

УДК 548.736+546.92+546.719+543.226+539.26

**СИНТЕЗ НЕРАВНОВЕСНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Pt_xOs_{1-x}.
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА [Pt(NH₃)₄][OsCl₆]**

© 2007 И.В. Корольков*, А.И. Губанов, К.В. Юсенко, И.А. Байдина, С.А. Громилов

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 30 мая 2006 г.*

Получено и исследовано рентгенографическим методом несколько неравновесных твердых растворов, принадлежащих системе платина—осмий: Os_{0,9}Pt_{0,1}, Os_{0,8}Pt_{0,2}, Os_{0,5}Pt_{0,5}, Os_{0,7}Pt_{0,3}, Os_{0,75}Pt_{0,25}. Изучено термическое разложение [Pt(NH₃)₄][OsCl₆] в атмосфере водорода и гелия. Установлено, что образование твердого раствора Pt_{0,5}Os_{0,5} протекает через образование (NH₄)₂[OsCl₆] и металлической фазы на основе Pt. Изучена кристаллическая структура двойной комплексной соли [Pt(NH₃)₄][OsCl₆] (X8-APEX Bruker, 1508 независимых отражений, $R = 2,04\%$). Кристаллографические данные PtOsN₄Cl₆H₁₂: $a = 11,6216(5)$, $b = 11,0016(5)$, $c = 10,3819(5)$ Å, $V = 1327,4(1)$ Å³, пространственная группа *Cmca*, $Z = 4$, $d_x = 3,333$ г/см³. Координационный полиэдр Os представляет собой октаэдр: $\langle \text{Os—Cl} \rangle 2,357$ Å, $\angle \text{Cl—Os—Cl}$ 89,5—90,5°, а Pt — квадрат: Pt—N 2,046 Å, $\angle \text{N—Pt—N}$ 89,59 и 90,41°.

Ключевые слова: платина, осмий, термолиз, рентгенографическое исследование, кристаллохимический анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа является продолжением систематического исследования двойных твердых растворов благородных металлов, проводимого в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск). Круг объектов намеренно ограничен системами, где один металл кристаллизуется в гексагональной плотноупакованной решетке (ГПУ), другой — в кубической гранецентрированной (ГЦК). Методика получения твердых растворов — термолиз двойных комплексных солей (ДКС), содержащих оба металла. Бинарные металлические системы за счет синергетического эффекта оказываются зачастую более продуктивными катализаторами, чем чистые металлы. Немаловажным фактором, влияющим на каталитическую активность испытуемых образцов, является метод их получения, а также химические и физические характеристики предшественников. Ряд работ по исследованию ДКС и их термическому разложению [1—3] убедительно показал, что фазовый состав конечных продуктов может отличаться от равновесного.

Ранее нами проводились исследования металлических систем Ir—Re, Ir—Os [4, 5], в которых были получены твердые растворы во всем интервале составов. Во всех случаях неравновесные фазы, полученные в двухфазной области, образовывались на основе ГПУ ячейки. Это правило нарушает неравновесный твердый раствор Pt_{0,5}Os_{0,5} на основе ГЦК ячейки с $a = 3,899$ Å, полученный в работе [1] путем термолиза [Pt(NH₃)₄][OsCl₆]. Фазовая диаграмма Pt—Os относится к перитектическому типу и характеризуется наличием двух областей ограниченной растворимости (α , 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 %

* E-mail: x-vizor@gorodok.net

(ат.) [6]. Добавление Os уменьшает параметр решетки Pt от 3,923 до 3,916 Å при содержании 25 % (ат.) Os. Представлялось интересным подтвердить данные работы [1] и выяснить, какие именно фазы присутствуют на каждой стадии термоллиза $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$. Синтез ДКС был описан в [1, 2], там же было проведено рентгенографическое исследование поликристаллов и установлено, что фаза изоструктурна $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$ [7]. На основании изменения параметров элементарных ячеек (ПЭЯ) в ряде изоструктурных фаз с общей формулой $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{MCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Re}, \text{Pt}$) была проведена оценка углов ориентации комплексных ионов относительно кристаллографических осей.

Кроме того, при термоллизе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{ReCl}_6]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{ReBr}_6]$ нами было обнаружено образование платиновой черни с ПЭЯ меньшим, чем у металлической платины [8]. Этот эффект мы связали либо с вхождением небольшой доли Re, либо с дефектностью образующейся фазы. Представлялось интересным изучить этот эффект на примере $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$. ДКС была получена по методике, описанной в [2], смешиванием 0,01 М водных растворов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$, нагретых до 50 °С. Через 30 мин из раствора образовывались красные кристаллы в форме вытянутых пластинок. Кристаллы отфильтровывали, промывали минимумом воды, ацетоном и высушивали на воздухе. По данным РФА комплекс однофазен. Монокристаллы для рентгеноструктурного анализа отбирали из общей массы, все они показали высокое совершенство. Термоллиз комплекса проведен в атмосфере гелия и водорода при температуре 500 °С. В первом случае по данным РФА получен однофазный твердый раствор на основе ячейки Pt (далее в тексте образец 8К), во втором — смесь ГПУ и ГЦК фаз на основе Os и Pt соответственно.

$(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6] \cdot [\text{PtCl}_6]_{1-x}$, где $x = 0,25, 0,3, 0,5, 0,8, 0,9$. Готовили водный раствор, содержащий $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ и $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ в необходимых соотношениях, к нему добавляли избыток насыщенного раствора NH_4Cl до полноты осаждения. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством холодной воды и ацетона, затем сушили на воздухе. Термоллиз комплексов проводили в атмосфере водорода при температуре 500—550 °С. Состав полученных однофазных продуктов и условия термического разложения приведены в табл. 1. В случае термоллиза $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_{0,5}[\text{PtCl}_6]_{0,5}$ в атмосфере гелия при температуре 500 °С, по данным РФА, полученный образец двухфазный (смесь ГПУ и ГЦК фаз).

Рентгендифрактометрическое исследование синтезированных комплексных солей проводили на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Образцы готовили следующим образом: суспензию поликристаллов в гептане наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~100 мкм). По данным проведенного РФА все синтезированные комплексы и их твердые растворы однофазны.

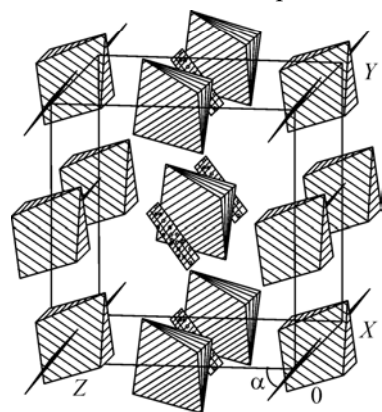
Съемку образцов 4Г, 5Г, 9К, 10К проводили на дифрактометре ДРОН-SEIFERT-RM4 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр) по точкам с шагом 0,02° в области углов от 10 до 150° 2θ. Время накопления выбирали таким образом, чтобы количество импульсов над фоном было больше 4×10^3 . В качестве внешнего эталона использовали поликристаллический кремний ($a = 5,4309 \text{ \AA}$). Полнопрофильное уточнение проводили с помощью программы PowderCell 2.4 [9]. Пики описывали асимметричной функцией псевдо-Войта. Полученные значения ПЭЯ вместе с данными [10, 11] сведены в табл. 1.

РСА монокристалла $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ проведен на дифрактометре BRUKER X8-APEX (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор, область углов θ от 3,22 до 35,98°, 19 894 экспериментальных и 1508 независимых отражений) при комнатной температуре. Кристаллографические данные $\text{N}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_6\text{OsPt}$: $a = 11,6216(5)$, $b = 11,0016(5)$, $c = 10,3819(5) \text{ \AA}$, $V = 1327,4(1) \text{ \AA}^3$, пр. гр. Cmca , $Z = 4$, $M = 666,13$, $d_x = 3,333 \text{ г/см}^3$. Общий вид кристаллической структуры показан на рис. 1. Структура уточнена в анизотропном (изотропном — для атомов водорода) приближении. Атомы водорода частично локализованы экспериментально, а частич-

Кристаллографические данные фаз системы Os—Pt

Состав, ссылка	$a, c, \text{Å}$	Простр. группа	$V/Z, \text{Å}^3$	$d_x, \text{г/см}^3$	Синтез	Обозначение точки на рис. 5.
Os [10, № 6-662]	2,7341, 4,3197	$P6_3/mmc$	13,98	22,587	—	1Г
Os _{0,95} Pt _{0,05} [11]	2,7350(7), 4,3224(12)	$P6_3/mmc$	14,00	22,587	Спекание	2Г
Os _{0,9} Pt _{0,1} [11]	2,7361(7), 4,3247(12)	$P6_3/mmc$	14,02	22,585	»	3Г
Os _{0,9} Pt _{0,1}	2,7383(2), 4,3462(3)	$P6_3/mmc$	14,11	22,44	Термолиз (NH ₄) ₂ [OsCl ₆] _{0,9} [PtCl ₆] _{0,1} , 550 °С, H ₂	4Г
Os _{0,8} Pt _{0,2}	2,735(2), 4,375(3)	$P6_3/mmc$	14,17	22,401	Термолиз (NH ₄) ₂ [OsCl ₆] _{0,8} [PtCl ₆] _{0,2} , 550 °С, H ₂	5Г
Pt _{0,5} Os _{0,5} [1]	3,899(3)	$Fm\bar{3}m$	14,82	21,586	Термолиз [Pt(NH ₃) ₄][OsCl ₆], 600 °С, He	6К
Pt _{0,5} Os _{0,5} [1]	3,899(3)	$Fm\bar{3}m$	14,82	21,586	Термолиз [Pt(NH ₃) ₄][OsBr ₆], 500 °С, H ₂	7К
Pt _{0,5} Os _{0,5}	3,91(1)	$Fm\bar{3}m$	14,98	21,356	Термолиз [Pt(NH ₃) ₄][OsCl ₆], 500 °С, He	8К
Pt _{0,7} Os _{0,3}	3,898(3)	$Fm\bar{3}m$	14,81	21,713	Термолиз (NH ₄) ₂ [OsCl ₆] _{0,3} [PtCl ₆] _{0,7} , 500 °С, H ₂	9К
Pt _{0,75} Os _{0,25}	3,902(3)	$Fm\bar{3}m$	14,85	21,673	Термолиз (NH ₄) ₂ [OsCl ₆] _{0,25} [PtCl ₆] _{0,75} , 500 °С, He	10К
Pt _{0,8} Os _{0,2} [11]	3,9049(7)	$Fm\bar{3}m$	14,89	21,652	Спекание	11К
Pt _{0,9} Os _{0,1} [11]	3,9127(7)	$Fm\bar{3}m$	14,98	21,577	»	12К
Pt [10, № 4-802]	3,9231	$Fm\bar{3}m$	15,09	21,460	—	13К

но заданы геометрически в идеализированных позициях. При окончательном полноматричном уточнении 35 структурных параметров значения факторов расходимости составили $R_1 = 0,0204$, $wR_2 = 0,0366$, для отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ $R_1 = 0,0137$, $wR_2 = 0,0330$, S -фактор по F^2 1,130, коэффициент экстинкции 0,00058(3). Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [12]. Координаты базисных атомов и их эквивалентные тепловые факторы приведены в табл. 2, межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3.



Исследование промежуточных поликристаллических продуктов термолиза $[Pt(NH_3)_4][OsCl_6]$ проводили *in situ* на рентгеновском дифрактометре Bruker X8-APEX (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, разрешение CCD-детектора 512×512 пикселей, расстояние до детектора $L = 45$ мм), снабженном высокотемпературной приставкой. Тонко растертые

Рис. 1. Общий вид кристаллической структуры $[Pt(NH_3)_4][OsCl_6]$ в направлении оси X.

Комплексные катионы $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ (квадраты) и анионы $[OsCl_6]^{2-}$ (октаэдры) расположены аналогично структуре NaCl. Угол, который составляет плоскость катиона $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ с осью Z, обозначен α .

Т а б л и ц а 2

Координаты и эквивалентные тепловые факторы атомов в структуре $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$
Pt(1)	0,5000	0,5000	0,0000	0,02400(5)
Os(1)	0,5000	0,0000	0,0000	0,02371(5)
Cl(1)	0,35717(4)	0,08441(5)	0,13414(5)	0,03615(11)
Cl(2)	0,5000	0,82028(7)	0,12369(7)	0,03989(17)
N(1)	0,37598(16)	0,39588(17)	0,08590(19)	0,0364(4)

Т а б л и ц а 3

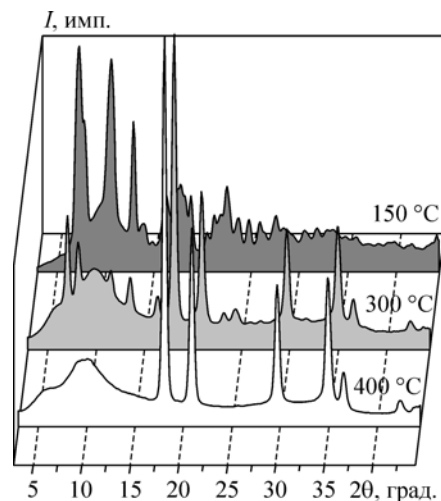
Межатомные расстояния (d) и валентные углы (ω)

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Pt(1)—N(1)	2,0457(18)	N(1)#1—Pt(1)—N(1)	90,41(11)	Cl(1)#4—Os(1)—Cl(1)	90,48(3)
Os(1)—Cl(1)	2,3573(5)	N(1)#1—Pt(1)—N(1)#2	180,0	Cl(1)#2—Os(1)—Cl(1)	89,52(3)
Os(1)—Cl(2)#3	2,3576(7)	N(1)—Pt(1)—N(1)#2	89,59(11)	Cl(1)—Os(1)—Cl(1)#5	180,00(3)
		N(1)—Pt(1)—N(1)#3	180,00(9)	Cl(1)—Os(1)—Cl(2)#3	89,506(19)
		Cl(1)#4—Os(1)—Cl(1)#2	180,00(3)	Cl(1)—Os(1)—Cl(2)#6	90,494(19)
				Cl(2)#3—Os(1)—Cl(2)#6	180,00(3)

Пр и м е ч а н и е. Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: #1 $x, -y+1, -z$, #2 $-x+1, y, z$, #3 $-x+1, -y+1, -z$, #4 $x, -y, -z$, #5 $-x+1, -y, -z$, #6 $x, y-1, z$.

Рис. 2. Изменение дифракционной картины при термоллизе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ в He (BRUKER X8-APEX, MoK_α -излучение)

поликристаллы помещали в кварцевый капилляр диаметром 0,5 мм. Съёмки проводили в диапазоне температур от 20 до 500 °С. Температуру контролировали термодарой. Нагрев капилляра осуществляли током горячего He. При получении дебаграммы капилляр совершал полный оборот вокруг оси φ за 900 с. Для учета погрешности положения детектора в капилляр сверху образца добавляли мелкодисперсный кремний ($a = 5,4309 \text{ Å}$) и проводили дополнительную съёмку при неизменном положении детектора. После окончания термоллиза образец остужали до комнатной температуры и проводили дополнительную съёмку. На рис. 2 представлены наиболее характерные дифракционные картины, полученные при 150, 300 и 400 °С. В табл. 4 приведен фазовый состав продуктов разложения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$.



Восстановление образца $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ в гелии также провели в трубчатом кварцевом реакторе. Нагрев осуществляли разъемной печью, управление скоростью нагрева и наблюдение за температурой в реакторе проводили при помощи прибора РИФ-101, использовали откалиброванную хромель-алюмелевую термодару, которая находилась в непосредственной близости от кварцевой лодочки с образцом. Скорость нагрева 16 °С/мин. Нагрев проводили до 300 °С. По достижении заданной температуры образец закаляли до комнатной температуры — убрали разъемную печь и охлаждали в токе гелия (далее образец А). Рентгенографическое исследование

Т а б л и ц а 4

Изменение фазового состава от температуры при термоллизе ДКС $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ в атмосфере He

T, °C	Фазовый состав
20	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$
150	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$
300	$(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$, ГЦК фаза на основе Pt
325	$(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$, ГЦК фаза на основе Pt
350	ГЦК фаза на основе Pt
400	ГЦК фаза на основе Pt
500	ГЦК фаза на основе Pt
20	ГЦК фаза на основе Pt*

* $a = 3,91(1) \text{ \AA}$.

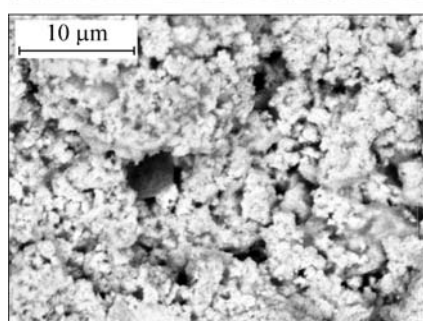
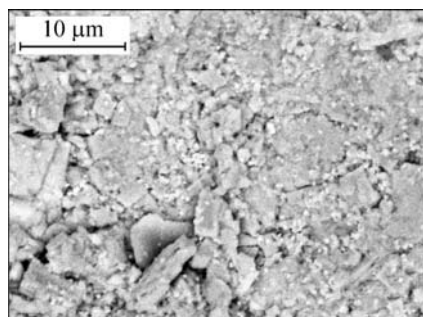


Рис. 4. Снимки, полученные на электронном микроскопе 6700F JEOL. *Сверху* — продукт термоллиза $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ в атмосфере гелия при 500 °C; *снизу* — продукт термоллиза $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_{0,8}[\text{PtCl}_6]_{0,2}$ в атмосфере водорода при 550 °C

А проводили на дифрактометре ДРОН-SEIFERT-RM4 при комнатной температуре в интервале углов 2θ от 5 до 157°. Полученная дифрактограмма приведена на рис. 3.

Термографический эксперимент проводили на дериватографе Q-1000, модифицированном для съемки характеристик в контролируемых газовых средах (кислород, водород, инертные газы).

Для продуктов термоллиза $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_{0,8}[\text{PtCl}_6]_{0,2}$ на электронном микроскопе 6700F JEOL были сделаны снимки поверхностей (рис. 4). Хорошо видно, что в первом случае габитус частиц предпочтительно пластинчатый, во втором — частицы заметно меньших размеров и имеют неопределенную форму. Методом энергодисперсионной спектроскопии определен состав. В первом случае найдено: Pt 48, Os 52 ат. %, во втором: Pt 24, Os 76 ат. %

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ И ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллическая структура $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ построена из комплексных катионов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и анионов $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ (кристаллографическая симметрия обоих комплексов $2/m$). Атом Os имеет октаэдрическое окружение, образованное атомами хлора. Среднее расстояние Os—Cl 2,358 Å типично для октаэдрических комплексов Os(IV). Максимальное отклонение валентного угла Cl—Os—Cl от прямого составляет 0,52°. Атом Pt окружен по квадрату группами NH_3 . Расстояние Pt—N 2,046 Å, валентные углы N—Pt—N 90,41 и 89,59°. В целом структура исследованной ДКС относится к искаженному типу NaCl, расстояния Pt...Pt и Os...Os 7,563, 7,792, 8,002 Å, Pt...Os 5,501, 5,191, 5,811 Å.

В [2] было проведено рентгенографическое исследование поликристаллов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$. На основании изменения параметров элементарных ячеек ряда изоструктурных комплексов была проведена оценка угла, который составляет плоскость катиона

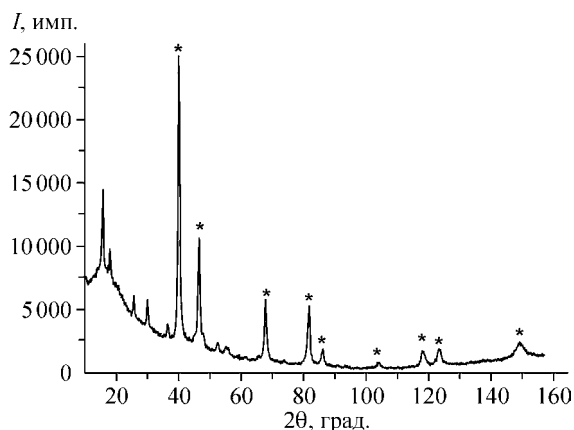


Рис. 3. Дифрактограмма продукта термоллиза $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$, полученного при 300 °C в токе гелия. * — пики ГЦК фазы, остальные пики относятся к $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$

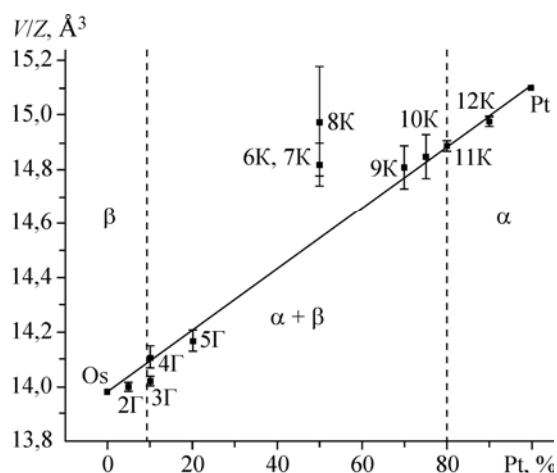


Рис. 5. Зависимость V/Z от состава твердого раствора $\text{Pt}_x\text{Os}_{1-x}$.

Пунктиром показаны границы двухфазной и однофазной областей. Буква в обозначении точек соответствует сингонии фазы (Г — гексагональная, К — кубическая). Состав фаз дан в табл. 1

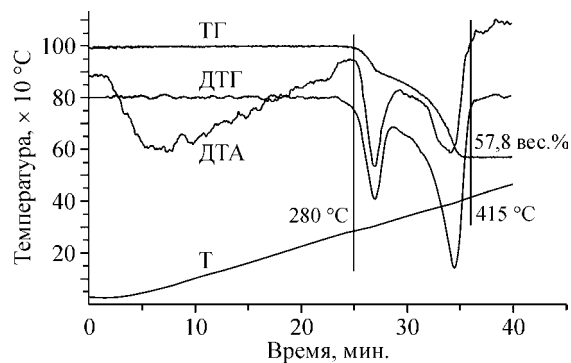


Рис. 6. Термограмма разложения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ в атмосфере He

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ с осью z $35,8^\circ$ (см. рис. 1). Это значение хорошо подтвердилось — по нашим данным угол составляет $37,9^\circ$.

Путем термолитза комплексов-предшественников мы синтезировали пять однофазных твердых растворов $\text{Pt}_x\text{Os}_{1-x}$, где $0 < x < 1$. Полученные значения ПЭЯ приведены в табл. 1. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) колеблется от 100 до 200 Å. В таблице также даны значения вычисленной плотности (d_c) и объема, приходящегося на один атом (V/Z). График зависимости V/Z от состава твердого раствора приведен на рис. 5. Здесь же нанесены точки, относящиеся к фазам, ранее описанным в литературе: 1Г, 2Г, 3Г, 6К, 7К, 11К, 12К, 13К [1, 10, 11]. Видно, что точки (кроме 6К, 7К, 8К) хорошо ложатся на прямую, соединяющую значения V/Z для чистых металлов Pt и Os. Таким образом, характеристики большинства фаз, полученных нами в неравновесных условиях, хорошо коррелируют со значениями для фаз, полученных стандартными методами спекания (сплавления).

Остановимся подробнее на исследовании термолитза $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ в атмосфере He. На термограмме (рис. 6) хорошо видны три ступени, все они сопровождаются эндотермическими эффектами. Разложение начинается около 280°C , что близко к температурам начала разложения других двойных комплексов, которые содержат тетраамминный катион $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. На первой ступени термического разложения этих соединений происходит достаточно значительная потеря массы — около 105 а.е.м. Вторая ступень потери массы слабо выражена, хотя отчетливо идентифицируется на кривой ДТГ. Точное определение второй ступени затруднено в связи с тем, что последняя перекрывается с первой и третьей. Третья ступень разложения начинается при $\sim 350^\circ\text{C}$. Температура начала третьей ступени близка к температуре начала разложения $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ ($\sim 350^\circ\text{C}$) [1].

Выбор температур, при которых проводили рентгенографическое исследование процесса термолитза $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ на дифрактометре BRUKER X8-APEX обусловлен данными ДТА, на рис. 2 представлены наиболее характерные дифракционные картины. При 150°C сохраняется исходный комплекс, ширина наблюдаемых дифракционных пиков увеличивается. При 300°C начинается разложение исходной ДКС. На дифрактограмме появляются пики, свидетельствующие об образовании соли $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ и металлической фазы на основе ячейки Pt. После повышения температуры до 325°C интенсивность пиков, относящихся к $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$, заметно уменьшается, а при 350°C они полностью исчезают. При дальнейшем нагреве фиксировалось только увеличение ПЭЯ фазы на основе Pt, связанное с тепловым расширением. По данным энергодисперсионной спектроскопии состав конечного образца $\text{Pt}_{0,48}\text{Os}_{0,52}$, что в преде-

лах погрешности метода совпадает с соотношением Pt:Os в исходной ДКС. ПЭЯ полученной фазы были уточнены по дифрактограмме, снятой при комнатной температуре (точка 8К на рис. 5). Параметр V/Z для данной фазы отстоит от прямой зависимости в сторону увеличения. Фазы 6К и 7К, полученные в [1], также характеризуются увеличенным значением V/Z . Отметим, что в системах, исследованных нами ранее (Ir—Re, Ir—Os) [4, 5], для фаз с соотношением металлов 1:1 параметр V/Z , напротив, был меньше теоретического (лежащего на прямой, соединяющей значения для чистых металлов).

РФА образца А показал, что в продукте термолиза $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ (300 °С, He) содержатся две кристаллические фазы: соль $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ и металлическая фаза с параметрами, близкими к Pt. Полнопрофильное уточнение области углов 2θ от 32 до 157° (программа PowderCell 2.4) проведено до $R_p = 4,46$, $R_{wp} = 5,72$, $R_{exp} = 1,96$ %. Использовали функцию псевдо-Войта, характеристики профилей дифракционных отражений: $U = 0,1634$, $V = 0,6000$, $W = 0,1118$. Уточненное значение параметра a кубической элементарной ячейки $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ 9,89(1) Å в пределах погрешности совпадает с приведенным в [10] — 9,881 Å. Параметр ГЦК ячейки металлической фазы $a = 3,919(3)$ Å, что немного меньше эталонного значения для чистой платины 3,9231 Å [10].

Напомним, что одной из целей нашей работы являлось выяснение необычного поведения параметра элементарной ячейки Pt в промежуточных продуктах термолиза $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{ReCl}_6]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{ReBr}_6]$, а именно его уменьшение до 3,915—3,917 Å [2], а в случае $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ до 3,897(3) Å [13]. Наблюдаемый эффект мы связали с возможностью образования твердого раствора замещения — характеристики V/Z Pt и Re 15,095 и 14,705 Å³ соответственно. В качестве другой причины указывалась возможная дефектность этой фазы. Все сказанное можно отнести и к продукту термолиза $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$, (V/Z Os 13,982 Å³).

Таким образом, в настоящей работе исследована кристаллическая структура $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$. Изучены продукты термолиза этой соли в атмосфере гелия в интервале температур 20—500 °С. Установлено, что образование твердого раствора $\text{Pt}_{0,5}\text{Os}_{0,5}$ протекает через образование $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ и металлической фазы на основе Pt. Получено несколько неравновесных твердых растворов, принадлежащих системе платина—осмий: $\text{Os}_{0,9}\text{Pt}_{0,1}$, $\text{Os}_{0,8}\text{Pt}_{0,2}$, $\text{Os}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$, $\text{Os}_{0,7}\text{Pt}_{0,3}$, $\text{Os}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$.

Авторы выражают благодарность д.х.н. С.В. Кореневу за общее руководство и полезное обсуждение материалов работы, к.х.н. В.С. Даниловичу за исследование состава образцов методом энергодисперсионной спектроскопии, Н.В. Куратьевой и А.И. Смоленцеву за помощь при работе на дифрактометре Bruker X8-APEX.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых ученых МК-1972.2005.3 и программы Президента РАН "Разработка методов получения новых химических веществ и создание новых материалов" (руководитель проекта проф. д.х.н. С.В. Коренев).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губанов А.И. Двойные комплексы с тетраамминными катионами — предшественники металлических порошков: Автореф. дис...к.х.н. — Новосибирск, 2003. — С. 21.
2. Губанов А.И., Коренев С.В., Громилов С.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2000. — **41**, № 2. — С. 417 — 421.
3. Коренев С.В., Филатов С.В., Шубин Ю.В. и др. // Журн. неорган. химии. — 1996. — **41**, № 5. — С. 770 — 775.
4. Громилов С.А., Коренев С.В., Корольков И.В. и др. // Журн. структур. химии. — 2004. — **45**, № 3. — С. 508 — 515.
5. Корольков И.В., Громилов С.А., Юсенков К.В. и др. // Там же. — 2005. — **46**, № 6. — С. 1095 — 1102.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3, книга 1 / Под ред. Н.П. Лекишева — М.: Машиностроение, 2001.
7. Коренев С.В., Алексеев В.И., Громилов С.А. и др. // Журн. неорган. химии. — 1999. — **44**, № 9. — С. 1504 — 1506.
8. Корольков И.В., Губанов А.И., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. — 2005. — **46**, № 3. — С. 496 — 504.
9. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. — 1996. — **9**. — P. 301 — 303.
10. Powder Diffraction File. Alphabetical Index. Inorganic Phases, JCPDS, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 1983.
11. Rudman P.S. // J. Less-Common Metals. — 1967. — **12**. — P. 79 — 81.
12. Sheldrick G.M. SHELX-97. Release 97-1. — University of Göttingen, 1997.
13. Корольков И.В., Задесенец А.В., Громилов С.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2006. — **47**, № 3. — С. 503 — 511.