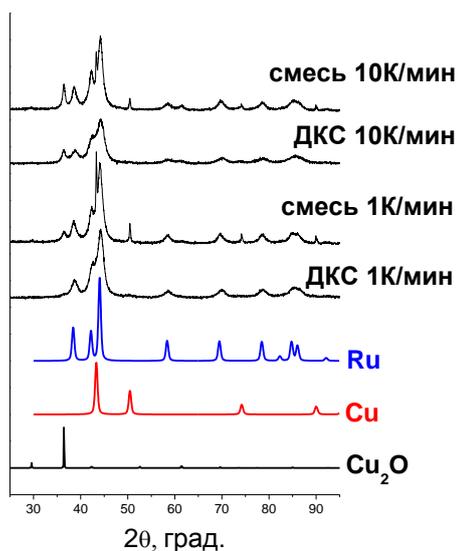
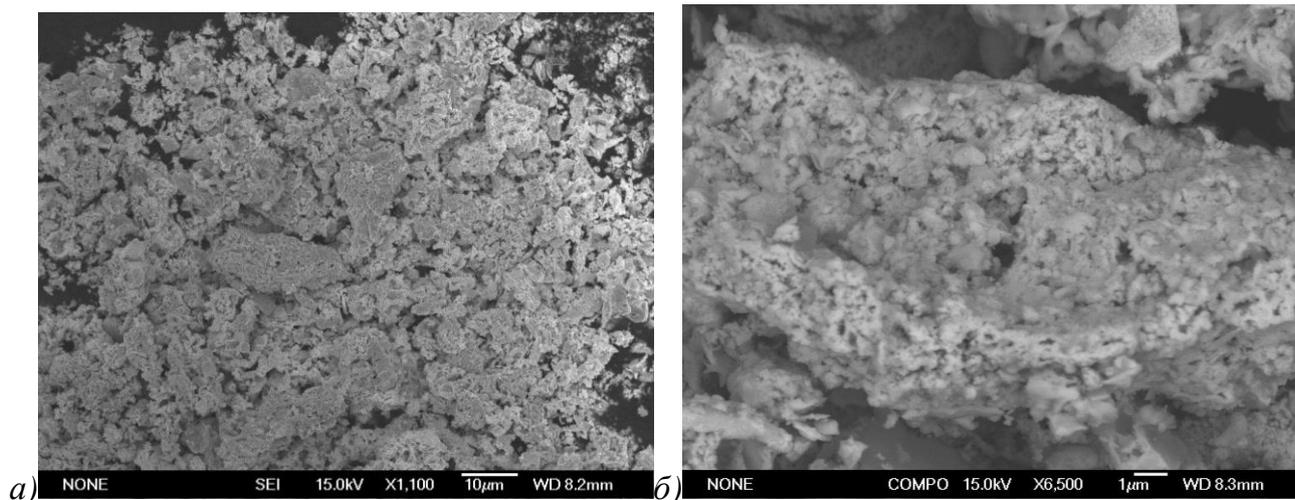


Рис. 78. Сравнение дифрактограмм продуктов термолитза полученных из ДКС и механической смеси предшественников

размеры агломератов, по данным SEM, для смеси предшественников: 1–15 мкм, для продуктов термолитза ДКС: 50–100 мкм.

На рис. 79 и 80 приведены снимки с электронного сканирующего микроскопа. Можно отметить, что размеры образующихся агломератов частиц полученных из смеси предшественников ДКС гораздо меньше, чем агломератов продуктов термолитза ДКС. Как уже говорилось выше, это связано с псевдоморфизмом получающихся продуктов. Проведенные двумя методами оценки размеров частиц, хорошо согласуются между собой. Размер частиц составляет порядка 6–50 нм, по данным РФА и SEM, а



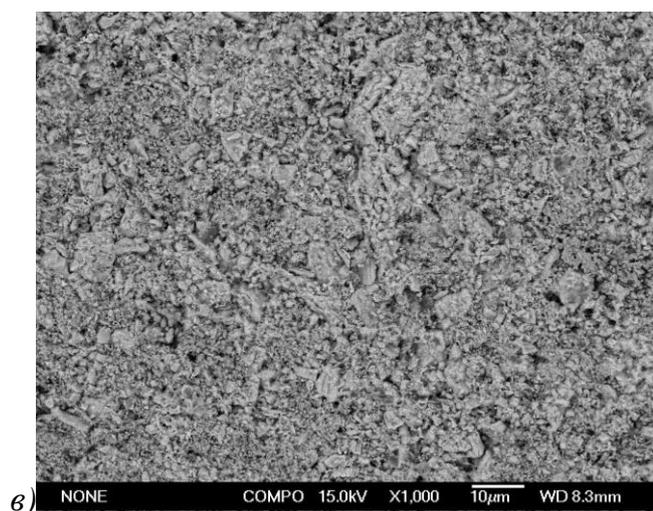


Рис. 79. Фотографии с электронного микроскопа (SEM) продуктов термоллиза смеси $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 10К/мин (а), (б), 1К/мин – (в)

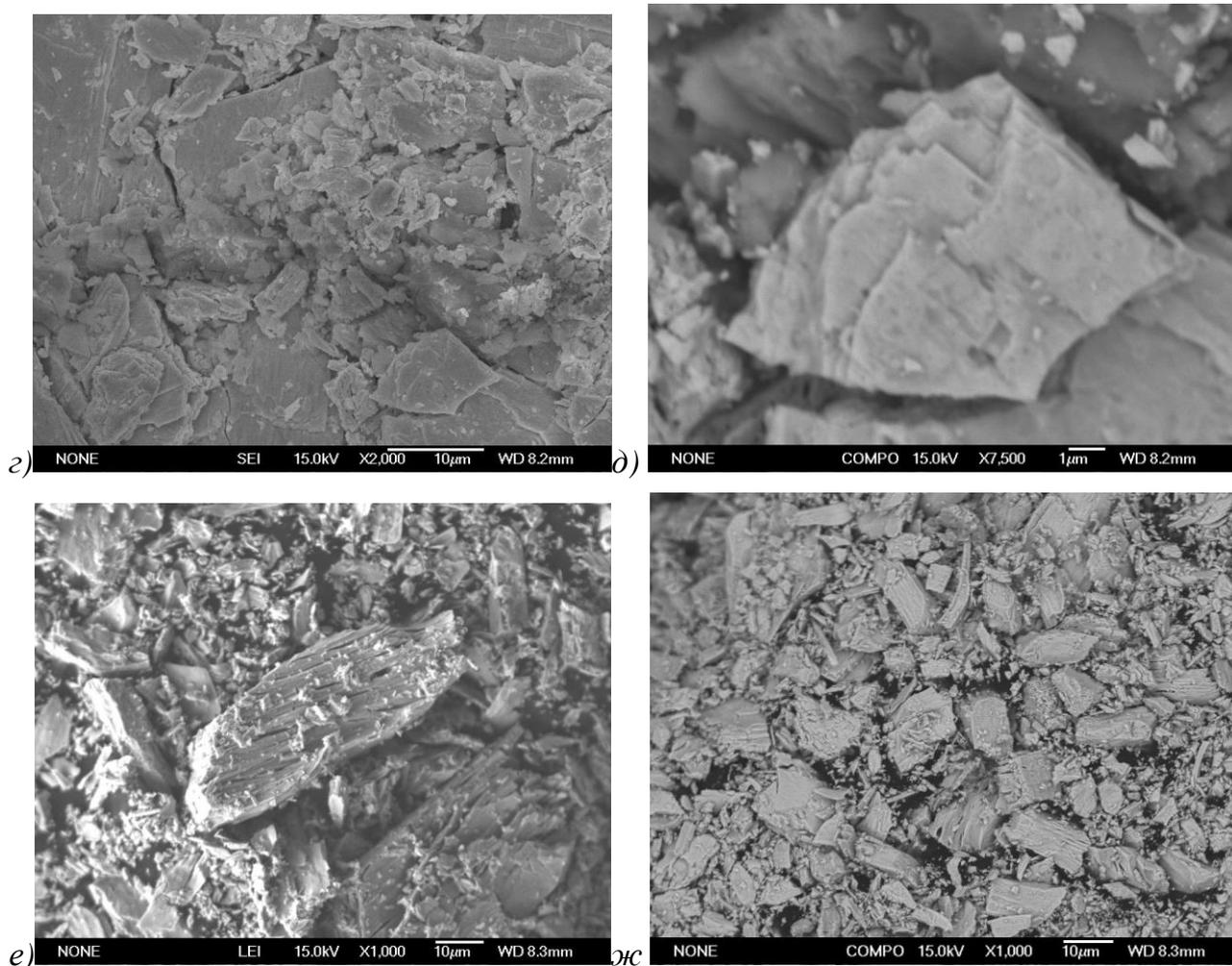


Рис. 80. Фотографии с электронного микроскопа (SEM) продуктов термоллиза $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$: 10К/мин – (z), (d), 1К/мин – (e), (ж)

Параметры V/Z металлических продуктов, полученных термоллизом рутений-медь содержащих ДКС, хорошо ложатся на прямую, соединяющую объемы элементарных ячеек (рис. 81).

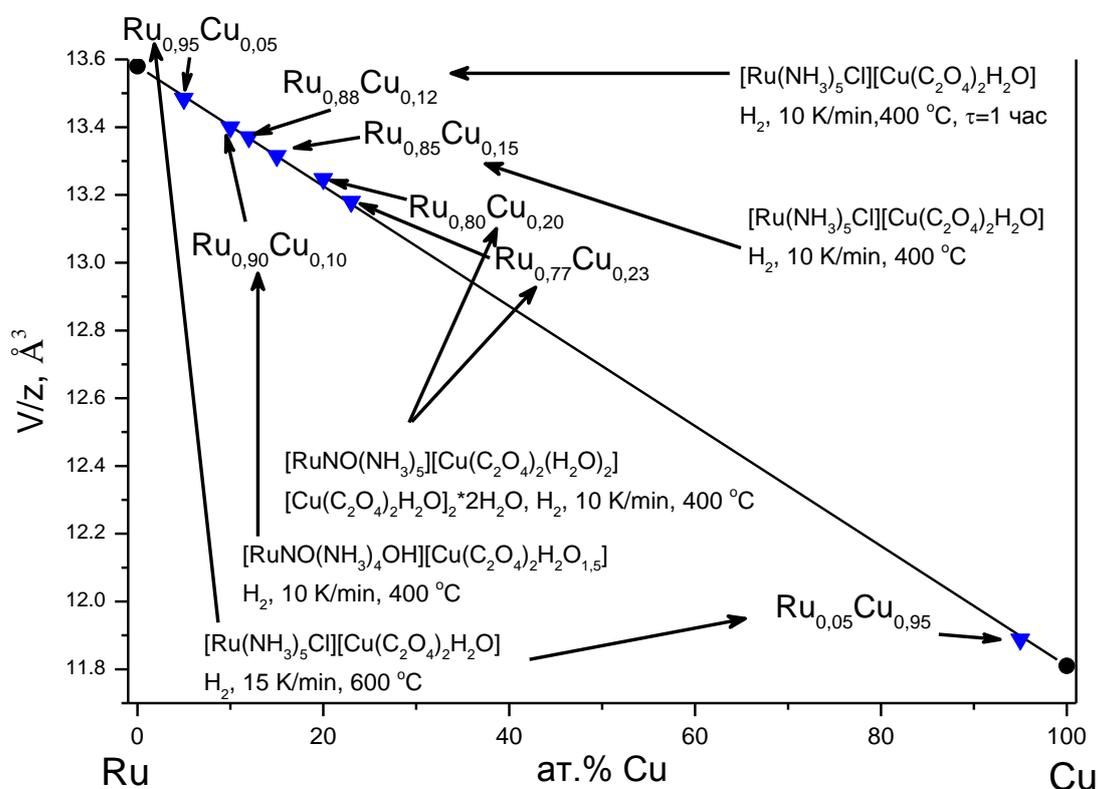


Рис. 81. Экспериментальные точки, полученные в настоящей работе, в системе Ru-Cu.

Продукт термоллиза ДКС состава $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ в окислительной атмосфере был протестирован в качестве катализатора дожигания CO. Было отмечено, что продукт обладает высокой каталитической активностью в реакции окисления CO [121].

Таким образом, для всех рутений-медных продуктов, в атмосфере водорода образуются метастабильные твердые растворы с большим содержанием меди, чем в атмосфере гелия. Это в первую очередь связано с тем, что температуры окончания разложения в восстановительной атмосфере ниже, чем в инертной, и образовавшийся твердый раствор не успевает распасться на отдельные металлы. Наиболее оптимальными условиями получения метастабильных биметаллических порошков являются восстановительная атмосфера и температура окончания термоллиза ДКС. Содержание меди в метастабильных продуктах термоллиза не зависит от скорости нагрева.

ВЫВОДЫ

- 1) Синтезировано и охарактеризовано набором физико-химических методов 13 новых двойных комплексных солей. Методом РСА определены кристаллические структуры 8 ДКС. Установлено, что соединения ряда $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ML}_6]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Re}, \text{Os}$; $\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}$) изоструктурны и относятся к пространственной группе $\text{P}2_1/\text{m}$, а соединения ряда $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$ $\text{M} = \text{Ir}, \text{Pt}; \text{Re}; \text{Os}$ – к пространственной группе $\text{C} 2/\text{m}$.
- 2) Исследованы процессы термоллиза 13 соединений в различных газовых атмосферах, при различных температурных режимах. На основании данных, полученных комплексом физико-химических методов исследования, предложены стехиометрические механизмы процессов термоллиза.
- 3) Разработана методика синтеза фаз состава $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}[\text{IrCl}_6]$ ($x=0,50; 0,66; 0,80; 0,90$), являющихся изоморфными твердыми растворами, в структурах которых позиции $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ статистически замещены $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Показано совпадение соотношения содержания металлов как в растворе из которого производится осаждение, так и в образующемся твердом растворе.
- 4) В результате изучения термоллиза синтезированного ряда твердых растворов $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}[\text{IrCl}_6]$ ($x=0,50; 0,66; 0,80; 0,90$) обнаружено наличие экзотермического эффекта на начальной стадии, который связан с процессом восстановления $\text{Ir}(\text{IV})$ до $\text{Ir}(\text{III})$ аммиаком. Показано, что величина экзотермического эффекта уменьшается с увеличением содержания ионов $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ в твердом растворе ДКС. Продуктами термоллиза являются одно- или двухфазные высокодисперсные твердые растворы $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}$.
- 5) В результате изучения влияния атмосферы на фазовый состав продуктов термоллиза в системе рутений-иридий, найдено, что около границ двухфазной области фазовой диаграммы в восстановительной атмосфере образуются двухфазные продукты термоллиза, а в инертной однофазные.
- 6) В результате исследования термических свойств $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ в различных газовых средах и при различных скоростях нагрева, а также изучения промежуточных продуктов разложения в атмосфере гелия, предложен стадийный механизм термоллиза данного соединения.

- 7) Показано, что использование в качестве предшественников наносплавов двойных комплексных солей позволяет получать метастабильные твердые растворы даже в случае практически несмешивающихся в равновесных условиях металлов, таких как рутений и медь. В частности, продемонстрирована возможность получения метастабильных твердых растворов в системе Ru—Cu с содержанием Cu до 23 ат. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Двойные комплексные соли являются удобными объектами для исследования процессов получения биметаллических наноразмерных систем. Как правило, такие соли могут быть синтезированы с высоким выходом, они устойчивы длительное время при хранении. ДКС могут быть использованы для дальнейшего синтеза нанесенных катализаторов, в том числе и в фазе носителя, что позволяет получать новые каталитические системы на основе твердых растворов металлов и/или оксидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Раков Э.Г. Неорганические наноматериалы. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. - 477 с.
2. Беляев А.В. Химико-технологические проблемы платиновых металлов при переработке отработанного ядерного топлива // Журнал структурной химии. - 2003. - Т. 44. - N. 1. - С. 39-48.
3. Mun C., Cantrel L., Madic C. Review of Literature on Ruthenium Behavior in Nuclear Power Plant Severe Accidents // Nuclear Technology. - 2006. - V. 156. - N. 3. - P. 322-346.
4. He X., Liang S.-H., Li J.-H., Liu B.-X. Atomistic mechanism of interfacial reaction and asymmetric growth kinetics in an immiscible Cu-Ru system at equilibrium // Physical Review B. - 2007. - V. 75. - N. 4. - P. 045431 (1-10).
5. Marinkovic N.S., Vukmirovic M.B., Adzic R.R. Some Recent Studies in Ruthenium Electrochemistry and Electrocatalysis // Modern Aspects of Electrochemistry. - 2008. - V. 42. - P. 1-52.
6. Krishnan P., Yang T.-H., Lee W.-Y., Kim C.-S. PtRu-LiCoO₂—an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions // Journal of Power Sources. - 2005. - V. 143. - N. 1–2. - P. 17-23.
7. Demirci U.B., Garin F. Ru-based bimetallic alloys for hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate // Journal of Alloys and Compounds. - 2008. - V. 463. - N. 1–2. - P. 107-111.
8. Williams J.O., Mahmood T. Cyclic voltammetry of supported «cluster» catalysts containing Pt, Ru and Cu // Applications of Surface Science. - 1980. - V. 6. - N. 1. - P. 62-70.
9. Dameron A.A., Olson T.S., Christensen S.T., Leisch J.E., Hurst K.E., Pylypenko S., Bult J.B., Ginley D.S., O'Hayre R.P., Dinh H.N., Gennett T. Pt–Ru Alloyed Fuel Cell Catalysts Sputtered from a Single Alloyed Target // ACS Catalysis. - 2011. - V. 1. - N. 10. - P. 1307-1315.
10. Norskov J.K., Rossmeisl J., Logadottir A., Lindqvist L., Kitchin J.R., Bligaard T., Jónsson H. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode // The Journal of Physical Chemistry B. - 2004. - V. 108. - N. 46. - P. 17886-17892.

11. Long N.V., Yang Y., Minh Thi C., Minh N.V., Cao Y., Nogami M. The development of mixture, alloy, and core-shell nanocatalysts with nanomaterial supports for energy conversion in low-temperature fuel cells // *Nano Energy*. - 2013. - V. 2. - N. 5. - P. 636-676.
12. Hansen H.A., Man I.C., Studt F., Abild-Pedersen F., Bligaard T., Rossmeisl J. Electrochemical chlorine evolution at rutile oxide (110) surfaces // *Physical Chemistry Chemical Physics*. - 2010. - V. 12. - N. 1. - P. 283-290.
13. Zeradjanin A.R., Menzel N., Strasser P., Schuhmann W. Role of Water in the Chlorine Evolution Reaction at RuO₂-Based Electrodes—Understanding Electrocatalysis as a Resonance Phenomenon // *ChemSusChem*. - 2012. - V. 5. - N. 10. - P. 1897-1904.
14. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles // *Chemical Reviews*. - 2008. - V. 108. - N. 3. - P. 845-910.
15. Brown H.C., Brown C.A. New, Highly Active Metal Catalysts for the Hydrolysis of Borohydride // *Journal of the American Chemical Society*. - 1962. - V. 84. - N. 8. - P. 1493-1494.
16. Chyan O., Arunagiri T.N., Ponnuswamy T. Electrodeposition of Copper Thin Film on Ruthenium: A Potential Diffusion Barrier for Cu Interconnects // *Journal of The Electrochemical Society*. - 2003. - V. 150. - N. 5. - P. C347-C350.
17. Miller J.M., Dunn B., Tran T.D., Pekala R.W. Deposition of Ruthenium Nanoparticles on Carbon Aerogels for High Energy Density Supercapacitor Electrodes // *Journal of The Electrochemical Society*. - 1997. - V. 144. - N. 12. - P. L309-L311.
18. Kim D., Lee H.-B.-R., Yoon J., Kim H. Ru nanodot synthesis using CO₂ supercritical fluid deposition // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. - 2013. - V. 74. - N. 5. - P. 664-667.
19. Ezhilvalavan S., Tseng T.-Y. Progress in the developments of (Ba,Sr)TiO₃ (BST) thin films for Gigabit era DRAMs // *Materials Chemistry and Physics*. - 2000. - V. 65. - N. 3. - P. 227-248.
20. Ganguly S., Kabir M., Datta S., Sanyal B., Mookerjee A. Magnetism in small bimetallic Mn-Co clusters // *Physical Review B*. - 2008. - V. 78. - N. 1. - P. 014402.
21. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Рошан Н.Р. Взаимодействие рутения с металлами платиновой группы // *Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем; сб.науч.тр.* - Москва: Наука, 1973. - С. 47-49.

22. Гольдшмидт В.М. Кристаллохимия. - Ленинград: Химтеорет, 1937. - 64 с.
23. Солодовников С.Ф. Основы кристаллохимии. - Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2012. - 223 с.
24. Rudy E., Kieffer B., Froehlich H. Untersuchungen im System Ruthenium-Rhenium // Zeitschrift für Metallkunde. - 1962. - V. 53. - N. 2. - P. 90-93.
25. Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Полякова В.П. Диаграмма состояния сплавов системы рутений-рений // Журнал неорганической химии. - 1962. - V. 7. - N. 2. - С. 449-442.
26. JCPDS-PDF database - International Centre for Diffraction Data. - 1999. - PCPDFWIN, - v.2.02.
27. Шубин Ю.В., Филатов Е.Ю., Байдина И.А., Юсенко К.В., Задесенец А.В., Коренев С.В. Синтез $[M(NH_3)_5Cl](ReO_4)_2$ (M=Cr, Co, Ru, Rh, Ir), изучение продуктов термолитиза. Кристаллическая структура $[Rh(NH_3)_5Cl](ReO_4)_2$ // Журнал структурной химии. - 2006. - Т. 47. - N. 6. - С. 1115-1123.
28. Yusenko K., Shusharina E., Baidina I., Gromilov S. Crystal structures and properties of $[M(NH_3)_5Cl]_2[Re_6S_8(CN_6)]_3H_2O$ // Acta Crystallographica: 24th European Crystallographic Meeting. - Marrakesh, - 2007. - V. A63. - P.158.
29. Тылкина М.А., Полякова В.П., Савицкий Е.М. Диаграмма состояния сплавов осмий-рутений // Журнал неорганической химии. - 1962. - Т. 7. - N. 6. - С. 1467-1469.
30. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. - Москва: Машиностроение, 2001. - Т.3. - книга 1. - С.733 - 734 (Os-Ru), С. 108-109 (Ir-Ru) / Т.3. - книга 2. - С. 49 (Pt-Ru), С. 119 - 120 (Re-Ru).
31. Raub E. Metals and alloys of the platinum group // Journal of the Less Common Metals. - 1959. - V. 1. - N. 1. - P. 3-18.
32. Еременко В.Н., Хоружа В.Г., Штепа Т.Д. Температуры невариантных равновесий в системах Zr-Ru и Ru-Ir // Изв. АН СССР. Серия Металлы. - 1988. - Т. 1. - С. 197-202.
33. Raub E. Die Ruthenium-Iridium-Legierungen // Zeitschrift für Metallkunde. - 1964. - V. 55. - N. 6. - P. 316-320.

34. Hutchinson J.M. Solubility Relationships in the Ruthenium-Platinum System // *Platinum Metals Review*. - 1972. - V. 16. - N. 3. - P. 88-90.
35. Немилов В.А., Рудницкий А.А. О сплавах платины с рутением // *Известия АН СССР. Серия химическая*. - 1937. - Т. 1. - С. 33-40.
36. Шубин Ю.В., Коренев С.В. Исследование комплексных солей $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4]\text{H}_2\text{O}$ и продуктов их термического разложения // *Журнал неорганической химии*. - 2002. - Т. 47. - N. 11. - С. 1812-1816.
37. Агеев Н.В., Кузнецов В.Г. Рентгенографическое исследование сплавов платины с рутением // *Известия АН СССР. Серия химическая*. - 1937. - Т. 4. - С. 753-755.
38. Chu D., Gilman S. Methanol Electro-oxidation on Unsupported Pt- Ru Alloys at Different Temperatures // *Journal of The Electrochemical Society*. - 1996. - V. 143. - N. 5. - P. 1685-1690.
39. Плюснина О., Емельянов В.А., Байдина И.А., Корольков И.В., Громилов С.А. Синтез, строение и свойства $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{PdCl}_4]$ // *Журнал структурной химии*. - 2007. - Т. 48. - N. 1. - С. 114-121.
40. Плюснина О., Емельянов В.А., Байдина И.А., Плюснин П.Е., Громилов С.А. Строение и термические свойства двойных комплексных солей $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{PtCl}_4]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}=\text{Pt}, \text{Pd}$ // *Журнал структурной химии*. - 2011. - Т. 52. - N. 1. - С. 144-154.
41. Raevskaya M.V., Yanson I.E., Tatarkina A.L., Sokolova I.G. S. The effect of nickel on interaction in the copper - ruthenium system // *Journal of the Less-Common Metals*. - 1987. - V. 132. - P. 237-242.
42. Linde J.O. Elektrische Eigenschaften verdünnter Mischkristallegierungen III. Widerstand von Kupfer- und Goldlegierungen. Gesetzmäßigkeiten der Widerstandserhöhungen // *Annalen der Physik*. - 1932. - V. 407. - N. 2. - P. 219-248.
43. Янсон И.Э., Раевская М.В., Татаркина А.Л. Фазовые равновесия в тройной системе медь-никель-рутений при 770 К // *Вестник Московского Университета. Серия 2, Химия*. - 1987. - Т. 28. - N. 2. - С. 195-198.

44. Okamoto H. Cu-Ru (Copper-Ruthenium) // *Journal of Phase Equilibria*. - 1992. - V. 13. - N. 4. - P. 440.
45. Subramanian P.R., Laughlin D.E. Cu-Ru (Copper-Ruthenium) // *Binary Alloy Phase Diagrams* / Edited by T.B. Massalski. - 1990. - V.2. - P. 1467-1468.
46. Niessen A.K., de Boer F.R., Boom R., de Châtel P.F., Mattens W.C.M., Miedema A.R. Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys II // *Calphad*. - 1983. - V. 7. - N. 1. - P. 51-70.
47. Alonso J.A., Hojvat de Tandler R. Mechanism of amorphisation in Cu–Ru, a binary alloy with a positive heat of mixing // *Physics and Chemistry of Liquids*. - 2008. - V. 46. - N. 6. - P. 669-675.
48. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. - Москва: Академия, 2007. - 240 с.
49. Родунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах. - Москва: Техносфера, 2010. - 352 с.
50. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. - Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2008. - 365 с.
51. Fecht H.J. Nanostructure formation by mechanical attrition // *Nanostructured Materials*. - 1995. - V. 6. - N. 1–4. - P. 33-42.
52. Yavari A.R., Desré P.J., Benameur T. Mechanically driven alloying of immiscible elements // *Physical Review Letters*. - 1992. - V. 68. - N. 14. - P. 2235-2238.
53. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2005. - 416 с.
54. Сергеев Г.Б. Нанохимия. - Москва: МГУ, 2003. - 288 с.
55. Пул Ч.-мл., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. - Москва: Техносфера, 2009. - 336 с.
56. Sugunakar Reddy R., Kamaraj M., Kamachi Mudali U., Chakravarthy S.R., Sarathi R. Generation and Characterization of Zirconium Carbide Nanoparticles by Wire Explosion Process // *Materials Transactions*. - 2012. - V. 53. - N. 8. - P. 1420-1424.
57. Jones A.C., Hitchman M.L. *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*. - Royal Society of Chemistry, 2009. - 582 p.

58. Emslie D.J.H., Chadha P., Price J.S. Metal ALD and pulsed CVD: Fundamental reactions and links with solution chemistry // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2013. - V. 257. - N. 23–24. - P. 3282-3296.
59. Liu M., Zhang J., Liu J., Yu W.W. Synthesis of PVP-stabilized Pt/Ru colloidal nanoparticles by ethanol reduction and their catalytic properties for selective hydrogenation of ortho-chloronitrobenzene // *Journal of Catalysis*. - 2011. - V. 278. - N. 1. - P. 1-7.
60. Muthuswamy N., de la Fuente J.L.G., Tran D.T., Walmsley J., Tsyarkin M., Raaen S., Sunde S., Ronning M., Chen D. Ru@Pt core-shell nanoparticles for methanol fuel cell catalyst: Control and effects of shell composition // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2013. - V. 38. - N. 36. - P. 16631-16641.
61. Li B., Higgins D.C., Zhu S., Li H., Wang H., Ma J., Chen Z. Highly active Pt–Ru nanowire network catalysts for the methanol oxidation reaction // *Catalysis Communications*. - 2012. - V. 18. - P. 51-54.
62. Nagao D., Shimazaki Y., Kobayashi Y., Konno M. Synthesis of Pt–Ru nanoparticles with a bifunctional stabilizer // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. - 2006. - V. 273. - N. 1–3. - P. 97-100.
63. Zeng J., Han M., Lu X., Chen D., Liao S. Highly ordered and surfactant-free Pt_xRu_y bimetallic nanocomposites synthesized by electrostatic self assembly for methanol oxidation reaction // *Electrochimica Acta*. - 2013. - V. 112. - P. 431-438.
64. Руднев А.В., Лысакова А.С., Плюснин П.Е., Бауман Ю.И., Шубин Ю.В., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Буянов Р.А. Синтез, структура и каталитическая активность при разложении хлоруглеродов // *Неорганические материалы*. - 2014. - Т. 50. - N. 6. - С. 1-7.
65. Пархоменко В.Д., Сорока П.И., Краснокутский Ю.И., Верещак В.Г. Плазмохимические методы получения порошкообразных веществ и их свойства // *Журнал Всесоюзного Химического Общества им. Д.И. Менделеева*. - 1991. - Т. 36. - N. 2. - С. 161-167.
66. Филатов Е.Ю., Новопашин С.А., Коренев С.В. Плазменнодуговой синтез биметаллических наночастиц Co–Pt и Fe–Pt в углеродной матрице // *Журнал неорганической химии*. - 2013. - Т. 58. - N. 1. - С. 82-88.

67. Crisafulli C., Maggiore R., Sciré S., Solarino L., Galvagno S. Effect of precursor on the catalytic behaviour of Ru-Cu/MgO // *Journal of Molecular Catalysis*. - 1990. - V. 63. - N. 1. - P. 55-63.
68. Crisafulli C., Galvagno S., Maggiore R., Sciré S., Saeli A. Performance of supported Ru-Cu bimetallic catalysts prepared from nitrate precursors // *Catalysis Letters*. - 1990. - V. 6. - N. 1. - P. 77-83.
69. Koh A.C.W., Chen L., Leong W.K., Ang T.P., Johnson B.F.G., Khimyak T., Lin J. Ethanol steam reforming over supported ruthenium and ruthenium–platinum catalysts: Comparison of organometallic clusters and inorganic salts as catalyst precursors // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2009. - V. 34. - N. 14. - P. 5691-5703.
70. Álvarez-Rodríguez J., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I., Arcoya-Martín A. Surface and structural effects in the hydrogenation of citral over RuCu/KL catalysts // *Microporous and Mesoporous Materials*. - 2006. - V. 97. - N. 1–3. - P. 122-131.
71. Narayan R.L., King T.S. Hydrogen adsorption states on silica-supported Ru–Ag and Ru–Cu bimetallic catalysts investigated via microcalorimetry // *Thermochimica Acta*. - 1998. - V. 312. - N. 1–2. - P. 105-114.
72. Maggiore R., Crisafulli C., Scire S., Galvagno S. Effect of Catalyst Preparation on the Performance of Supported Ru-Cu Bimetallic Systems // *Studies in Surface Science and Catalysis*. - 1993. - V. 75. - P. 1871-1874.
73. Asedegbega-Nieto E., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I. Study of CO chemisorption on graphite-supported Ru–Cu and Ni–Cu bimetallic catalysts // *Thermochimica Acta*. - 2005. - V. 434. - N. 1–2. - P. 113-118.
74. Huang L., Choplin A., Basset J.M., Siriwardane V., Shore S.G., Mathieu R. A surface organometallic approach to the process of formation of bimetallic particles from bimetallic supported molecular clusters // *Journal of Molecular Catalysis*. - 1989. - V. 56. - N. 1–3. - P. 1-19.
75. Thomas J.M., Johnson B.F.G., Raja R., Sankar G., Midgley P.A. High-Performance Nanocatalysts for Single-Step Hydrogenations // *Accounts of Chemical Research*. - 2002. - V. 36. - N. 1. - P. 20-30.

76. Shephard D.S., Maschmeyer T., Sankar G., Thomas J.M., Ozkaya D., Johnson B.F.G., Raja R., Oldroyd R.D., Bell R.G. Preparation, Characterisation and Performance of Encapsulated Copper–Ruthenium Bimetallic Catalysts Derived from Molecular Cluster Carbonyl Precursors // *Chemistry – A European Journal*. - 1998. - V. 4. - N. 7. - P. 1214-1224.
77. Helgadottir I.S., Arquillière P.P., Bréa P., Santini C.C., Haumesser P.H., Richter K., Mudring A.V., Aouine M. Synthesis of bimetallic nanoparticles in ionic liquids: Chemical routes vs physical vapor deposition // *Microelectronic Engineering*. - 2013. - V. 107. - P. 229-232.
78. Torigoe K., Esumi K. Preparation of bimetallic silver-palladium colloids from silver(I) bis(oxalato)palladate(II) // *Langmuir*. - 1993. - V. 9. - N. 7. - P. 1664-1667.
79. Torigoe K., Nakajima Y., Esumi K. Preparation and characterization of colloidal silver-platinum alloys // *The Journal of Physical Chemistry*. - 1993. - V. 97. - N. 31. - P. 8304-8309.
80. Костин Г.А., Бородин А.О., Куратьева Н.В., Семитут Е.Ю. Синтез, структура и термолит новых гетерометаллических комплексов кобальта, никеля и меди с анионом $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]^{2-}$ в качестве лиганда // *Координационная химия*. - 2013. - Т. 39. - N. 4. - С. 1-7.
81. Коренев С.В., Венедиктов А.Б., Шубин Ю.В., Громилов С.А., Юсенко К.В. Синтез и структура двойных комплексов платиновых металлов - предшественников металлических материалов // *Журнал структурной химии*. - 2003. - Т. 44. - N. 1. - С. 58-73.
82. Коренев С.В., Шубин Ю.В., Плюснин П.Е., Мартынова С.А., Снытников П.В. Двойные комплексные соли-перспективные предшественники полиметаллических материалов // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тезисы докладов. - Санкт-Петербург, 2009. - С. 299.
83. Zadesenets A., Filatov E., Plyusnin P., Baidina I., Dalezky V., Shubin Y., Korenev S., Bogomyakov A. Bimetallic single-source precursors $[\text{M}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = Pd, Pt) for the one run synthesis of CoPd and CoPt magnetic nanoalloys // *Polyhedron*. - 2011. - V. 30. - N. 7. - P. 1305-1312.
84. Коренев С.В., Филатов С.В., Шубин Ю.В., Михеев А.Н., Громилов С.А., Венедиктов А.Б., Митькин В.Н., Култышев Р.Г. Изучение процессов термического разложения соли $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$ в различных условиях // *Журнал неорганической химии*. - 1996. - Т. 41. - N. 5. - С. 770-776.

85. Шубин Ю.В., Задесенец А.В., Венедиктов А.Б., Коренев С.В. Синтез, рентгенометрические характеристики и термические свойства двойных комплексных солей состава $[M(NH_3)_5Cl][M'Br_4]$ ($M = Rh, Ir, Co, Cr, Ru$; $M' = Pt, Pd$) // Журнал неорганической химии. - 2006. - Т. 51. - N. 2. - С. 245-252.
86. Filatov E.Y., Shubin Y.V., Korenev S.V. Study of nanoalloys formation mechanism from single-source precursors $[M(NH_3)_5Cl](ReO_4)_2$, $M = Rh, Ir$ // Zeitschrift für Kristallographie Supplement. - 2007. - V. 26. - P. 283-288.
87. Юсенко К.В., Громилов С.А., Байдина И.А., Корольков И.В., Живонитко В.В., Венедиктов А.Б., Коренев С.В. Кристаллическое строение двойных комплексных солей состава $[M(NH_3)_5Cl]_2[IrCl_6]Cl_2$ ($M = Co, Rh, Ir$) // Журнал структурной химии. - 2003. - Т. 44. - N. 1. - С. 74-83.
88. Громилов С.А., Коренев С.В., Корольков И.В., Юсенко К.В., Байдина И.А. Синтез неравновесных твердых растворов Ir_xRe_{1-x} , кристаллическая структура $[Ir(NH_3)_5Cl]_2[ReCl_6]Cl_2$ // Журнал структурной химии. - 2004. - Т. 45. - N. 3. - С. 508-515.
89. Корольков И.В., Громилов С.А., Юсенко К.В., Байдина И.А., Коренев С.В. Кристаллическая структура $[Ir(NH_3)_5Cl]_2[OsCl_6]Cl_2$. Кристаллохимический анализ системы иридий-осмий // Журнал структурной химии. - 2005. - Т. 46. - N. 6. - С. 1095-1103.
90. Громилов С.А., Шубин Ю.В., Губанов А.И., Максимовский Е.А., Коренев С.В. Рентгенографическое изучение продуктов термолиза $(NH_4)_2[OsCl_6]_x[PtCl_6]_{1-x}$ // Журнал структурной химии. - 2009. - Т. 50. - N. 6. - С. 1174-1178.
91. Корольков И.В., Губанов А.И., Юсенко К.В., Байдина И.А., Громилов С.А. Синтез неравновесных твердых растворов Pt_xOs_{1-x} . Кристаллическая структура $[Pd(NH_3)_4][OsCl_6]$ // Журнал структурной химии. - 2007. - Т. 48. - N. 3. - С. 530-536.
92. Громилов С.А., Дьячкова Т.В., Тютюник А.П., Зайнулин Ю.Г., Губанов А.И., Черепанова С.В. Исследование продукта термобарической обработки $Pt_{0,25}Os_{0,75}$ // Журнал структурной химии. - 2008. - Т. 49. - N. 2. - С. 394-397.
93. Ohyoshi A., Hiraki S., Kawasaki H. Thermal Decomposition Reaction of Halogenoammineruthenium(III) Halide Complexes // Bulletin of the Chemical Society of Japan. - 1974. - V. 47. - N. 4. - P. 841-846.

94. Ohyoshi A., Kohata S., Nishimori M., Shimura Y., Iwasaki N. Studies of the Ruthenium(III) Complexes. XII Kinetic Studies of the Deammonation-anation Reactions of Halogenopentaammineruthenium (III) Complexes in the Solid State // Bulletin of the Chemical Society of Japan. - 1976. - V. 49. - N. 5. - P. 1284-1288.
95. Kane-Maguire L.A.P., Clack D.W. The noble metals // Inorganic Chemistry of the Transition Elements / Edited by B.F.G. Johnson. - The Royal Society of Chemistry, 1976.- V. 4. - P. 329-434.
96. Seddon E.A., Seddon K.R. The Chemistry of Ruthenium. - Elsevier Science Limited, 1984. - 1373 p.
97. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Theory and Applications in Inorganic Chemistry, 6th edition.- New Jersey: John Wiley, 2009. - part A. - 419 p.
98. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, 6th edition.- New Jersey: John Wiley, 2009. - part B. - 408 p.
99. Bee M.W., Kettle S.F.A., Powell D.B. Vibrational spectra of ruthenium, rhodium, osmium and iridium acidopentammines // Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. - 1974. - V. 30. - N. 1. - P. 139-150.
100. Sheldrick G.M. SHELXS – 97 and SHELXL. Programm for refinement of Crystal Structure. - University of Göttingen, Germany. - 1997.
101. Бонштедт-Куплетская А.М. Определение удельного веса минералов. - Москва: Изд-во АН СССР, 1951. - 56 с.
102. Громилов С.А., Корнев С.В., Байдина И.А., Корольков И.В., Юсенко К.В. Синтез $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$ (M = Re, Os, Ir), изучение продуктов их термоллиза. Кристаллическая структура $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$ // Журнал структурной химии. - 2002. - Т. 43. - N. 3. - С. 527-534.
103. Kraus W., Nolze G. Powder Cell v.2.4, Program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. - Federal Institute for Materials Research and Testing. - Berlin, Germany. - 2000.

104. Krumm S. An interactive Windows program for profile fitting and size/strain analysis. - Materials Science Forum. - 1996. - V. 228- 231. - P. 183-188.
105. Retgers J.W. Das spezifische Gewicht isomorpher Mischungen // Zeitschrift für Physikalische Chemie. - 1889. - V. 3. - P. 497-561.
106. OriginPro 8.5.1 SR 2. (b315) - Origin Lab Corporation. - Northampton, USA. - 2003.
107. NETZSCH Proteus Thermal analysis v.4.8.1. - NETZSCH-Gerätebau. - Bayern, Germany. - 2005.
108. Мартынова С.А., Юсенко К.В., Корольков И.В., Громилов С.А. Синтез, свойства и продукты термического разложения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$ // Координационная химия. - 2007. - Т. 33. - N. 7. - С. 541-546.
109. Емельянов В.А., Храненко С.П., Беляев А.В. Нитрозирование хлоридных комплексов рутения // Журнал неорганической химии. - 2001. - Т. 46. - N. 3. - С. 404-411.
110. Kushch L.A., Kurochkina L.S., Yagubskii E.B., Shilov G.V., Aldoshin S.M., Emel'yanov V.A., Shvachko Y.N., Mironov V.S., Schaniel D., Woike T., Carbonera C., Mathonière C. Bifunctional Materials Based on the Photochromic Cation $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ with Paramagnetic Metal Complex Anions // European Journal of Inorganic Chemistry. - 2006. - V. 2006. - N. 20. - P. 4074-4085.
111. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: справочник / Под. ред. акад. И.И. Черняева. - Москва: Наука, 1964. - 339 с.
112. Руководство по неорганическому синтезу / Под. ред. Г. Брауэра. - Москва: Мир, 1985. - Т.4. - 447 с.
113. Реми Г. Курс неорганической химии. - Москва: Мир, 1966. - 836 с.
114. Vogt L.H., Katz J.L., Wiberley S.E. The Crystal and Molecular Structure of Ruthenium-Sulfur Dioxide Coordination Compounds. I. Chlorotetraammine(sulfur dioxide)ruthenium (II) Chloride // Inorganic Chemistry. - 1965. - V. 4. - N. 8. - P. 1157-1163.
115. Lawrance G.A., Lay P.A., Sargeson A.M., Taube H. Pentaammineruthenium (III), pentaammineruthenium (II), and binuclear decaaminediruthenium (III)/(II) complexes // Inorganic Syntheses / Editor by J.M. Shreeve.- Inorganic Syntheses, Inc., 1986.- V. 24. - P. 257-263.
116. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. - Москва: Дрофа, 2008. - 685 с.

117. Мартынова С.А., Юсенко К.В., Корольков И.В., Громилов С.А. Синтез и свойства комплексов, содержащих гексахлороплатинат (IV) и хлоропентааммин рутения (III) // XVIII Международная Чернаевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: Тезисы докладов, часть I. - Москва, 2006. - С. 186-187.
118. Мартынова С.А., Юсенко К.В., Корольков И.В., Громилов С.А. Изучение твердых растворов состава Ru_xIr_{1-x} , полученных путем термолиза координационных соединений // Журнал неорганической химии. - 2007. - Т. 52. - N. 11. - С. 1843-1848.
119. Корольков И.В., Мартынова С.А., Юсенко К.В., Коренев С.В. Двойные и комплексные соли с катионом $[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$ и $[OsCl_6]^{2-}$ в качестве аниона: синтез и свойства. Кристаллическая структура $[Ru(NH_3)_5Cl]_2[OsCl_6]Cl_2$ // Журнал неорганической химии. - 2010. - Т. 55. - N. 9. - С. 1429-1433.
120. Мартынова С.А., Юсенко К.В., Корольков И.В., Громилов С.А. Исследование комплексов-предшественников металлических твердых растворов состава Ru_xIr_{1-x} // XVIII Международная Чернаевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: Тезисы докладов, часть I. - Москва, 2006. - С. 45-47.
121. Martynova S.A., Filatov E.Y., Korenev S.V., Kuratieva N.V., Sheludyakova L.A., Plusnin P.E., Shubin Y.V., Slavinskaya E.M., Boronin A.I. Low temperature synthesis of Ru-Cu alloy nanoparticles with the compositions in the miscibility gap // Journal of Solid State Chemistry. - 2014. - V. 212. - P. 42-47.
122. Larionova J., Mombelli B., Sanchiz J., Kahn O. Magnetic Properties of the Two-Dimensional Bimetallic Compounds $(NBu_4)[M^{II}Ru^{III}(ox)_3]$ (NBu_4 = Tetra-n-butylammonium; $M = Mn, Fe, Cu$; $ox = Oxalate$) // Inorganic Chemistry. - 1998. - V. 37. - N. 4. - P. 679-684.
123. Мартынова С.А., Юсенко К.В., Корольков И.В., Байдина И.А., Коренев С.В. Рентгенографическое исследование $[Ru(NH_3)_5Cl][ReCl_6]$ и $[Ru(NH_3)_5Cl]_2[ReCl_6]Cl_2$ и продуктов их термолиза. Кристаллохимический анализ системы Ru-Re // Журнал структурной химии. - 2009. - Т. 50. - N. 1. - С. 126-132.
124. Юсенко К.В., Громилов С.А., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Корольков И.В., Дребущак Т.Н., Басова Т.В., Коренев С.В. Синтез, структура и исследование термолиза гексабромоплатината (IV) хлоропентаамминродия (III) // Журнал структурной химии. - 2002. - Т. 43. - N. 4. - С. 699-705.

125. Garnier E. Structure of bis[pentaamminechloroiridium(III)] hexachloroplatinate(IV) dichloride // *Acta Crystallographica Section C*. - 1993. - V. 49. - N. 3. - P. 578-580.
126. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD // Fachinformationzentrum FIZ/NIST, Karlsruhe, Germany. - v. 1.9.4., Release: 2014-1.
127. Korolkov I.V., Martynova S.A., Yusenko K.V., Korenev S.V. Double complex salts with $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ cation and $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ anion: synthesis and properties. Crystal structure of the $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$ // *Acta Crystallographica: 25th European Crystallographic meeting, ECM 25*. - Istanbul, Turkey, 2009. - V. A65. - P. 284-285.
128. Armentano D., Martínez-Lillo J. Hexachlororhenate(IV) salts of ruthenium(III) cations: X-ray structure and magnetic properties // *Inorganica Chimica Acta*. - 2012. - V. 380. - P. 118-124.
129. Мартынова С.А., Филатов Е.Ю., Корнев С.В. Синтез и свойства солей, содержащих диоксалатocupрат (II) и аминокомплексы рутения (III), а также продуктов их термического разложения // *Материалы XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2008»*, Химия. - Москва, 2008. - С. 391.
130. Filatov E.Y., Martynova S.A., Korenev S.V., Shubin Y.V. Synthesis and properties of dioxalatocuprates (II) and ruthenium (III) aminocomplexes salts // *Acta Cryst. XXI Congress of the International Union of Crystallography: book of abstracts*. - Osaka, 2008. - V. A64. - P. C422.
131. Kushch L.A., Plotnikova L.S., Yu N.S., Emel'yanov V.A., Yagubskii E.B., Shilov G.V., Aldoshin S.M. Potential photomagnetic materials based on cation photochromic mononitrosyl complex of ruthenium // *Journal of Physics IV France*. - 2004. - V. 114. - P. 459-462.
132. Мартынова С.А., Юсенко К.В., Шелудякова Л.А., Асанова Т.И., Плюснин П.Е., Асанов И.П., Корнев С.В. Изучение процесса термического разложения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ // *XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тезисы докладов*. - Казань, 2014. - С. 646.
133. Asanova T., Asanov I., Kim M.-G., Gerasimov E., Zadesenets A., Plyusnin P., Korenev S. On formation mechanism of Pd–Ir bimetallic nanoparticles through thermal decomposition of $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$ // *Journal of Nanoparticle Research*. - 2013. - V. 15. - N. 10. - P. 1-15.
134. Мартынова С.А., Юсенко К.В. Двойные комплексные соли с катионом $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и $[\text{M}\Gamma]^{2-}$ (M=Pt, Ir, Re, Os; $\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}$) в качестве анаонов // *Материалы*

XLV Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», Химия. - Новосибирск, 2007. - С. 108-109.

135. Yusenko K.V., Korolkov I.V., Martynova S.A., Gromilov S.A. Ru-Re, Ru-Os, and Re-Os solid solutions - preparation under mild conditions, powder XRD investigation and phase diagram analysis // Zeitschrift für Kristallographie Supplement. - 2009. - V. 30. - P. 269-275.

136. Мартынова С.А., Филатов Е.Ю., Коренев С.В., Шубин Ю.В. Термическое разложение $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$ в различных атмосферах // XX Международная Чернаевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: Сборник тезисов. - Красноярск, 2013. - С. 49.

137. Мартынова С.А., Филатов Е.Ю., Шелудякова Л.А., Плюснин П.Е., Коренев С.В. Изучение процесса термолиза ДКС, содержащих рутений и медь, различными физико-химическими методами // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тезисы докладов. - Казань, 2014. - С. 191.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1П

**Данные ИК-спектров для ДКС состава 1:1, исходного хлоропентааммина рутения
и синтезированных бромидов рутения и иридия**

Соединение	Полосы колебаний в ИК-спектрах, см ⁻¹										
	$\nu(\text{NH}_3)$	$\delta_d(\text{NH}_3), \text{с}$	$\delta_s(\text{NH}_3)$		$\rho_r(\text{NH}_3), \text{ср}$	$\nu(\text{RuN}), \text{сл}$ $\nu(\text{IrN}), \text{сл}$		$\nu(\text{IrCl}), \text{ср}$	$\nu(\text{RuCl}), \text{ср}$ $\nu(\text{RuBr})$	$\delta(\text{NRuN}), \text{ш.}$	$\nu(\text{IrBr})/ \nu(\text{PtBr}) \text{с}$
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	3262 (с) 3159 (ср)	1619	-	1300	806	88	65, 456	-	306	253	-
RuBr_3									276 с. 224 с.		
IrBr_3											23 2
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$	3290 (с) 3233 (ср) 3181 (ср)	1615	-	1312	788		47	320	289	259	-
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$	3290 (с) 3232 (ср) 3181 (ср)	1685 пл. 1612 1529 пл.	1344сл.	1310с.	785	49	47				
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$	3282(с) 3217(ср) 3169(ср)	1610	-	1309с.	783		42	322		257	224

[Ru(NH ₃) ₅ Cl][PtBr ₆]	3273(с) 3213(ср) 3172 (ср)	1675 пл. 1606 1525 пл.	-	1307с.	778	40	45	-	319	256 пл.	236
[Ru(NH ₃) ₅ Cl][ReCl ₆]	3289(с) 3230(ср), 3178 (ср)	1609	-	1305с.	783		46				
[Ru(NH ₃) ₅ Cl][OsCl ₆]	3289(с) 3230(ср) 3179 (ср)	1613	-	1309с.	786		46				
[Ir(NH ₃) ₅ Cl][IrCl ₆]	3275(с), 3214(ср)	1616	1349сл	1336с	857	17	73				
[Ru _{0,5} (Ir) _{0,5} (NH ₃) ₅ Cl] [IrCl ₆]	3285(с), 3232 (ср)	1616	-	1315	789		46				
[Ru _{0,66} (Ir) _{0,34} (NH ₃) ₅ Cl] [IrCl ₆]	3284(с) 3233(ср) 3180 (ср)	1614	-	1314	789		48				
[Ru _{0,8} (Ir) _{0,2} (NH ₃) ₅ Cl] [IrCl ₆]	3286(с), 3233(ср), 3182 (ср)	1614	-	1314	790		46				
[Ru _{0,9} (Ir) _{0,1} (NH ₃) ₅ Cl] [IrCl ₆]	3289(с) 3233(ср) 3183 (ср)	1615	-	1313	790		47				

Таблица 2П

Данные ИК-спектров ДКС состава 2:1 и твердых растворов ДКС

Соединение	Полосы колебаний в ИК-спектрах, см ⁻¹						
	$\nu(\text{NH}_3)$	$\delta_d(\text{NH}_3), \text{с}$	$\delta_s(\text{NH}_3)$		$\rho_r(\text{NH}_3), \text{ср}$	$\nu(\text{RuN}), \text{сл}$	
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$	3281 (с) 3246 (ср) 3162 (ср)	1613	1338	1306	787	480	448
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$	3285 (с) 3242 (ср) 3162 (ср)	1614	1339	1307	785	480	447
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$	3286 (с) 3161 (ср)	1616	-	1300	801	-	455
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$	3282 (с) 3163 (ср) 3087 (ср)	1615	-	1305	786	-	448

Положения максимумов полос поглощения (см^{-1}) в средней ИК-области для ДКС рутения и меди

ДКС	$\nu(\text{OH})+\nu(\text{NH}_3)$	$\nu(\text{NO})$	$(\delta_d(\text{NH}_3)+\nu_{\text{as}}(\text{CO}))$	деф. (НОН+ННН)	$\nu_s(\text{C-O})+\nu_s(\text{C-C})$	$(\delta_s(\text{NH}_3)(\text{H-N-H}))$	$\delta_{\text{sym}}(\text{NH}_3)+\nu_s(\text{C-O})$		$\nu_s(\text{C-O})+(\delta(\text{OCO}))$	$\rho_r(\text{NH}_3)\text{cp} + \text{Ox}$	$\nu(\text{Cu-Ow})$	$\nu(\text{Ru-NO})$
[Ru(NH ₃) ₅ Cl] [Cu(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)]	3450 3267с 3171 cp		1713 1666		1399 с	1313с	1280 с		893	810	665	
[RuNO(NH ₃) ₄ OH] [Cu(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) _{1,5}]	3676 3438с 3267с 2927cp	1853	1644		1406		1293	1074	850	795	679	638
[RuNO(NH ₃) ₅] ₂ [Cu(C ₂ O ₄) ₂] [Cu(C ₂ O ₄) ₂ H ₂ O] ₂	3285	1928	1659	1625	1412	1343	1283			798	671	610

Положения максимумов полос поглощения (см^{-1}) в дальней ИК-области
для ДКС содержащих рутений и медь

Соединение	$\nu(\text{Cu-Ow})$	$\nu(\text{Ru-OH})$	$\nu_s(\text{Cu-O}) + \nu_s(\text{C-C})$	$\nu(\text{Ru-N})$	$\delta(\text{O-C=O}) + \nu(\text{C-C})$	$\nu(\text{Ru-Cl})$	$\delta(\text{N-Ru-N})$
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	582		542	499 460	372 338	312	264
$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]$ $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{1,5}]$	598	579	538	496 472	377 338		284 274 259
$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$	590		536	489	338		283 276 258

Кристаллографические данные $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MX}_6]$, $\text{M} = \text{Ir, Pt, Re, Os}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$

Формула	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$
Характеристика			
Вес формульной единицы	620,60	624,62	626,61
a, Å	11,633(2)	11,593(2)	15,952(4)
b, Å	8,351(1)	8,318(1)	8,396(2)
c, Å	15,296(3)	15,234(3)	11,339(2)
β , град	90,86(2)	90,70(2)	104,62(0)
Пространственная группа	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$P2_1/m$
V, Å ³	1485,85	1468,97	1469,52
$D_{\text{выч}}$, г/см ³	2,774	2,824	2,826
Z	4	4	4

Формула	[Ru(NH ₃) ₅ Cl][PtCl ₆]	[Ru(NH ₃) ₅ Cl][IrBr ₆]	[Ru(NH ₃) ₅ Cl][PtBr ₆]*
Характеристика			
Вес формульной единицы	629,47	893,32	896,18
<i>a</i> , Å	15,184(3)	12,002(2)	11,917(2)
<i>b</i> , Å	8,332(1)	8,504(1)	8,396(1)
<i>c</i> , Å	11,310(2)	15,941(3)	15,966(3)
<i>β</i> , град	90,03(2)	90,78(1)	90,17(2)-
Пространственная группа	P2 ₁ /m	P2 ₁ /m	P2 ₁ /m
<i>V</i> , Å ³	1430,90(7)	1626,80(7)	1597,50(6)
<i>Z</i>	4	4	4

*- данные PCA

Кристаллографические данные для $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$, $\text{M} = \text{Pt, Ir, Re, Os}$

Формула	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$
Характеристика				
Вес формульной единицы	922,07	919,18	913,18	917,18
a , Å	11,288(2)	11,261(2)	11,309(2)	11,1849(2)
b , Å	7,938(1)	7,949(1)	8,014(1)	7,9528(1)
c , Å	13,433(2)	13,452(2)	13,450(2)	13,4122(2)
β , град	99,23(3)	99,47(1)	99,76(2)	99,76(2)
Пространственная группа	C2/m	C2/m	C2/m	C2/m
V , Å ³	1187,95(5)	1187,63(5)	1201,33(5)	1175,75(5)
$D_{\text{выч}}$, г/см ³	2,578	2,570	2,524	2,557
$D_{\text{изм}}$, г/см ³	2,60 ± 0,02	2,53 ± 0,02	-	-
Z	2	2	2	2

Кристаллографические данные для ДКС, содержащих рутений и медь

ДКС	[Ru(NH ₃) ₅ Cl][Cu(C ₂ O ₄) ₂ H ₂ O]	[RuNO(NH ₃) ₄ OH] [Cu(C ₂ O ₄) ₂ H ₂ O]·0,5H ₂ O	[RuNO(NH ₃) ₅] ₂ [Cu(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂] [Cu(C ₂ O ₄) ₂ H ₂ O] ₂ ·2H ₂ O
Эмпирическая формула	C ₄ H ₁₇ ClCuN ₅ O ₉ Ru	C ₈ H ₃₂ Cu ₂ N ₁₀ O ₂₃ Ru ₂	C ₁₂ H ₄₂ Cu ₃ N ₁₂ O ₃₂ Ru ₂
Молекулярная масса	478,90	965,68 (481,9)	1258,80
Тип кристаллической ячейки	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	7,6277(5)	7,1121(2)	10,6469(4)
<i>b</i> [Å]	13,1052(8)	10,3941(3)	11,3771(4)
<i>c</i> [Å]	14,9640(7)	10,6288(3)	16,0815(7)
α [°]	90	97,034(1)	80,561(1)
β [°]	97,852(2)	107,615(1)	82,228(1)
γ [°]	90	92,860(1)	88,122(1)
<i>V</i> [Å ³]	1481,81(15)	740,10(4)	1903,83(13)
<i>Z</i>	4	1	2
<i>D</i> _{выч.} , г/см ³	2,148	2,167	2,197
Размер кристалла [мм ³]	0,26×0,04×0,02	0,28×0,12×0,10	0,26×0,12×0,04
R фактор (по всем данным)	<i>R</i> ₁ = 0,0621, <i>wR</i> ₂ = 0,0636	<i>R</i> ₁ = 0,0281, <i>wR</i> ₂ = 0,0598	<i>R</i> ₁ = 0,0598, <i>wR</i> ₂ = 0,0905

Межатомные расстояния для структур $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot$, $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$,
 $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	Расстояние	Å	Расстояние	Å
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$	Ru1–N1	2,101(3)	Cu1–O12	1,943(3)
	Ru1–N2	2,101(3)	Cu1–O21	1,940(2)
	Ru1–N3	2,108(3)	Cu1–O22	1,934(3)
	Ru1–N4	2,111(3)	Cu1–O1W	2,373(3)
	Ru1–N5	2,113(3)	Ru1...Ru1	6,530(3)
	Ru1–Cl1	2,341(10)	Ru1...Cu1	4,954(2)
	Cu1–O11	1,954(3)	Cu1...Cu1	6,481(5)
$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Ru1–N1	1,740(15)	O11–Cu1	1,931(13)
	Ru1–N2	2,104(15)	O12–Cu1	1,941(13)
	Ru1–N3	2,103(15)	O21–Cu1	1,968(13)
	Ru1–N4	2,110(15)	O22–Cu1	1,954(12)
	Ru1–N5	2,108(15)	Cu1–O1W	2,508(4)
	Ru1–O1H	1,951(13)	Cu1–O2W	2,365(15)
	Ru1...Ru1	6,835(2)	O1H–H1H	0,825(16)
	Ru1...Cu1	5,289(3)	Cu1...Cu1	6,965(3)
$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ru1–N11	1,917(5)	Cu1–O1W	2,324(3)
	Ru1–N12	2,110(4)	Cu1–O11	1,938(3)
	Ru1–N13	2,105(4)	Cu1–O12	1,951(3)
	Ru1–N14	2,101(3)	Cu1–O21	1,952(3)
	Ru1–N15	2,105(4)	Cu1–O22	1,936(3)
	Ru1–N16	2,032(4)	Cu2–O2W	2,319(3)
	Ru2–N21	1,951(4)	Cu2...O41	2,860(3)
	Ru2–N22	2,111(4)	Cu2–O31	1,956(3)
	Ru2–N23	2,108(4)	Cu2–O32	1,937(3)
	Ru2–N24	1,973(5)	Cu2–O41	1,933(3)

	Ru2–N25	2,101(4)	Cu2–O42	1,962(3)
	Ru2–N26	2,090(3)	Cu3...O4W	2,664(4)
	Ru1...Ru2	7,431(5)	Cu3...O2W	2,602(4)
	Ru2...Ru1	7,431(5)	Cu3–O51	1,949(3)
	Ru1...Cu1	5,832(5)	Cu3–O52	1,940(3)
	Ru1...Cu2	5,565(5)	Cu3–O61	1,939(3)
	Ru1...Cu3	4,949(7)	Cu3–O62	1,945(3)
	Ru2...Cu1	5,609(5)	Cu1...Cu1	3,769(6)
	Ru2...Cu2	5,851(5)	Cu1...Cu2	6,029(6)
	Ru2...Cu3	5,078(7)	Cu1...Cu3	7,663(7)
			Cu2...Cu2	3,638(6)
			Cu2...Cu3	8,196(7)
			Cu3...Cu3	7,583(6)

Symmetry codes: (1) 1-x, -y, -z; (2) -x, -y, 1-z.