

УДК 548.736:541.49:546.9 (2+6+8)

**СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ
[RuNO(NH₃)₄(H₂O)]₂[MCl₄]Cl₄·2H₂O, M = Pt, Pd**© 2011 О.А. Плюснина¹, В.А. Емельянов^{1,2*}, И.А. Байдина¹, П.Е. Плюснин^{1,2},
С.А. Громилов^{1,2}¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск²ГОУ ВПО Новосибирский государственный университет

Статья поступила 25 сентября 2009 г.

С доработки — 23 декабря 2009 г.

Синтезированы и исследованы методами ИК спектроскопии, РСА, РФА и ТГА двойные комплексные соли (ДКС) [RuNO(NH₃)₄(H₂O)]₂[MCl₄]Cl₄·2H₂O, M = Pt (**I**) и Pd (**II**). Кристаллические фазы **I** и **II** изоструктурны (пр. гр. *P2(1)/n*) и имеют следующие кристаллографические характеристики: $a = 6,689$, $b = 15,609$, $c = 12,348$ Å, $V = 1289,1$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 2,425$ г/см³ (**I**) и $a = 6,637$, $b = 15,521$, $c = 12,244$ Å, $V = 1261,2$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 2,255$ г/см³ (**II**). Продуктами термоллиза полученных ДКС в атмосфере водорода являются двухфазные смеси ограниченных твердых растворов металлов с ГПУ на основе Ru и с ГЦК на основе Pt или Pd. При разложении в атмосфере гелия продукты содержат небольшое количество RuO₂. Определены параметры и оценен состав полученных в результате термоллиза фаз. Нагреванием **I** до 400 °С в гелий-воздушной атмосфере получен нанокристаллический композит Pt+RuO₂ с ОКР ~20 нм.

Ключевые слова: двойная комплексная соль, рутений, платина, палладий, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия, термоллиз.

ВВЕДЕНИЕ

Новые источники и аккумуляторы энергии все чаще используют высокодисперсные полиметаллические катализаторы, нанесенные на углеродный носитель [1]. Введение в состав такого катализатора металлического рутения повышает его электрохимическую активность и устойчивость по отношению к монооксиду углерода [2].

В частности, катализаторы Ru—Pt хорошо работают в процессах конверсии метанола [3] и его электроокисления [4], а также в реакции окисления СО, применяемой для очистки конверсионного водорода [5, 6]. Биметаллические системы Pd—Ru показывают высокую каталитическую активность в процессе электровосстановления пероксида водорода в сернокислом электролите [7], а также при электроокислении этанола в топливных элементах со щелочным электролитом [8].

Одним из наиболее удобных способов получения наноразмерных полиметаллических порошков заданного состава является термоллиз двойных комплексных солей (ДКС) в относительно мягких условиях. Достоверно установлено, что фазовый состав продуктов термоллиза зависит не только от условий термического разложения, но и от лигандного окружения центральных атомов. Так, термоллиз ДКС [Ru(NH₃)₅Cl][MCl₄] (M = Pt, Pd) [9] в атмосфере гелия привел к получению мелкодисперсных смесей чистых металлов, в атмосфере водорода — к смеси неравновесных, пересыщенных твердых растворов. Замена анионов [MCl₄]²⁻ на [MBr₄]²⁻ ведет к заметному увеличению температуры окончания разложения и позволяет получить твердый

* E-mail: eva@niic.nsc.ru

раствор замещения $\text{Pt}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}$ в атмосфере H_2 ; в атмосфере гелия образуется смесь металлов [10]. В [11] описан синтез и некоторые свойства солей $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2 \times [\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$ и установлено, что конечными продуктами их термического разложения в атмосферах водорода и гелия являются двухфазные биметаллические порошки. В то же время в работе [12] мы показали, что продуктом термолита $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{PtCl}_4]$ как в атмосфере водорода, так и в инертной атмосфере является твердый раствор замещения $\text{Pt}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}$.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию строения и термических свойств ДКС $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{MCl}_4]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Pt}$ (I) и Pd (II), являющихся предшественниками биметаллических порошков с соотношением $\text{Ru}:\text{Pt}(\text{Pd}) = 2:1$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ синтезировали по методикам, описанным в работе [13], *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ — по методике [14]. ИК спектр рутениевого комплекса соответствовал опубликованному в работе [15], дифрактограммы всех соединений совпадают с приведенными в банке дифракционных данных для поликристаллов PDF [16].

Для получения ДКС I и II 0,5 ммоль *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ растворяли в 17,5 мл 6 М HCl при перемешивании в течение 30 мин. К полученному раствору по каплям приливали стехиометрическое количество 0,03 М раствора $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (I) или 0,09 М раствора $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ (II) в 6 М HCl . Выпавшие осадки через 20 мин отфильтровывали, промывали 80 % спиртом, затем ацетоном и сушили на воздухе. Выход ДКС составляет 70—75 %. Испарение маточных растворов при комнатной температуре позволяет повысить выход до 93—94 %.

ИК спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 в области волновых чисел 4000—400 cm^{-1} (таблетки KBr). Анализ на сумму металлов проводили восстановлением в водороде. Полученный металлический порошок выдерживали в токе водорода при 600 °C (I) и 400 °C (II) в течение 30 мин, после чего охлаждали и взвешивали. Для I $\text{Ru}+\text{Pt}$ найдено $42,4 \pm \pm 0,7$ %, для $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]_2[\text{PtCl}_4]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вычислено 41,9 %; Для II $\text{Ru}+\text{Pd}$ найдено $36,3 \pm \pm 1,2$ %, для $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]_2[\text{PdCl}_4]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вычислено 35,9 %.

Термогравиметрические измерения проводили на термовесах TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH (скорость нагрева 10 град./мин в токе гелия 30 мл/мин, Al - и Al_2O_3 -тигель). Обработку экспериментальных данных проводили с использованием пакета программ Proteus analysis [17].

Для детального установления характера процессов, происходящих при нагревании синтезированных ДКС в атмосфере гелия, нами был выделен ряд промежуточных продуктов термолита. С этой целью исходную ДКС нагревали до температуры, несколько превышающей температуру соответствующего термоэффекта, выдерживали в течение 10 мин, а затем быстро охлаждали. Полученные образцы были исследованы нами методами ИК и РФА.

Высокотемпературное рентгенографическое исследование промежуточных продуктов термического разложения ДКС I в гелий-воздушной атмосфере (в интервале 25—400 °C) проводили в высокотемпературной камере, установленной на дифрактометре Bruker D8 (CuK_α -излучение, зеркало Гебеля). Дополнительную съемку конечного продукта проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-RM4 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр) в области углов 2θ от 20 до 160° с шагом 0,1° и временем накопления 10 с. Полнопрофильное уточнение проведено по программе Powder Cell V.2.4 [18] до $R_p = 5,54$, $R_{wp} = 7,51$, $R_{exp} = 4,29$ %. Для описания профилей дифракционных линий использовали симметричную функцию псевдо-Войта.

Рентгенодифрактометрическое исследование поликристаллов солей I и II, а также продуктов их термолита проведено на дифрактометре ДРОН-УМ1 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, комнатная температура). Образцы для исследования и внешние эталоны Si и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наносили тонким слоем на гладкую сторону стандартной кварцевой кюветы. Однофазность исходных солей I и II доказана путем индентирования дифрактограмм по данным исследования монокристаллов (табл. 1). Уточнение параметров элементарных ячеек (ПЭЯ), а также оценка областей

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента

Характеристика	I	II
Температура, К	293(2)	100(2)
$a, b, c, \text{Å}$	6,6891(3), 15,6096(8), 12,3485(6)	6,6370(4), 15,521(1), 12,2439(7)
Пространственная группа	$P2(1)/n$	
Z	2	
$V, \text{Å}^3$	1289,14(11)	1261,24(13)
Размер кристалла, мм	0,20 × 0,05 × 0,03	0,23 × 0,02 × 0,02
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	2,425	2,255
$F(000)$	904	832
Диапазон сбора данных по θ , град.	2,10—28,28	2,12—31,27
Диапазон h, k, l	$-8 \leq h \leq 4, -20 \leq k \leq 20,$ $-15 \leq l \leq 16$	$-9 \leq h \leq 8, -20 \leq k \leq 21,$ $-17 \leq l \leq 13$
Число измер. / независ. рефлексов	8749 / 3128 [$R(\text{int}) = 0,0244$]	14081 / 3613 [$R(\text{int}) = 0,0412$]
Область съемки по θ , град.	27,50	24,98
Полнота сбора данных, %	97,9	87,5
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	
Число уточняемых параметров	128	129
S -фактор по F^2	1,060	1,246
R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0388, wR2 = 0,1189$	$R1 = 0,0891, wR2 = 0,2361$
R -фактор (все данные)	$R1 = 0,0468, wR2 = 0,1246$	$R1 = 0,1004, wR2 = 0,2392$

когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжений проведены по программе Powder Cell [18]. Уширение дифракционных линий определено относительно эталона $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов термолитиза проведен с помощью картотеки PDF [19]. После уточнения ПЭЯ были вычислены величины V/Z , по ним проводили оценку составов твердых растворов. Для построения экспериментальной зависимости $V/Z(x)$ использовали литературные значения для чистых металлов и их сплавов (табл. 2).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристаллов проведен на автоматическом дифрактометре BRUKER X8APEX (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор). Структуры решены методом тяжелого атома, все расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [20]. Атомы водорода заданы геометрически в идеализированных позициях. Уточнение проведено в анизотропном (изотропном для атомов водорода) приближении. Основные характеристики проведенных уточнений даны в табл. 1, координаты атомов с величинами эквивалентных тепловых колебаний — в табл. 3, а межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 4.

ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

ДКС I и II изоструктурны (см. табл. 1), построены из комплексных катионов $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, комплексных анионов $[\text{MCl}_4]^{2-}$, анионов Cl^- и молекул кристаллизационной воды. Нумерация атомов и эллипсоиды тепловых колебаний показаны на рис. 1.

Координационные полиэдры рутения — слегка искаженные октаэдры, отклонения валентных *cis*-углов от 90° на атоме Ru не превышают $4,9^\circ$. В экваториальной плоскости октаэдров находятся 4 молекулы аммиака на расстояниях Ru—N(ср.) 2,105 (I) и 2,098 (II) Å. Нитрозо-группа и молекула координированной воды занимают аксиальные позиции, длины связи Ru—Ow 2,066 (I) и 2,074 (II) Å, в практически линейном фрагменте Ru—NO углы равны $178,3^\circ$ (I) и $176,3^\circ$

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические характеристики твердых растворов $\text{Ru}_x\text{M}_{1-x}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$)

Состав Литература	$a, \text{Å}$ $b, \text{Å}$	Пр. группа $V/Z, \text{Å}^3$	Условия получения
Pt [16]	3,9231	<i>Fm3m</i> 14,727	Эталонные значения
$\text{Pt}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}$ [9]	3,913(2)	17,98(2)	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ He, 700 °C, 15 мин
$\text{Pt}_{0,65}\text{Ru}_{0,35}$ [9]	3,877(3)	14,57(3)	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ H ₂ , 450 °C, 15 мин
$\text{Pt}_{0,52}\text{Ru}_{0,48}$ [4]	3,8636	—	H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O + RuCl ₃ · xH ₂ O, H ₂ , 250 °C, 20 ч
$\text{Pt}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}$ [12]	3,856(3)	<i>Fm3m</i> 14,345	$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{PtCl}_4]$ H ₂ , 1000 °C, 30 мин
$\text{Pt}_{0,35}\text{Ru}_{0,65}$ [9]	2,723 4,400	14,10(15)	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ H ₂ , 450 °C, 15 мин
Ru [16]	2,706 4,286	<i>P6₃/mmc</i> 13,60	Эталонные значения
$\text{Ru}_{0,9}\text{Pd}_{0,1}$ [9]	2,707(2) 4,288(3)	13,61(3)	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ He, 700 °C, 15 мин
$\text{Ru}_{0,8}\text{Pd}_{0,2}$ [10]	2,714 4,315	<i>P6₃/mmc</i> 13,76	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdBr}_4]$ H ₂ , 665 °C
$\text{Ru}_{0,6}\text{Pd}_{0,4}$ [10]	2,720 4,387	<i>P6₃/mmc</i> 14,05	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdBr}_4]$ He, 665 °C
$\text{Ru}_{0,2}\text{Pd}_{0,8}$ [9]	3,873(4)	14,49(4)	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ H ₂ , 450 °C, 15 мин
$\text{Ru}_{0,05}\text{Pd}_{0,95}$ [9]	3,886(2)	14,67(2)	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ He, 700 °C, 15 мин
Pd [16]	3,891	<i>Fm3m</i> 14,727	Эталонные значения

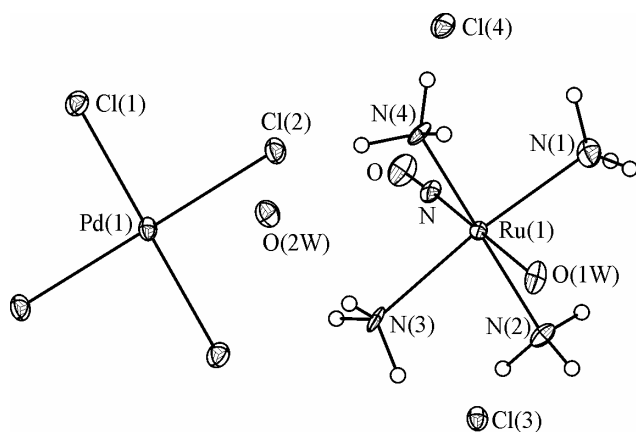


Рис. 1. Строение комплексных частиц и нумерация атомов в структуре II

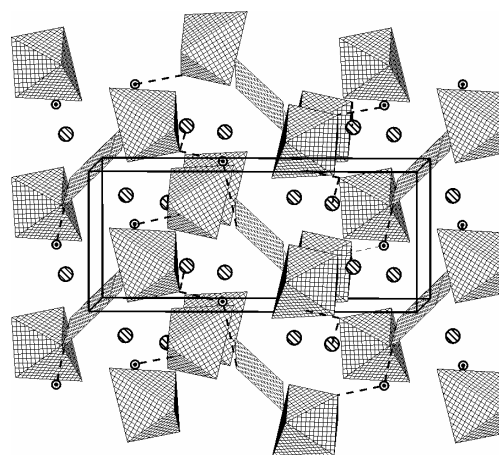


Рис. 2. Проекция структуры II вдоль направления Z

(II). Атом рутения смещен из экваториальной плоскости N_4 в сторону группы NO на 0,12 (I) и 0,13 (II) Å. Полученные геометрические характеристики комплексного катиона хорошо согласуются с литературными данными [21].

Координационные квадраты комплексных анионов плоские, валентные углы с точностью 0,6—0,9° прямые. Атомы М находятся в центре симметрии, среднее значение длин связей Pt—Cl равно 2,309 и Pd—Cl 2,308 Å.

Проекция структуры вдоль направления Z приведена на рис. 2. Фрагменты структуры связаны многочисленными водородными связями, в которых участвуют свободные и координированные хлорид-ионы, молекулы аммиака и молекулы воды. Кратчайшие оценки для водородных связей N—H...Cl 3,23 (I) и 3,21 (II) Å, O_w—H...Cl 2,99 (I) и 3,01 (II) Å. Координационная и кристаллизационная вода связаны водородной связью 2,56 Å (I и II). Кратчайшие расстояния Ru...Pt 5,46 Å, Ru...Pd 5,44 Å.

Т а б л и ц а 3

Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые параметры (Å²)

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$
[RuNO(NH ₃) ₄ H ₂ O] ₂ [PtCl ₄]Cl ₄ ·2H ₂ O				
Pt(1)	0,5000	0,5000	0,0000	0,02598(13)
Cl(1)	0,2477(2)	0,42009(10)	−0,08019(13)	0,0374(4)
Cl(2)	0,4357(3)	0,43855(10)	0,16606(12)	0,0357(3)
Cl(3)	0,7216(2)	0,41280(9)	0,43786(12)	0,0308(3)
Cl(4)	0,2452(2)	0,23011(11)	0,30827(13)	0,0378(4)
Ru(1)	0,70461(6)	0,17244(3)	0,11032(3)	0,02013(14)
O(1)	0,4406(7)	0,0500(3)	0,2028(4)	0,0384(10)
N(1)	0,5462(7)	0,0989(3)	0,1677(4)	0,0241(9)
N(2)	0,4649(8)	0,2464(3)	0,0479(5)	0,0343(12)
N(3)	0,7261(7)	0,2506(3)	0,2490(3)	0,0281(11)
N(4)	0,9622(7)	0,1052(3)	0,1604(4)	0,0289(10)
N(5)	0,7124(8)	0,1043(3)	−0,0366(4)	0,0287(10)
O(1W)	0,8964(6)	0,2584(3)	0,0388(3)	0,0304(9)
O(2W)	−0,0367(7)	0,3956(3)	0,1465(4)	0,0403(11)
[RuNO(NH ₃) ₄ (H ₂ O)] ₂ [PdCl ₄]Cl ₄ ·2H ₂ O				
Pd(1)	1,0000	0,0000	1,0000	0,0096(3)
Cl(1)	0,9353(5)	0,0639(2)	1,1661(3)	0,0140(6)
Cl(2)	0,7434(5)	0,0779(2)	0,9184(3)	0,0133(6)
Cl(3)	1,2238(5)	0,08774(19)	0,4352(3)	0,0111(6)
Cl(4)	0,2419(5)	0,2295(2)	0,8090(3)	0,0142(6)
Ru(1)	0,70518(15)	0,17152(6)	0,60940(8)	0,0071(3)
N	0,5400(18)	0,0988(7)	0,6692(9)	0,011(2)
O	0,4337(16)	0,0497(7)	0,7026(8)	0,018(2)
N(1)	0,473(2)	0,2460(8)	0,5465(10)	0,017(2)
N(2)	0,7152(17)	0,1021(8)	0,4616(9)	0,012(2)
N(3)	0,9666(18)	0,1040(7)	0,6591(8)	0,011(2)
N(4)	0,7231(18)	0,2498(7)	0,7493(9)	0,010(2)
O(1W)	0,9029(16)	0,2578(6)	0,5376(8)	0,0137(19)
O(2W)	0,5388(16)	−0,1054(7)	0,8500(8)	0,016(2)

Т а б л и ц а 4

Межатомные расстояния (d , Å) и валентные углы (ω , град.) в ДКС $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{MCl}_4]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Pt}(\text{I}), \text{Pd}(\text{II})$)

Расстояние	I	II	Расстояние	I	II
M(1)—Cl(1)	2,3073(15)	2,306(3)	Ru(1)—N(1)	2,101(5)	2,068(12)
M(1)—Cl(2)	2,3113(15)	2,310(3)	Ru(1)—N(4)	2,105(4)	2,103(10)
Ru(1)—N	1,723(5)	1,739(12)	Ru(1)—N(2)	2,105(5)	2,107(11)
Ru(1)—O(1W)	2,066(4)	2,074(9)	Ru(1)—N(3)	2,111(5)	2,113(12)
			N—O	1,132(6)	1,118(15)
Угол	I	II	Угол	I	II
Cl(1)—M—(1)—Cl(2)	90,57(6)	90,85(11)	O(1W)—Ru(1)—N(2)	86,25(18)	86,7(4)
N—Ru(1)—N(1)	93,0(2)	92,9(5)	N(4)—Ru(1)—N(2)	172,60(18)	173,2(4)
N—Ru(1)—O(1W)	178,6(2)	179,7(5)	N—Ru(1)—N(3)	92,6(2)	94,3(5)
N(1)—Ru(1)—O(1W)	86,47(19)	87,3(5)	N(1)—Ru(1)—N(3)	174,0(2)	172,5(5)
N—Ru(1)—N(4)	94,9(2)	93,7(4)	O(1W)—Ru(1)—N(3)	87,8(2)	85,5(4)
N(1)—Ru(1)—N(4)	90,4(2)	91,0(5)	N(4)—Ru(1)—N(3)	91,1(2)	90,6(4)
O(1W)—Ru(1)—N(4)	86,42(17)	86,5(4)	N(2)—Ru(1)—N(3)	89,6(2)	87,8(4)
N—Ru(1)—N(2)	92,4(2)	93,1(5)	O—N—Ru(1)	178,3(5)	176,3(10)
N(1)—Ru(1)—N(2)	88,18(19)	89,7(5)			

ТЕРМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Термолиз $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{PdCl}_4]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II). Разложение II в инертной атмосфере проходит в интервале температур 117—580 °C (рис. 3, а). На кривой ДТГ выделяются 5 ступеней потери массы, на кривой ДТА — 6 выраженных эндотермических эффектов. Первая ступень с максимумом эндозффекта при 155 °C отвечает удалению кристаллизационной и координированной воды (потеря массы 8,4 %, рассчитано на $4\text{H}_2\text{O}$ 8,4 %). В ИК спектре продукта (табл. 5), полученного при 205 °C (потеря массы 8,9 %), полоса валентных колебаний группы NO смещается от исходных 1917 к 1876 cm^{-1} , что свидетельствует об образовании *транс*-координат Cl—Ru—NO [22], т.е. о замене внутрисферных молекул воды хлорид-ионами. РФА

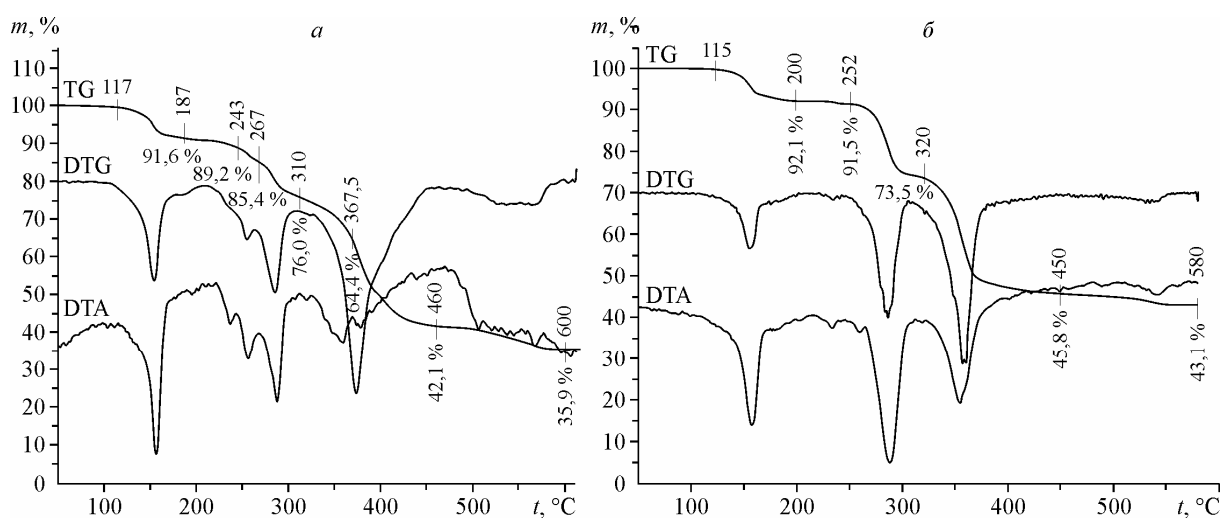


Рис. 3. Термограммы II (а) и I (б) в атмосфере гелия

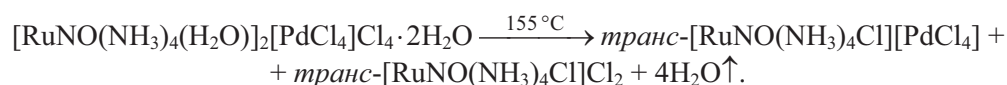
Т а б л и ц а 5

Частоты колебаний (см⁻¹) в ИК спектрах промежуточных продуктов термоллиза в атмосфере гелия

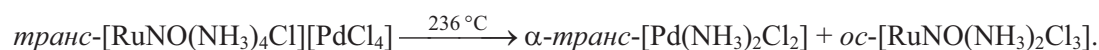
Отнесение	[RuNO(NH ₃) ₄ Cl]Cl ₂ [15]	Продукт термоллиза I (225 °С)	Продукт термоллиза II (225 °С)	<i>α-транс</i> -[Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂] [26]	Продукт термоллиза II (245 °С)	<i>ос</i> -[RuNO(NH ₃) ₂ Cl ₃] [22]	Продукт термоллиза II (265 °С)	Продукт термоллиза I (315 °С)	Продукт термоллиза II (310 °С)
$\nu(\text{NH}_3)$	3260	3269	3260	3320	3263	3290	3284	3290	3283
	3160	3188	3173	3240	3177	3240	3237		
$\nu(\text{NO})$	1880	1880	1876	3181	1877	3195	3180	3197	3179
				—		1882	1879	1934*	1933
								1890	1886
$\delta_d(\text{NH}_3)$	1595	1608	1600	1605	1607	1625	1613	1625	1617
	1560	1554	1561		1562	1545	1542	1541	1523
$\delta_s(\text{NH}_3)$	1300	1305	1308		1304	1286	1291	1401, 1331	1403
				1247	1250		1247	1291	1290
$\rho(\text{NH}_2)?$	—	—	—	—	—	—	—	—	1064
$\rho(\text{NH}_3)$	858	838	844	753	760	761	756	768	764
				496	483	—	—	—	—
$\nu(\text{Pd—N})$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\nu(\text{Ru—NO})$	608	608	608	—	608	606	607	607	606
$\delta(\text{Ru—NO})$		572	572	—	572	587		588	588
$\nu(\text{Ru—NH}_3)$	483	483	481	—	483	484	484	486	486
$\nu(\text{NH}_2, \text{H}_2\text{O})?$		3495	3548		3567			3433	

* Выделены малоинтенсивные линии.

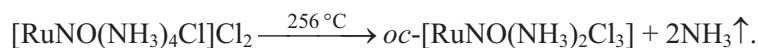
показывает, что продукт не однофазен и содержит фазу *транс*-[RuNO(NH₃)₄Cl]Cl₂. Наличие двухзарядных комплексных катионов и анионов в составе продукта позволяет предположить, что второй получившейся в ходе процесса фазой является ДКС *транс*-[RuNO(NH₃)₄Cl][PdCl₄]:



Далее на кривой ДТА фиксируется эндоэффект с максимумом при 236 °С, практически не сопровождающийся потерей массы. По всей видимости, на этой стадии происходит обмен лигандами между катионной и анионной частями [RuNO(NH₃)₄Cl][PdCl₄] с образованием устойчивых фаз *α-транс*-[Pd(NH₃)₂Cl₂] и *ос*-[RuNO(NH₃)₂Cl₃]. Аналогичную перегруппировку (правда, противоположную по направлению миграции лигандов) с образованием этих фаз наблюдали авторы [23] при термоллизе [Pd(NH₃)₄][Ru(NO)Cl₅] (*t* = 225 °С). В ИК спектре (см. табл. 5) продукта, полученного при 245 °С (потеря массы 9,8 %), отчетливо видны колебания, характерные для *α-транс*-[Pd(NH₃)₂Cl₂] [24]. На дифрактограмме сохраняются линии [RuNO(NH₃)₄×Cl]Cl₂, образовавшегося на первой стадии, и заметно уменьшаются интенсивности линий, отнесенных нами к ДКС [RuNO(NH₃)₄Cl][PdCl₄]:

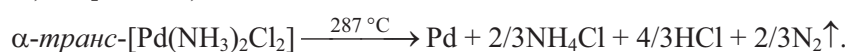


Вторая ступень с максимумом эндозффекта при 256 °C отвечает удалению двух молекул аммиака (потеря массы 14,6 %, рассчитано на $2\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ 12,3 %). РФА продукта, выделенного при 265 °C (потеря массы 11,8 %), показывает наличие, по крайней мере, трех кристаллических фаз: *ос*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$, α -*транс*- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ и фазы не до конца разложившегося $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$. ИК спектр (см. табл. 5) этого продукта вполне соответствует смеси этих фаз. Таким образом, процесс, проходящий на этой ступени, может быть описан следующим уравнением:



Интересно, что $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$, образующийся в ходе термолиза $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3]$, разлагается по этой схеме при заметно более высокой температуре (330 °C) [25].

На третьей стадии (максимум эндозффекта 287 °C, масса остатка 76,0 %) происходит восстановление α -*транс*- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ до металлического палладия (масса остатка в расчете на $\text{Pd} + [\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ 75,5 %):



По данным РФА, продукт, полученный при 310 °C (масса остатка 76,9 %), содержит фазу *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ и металлического палладия. Его ИК спектр (см. табл. 5) также в основном соответствует спектру *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$. Малоинтенсивная линия 1064 см^{-1} принадлежит полимерному амидохлориду нитрозорутения $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$, в который *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})\times(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ превращается на следующей стадии [25]. Отметим, что индивидуальный α -*транс*- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ разлагается до металла при температуре выше 340 °C [26].

Поведение *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ при дальнейшем нагревании хорошо согласуется с описанным в работах [25, 22]: комплекс разлагается в две стадии с максимумами эндотермических эффектов при 357 и 377 °C. Отличие состоит лишь в том, что в нашем случае оба эффекта заметно смещены в область более низких температур. На первой из этих стадий образуется $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\mu\text{-NH}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$, который далее в широком интервале температуры 367,5—460 °C превращается в смесь металлического рутения и его диоксида (масса остатка 42,1 %, рассчитано на $\text{RuO}_2 + \text{Ru} + \text{Pd}$ 39,7 %). По данным РФА, продукт, полученный при 460 °C (масса остатка 44,0 %), содержит фазу диоксида рутения и две фазы твердых растворов рутения с палладием. Металлический рутений не образует собственной фазы. Оценки составов обнаруженных фаз $\text{Ru}_x\text{Pd}_{1-x}$, выполненные на основании характеристик V/Z , даны в табл. 6.

Образовавшийся на предыдущей стадии диоксид рутения в присутствии палладия количественно разлагается до металла в интервале температуры 460—600 °C (масса остатка 35,9 %, рассчитано на $2\text{Ru} + \text{Pd}$ 35,9 %). Это несколько неожиданно, поскольку температура разложения индивидуального диоксида рутения существенно выше и составляет ~1000 °C. РФА продукта, полученного нагреванием в атмосфере гелия до 600 °C (масса остатка 35,9 %), показал наличие металлического палладия и ГПУ фазы на основе рутения $\text{Ru}_{0,82}\text{Pd}_{0,18}$.

Продукт термолиза II в атмосфере водорода, выделенный при температуре 250 °C (36,82 %), представляет собой смесь двух фаз: $\text{Ru}_{0,75}\text{Pd}_{0,25}$ ($a = 2,718(2)$, $c = 4,338(3)$ Å, $V/Z = 13,88$ Å³, ОКР ~ 8 нм) и $\text{Ru}_{0,27}\text{Pd}_{0,73}$ ($a = 3,864(3)$ Å, $V/Z = 14,42$ Å³, ОКР ~ 40 нм). Дальнейшее нагревание этого образца до 400 °C приводит к увеличению относительного содержания ГПУ фазы и значительному укрупнению частиц (см. табл. 6).

Согласно [27], система Ru—Pd относится к перитектическому типу и содержит две области гомогенных твердых растворов $\text{Ru}_x\text{Pd}_{1-x}$. Из этой диаграммы следует, что при $t < 600$ °C вхождение Pd в ГПУ решетку Ru составляет <4 % (ат.), а Ru в ГЦК решетку Pd < 6 % (ат.). В нашем случае для ГПУ фаз получен узкий интервал значений $V/Z = 13,79$ — $13,88$ Å³, что соответствует ~ $\text{Ru}_{0,8}\text{Pd}_{0,2}$. Большинство выделенных ГЦК фаз имеют завышенное содержание Ru ~ $\text{Ru}_{0,25}\text{Pd}_{0,75}$. В работе [9] при термолизе $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в атмосфере водорода также была получена ГЦК фаза с завышенным содержанием Ru— $\text{Ru}_{0,20}\text{Pd}_{0,80}$. Эти результаты могут

Условия проведения опытов по термическому разложению $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{MCl}_4]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) и кристаллографические характеристики образовавшихся фаз

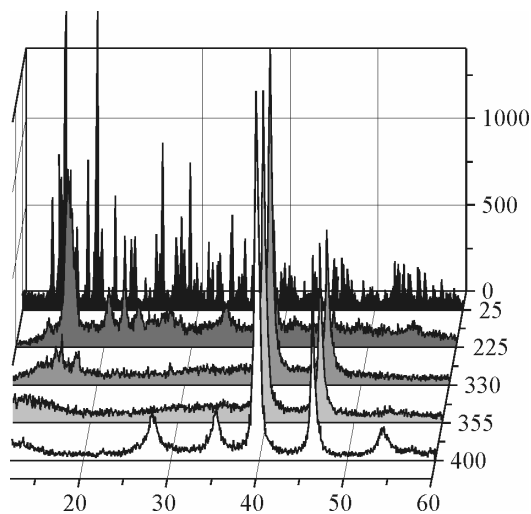
Атмосфера Температура, °С Вес остатка, %	Фаза с ГПУ		Фаза с ГЦК		Наличие RuO_2
	$a, \text{Å}$ $c, \text{Å}$ ОКР, нм	$V/Z, \text{Å}^3$ Оценочный состав	$a, \text{Å}$ ОКР, нм	$V/Z, \text{Å}^3$ Оценочный состав	
$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{PdCl}_4]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II)					
H_2 250 36,82	2,718(2) 4,338(3) 8	13,88 Ru _{0,75} Pd _{0,25}	3,864(3) 40	14,42 Ru _{0,27} Pd _{0,73}	—
H_2 400 35,07	2,717(2) 4,340(3) —	13,87 Ru _{0,75} Pd _{0,25}	3,867(3)	14,46 Ru _{0,24} Pd _{0,76}	—
H_2 450 37,4	2,712(2) 4,330(3) 12	13,79 Ru _{0,83} Pd _{0,17}	3,864(3) 8	14,42 Ru _{0,27} Pd _{0,73}	—
He 460 44,0	2,718(2) 4,336(3) —	13,87 Ru _{0,75} Pd _{0,25}	3,864(3)	14,42 Ru _{0,27} Pd _{0,73}	+ Большая текстура
He 600 35,87	2,721(2) 4,312(3) —	13,82 Ru _{0,82} Pd _{0,18}	3,890(3)	14,81 Pd	—
$[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{PtCl}_4]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I)					
H_2 250 43,05	2,715(2) 4,285(3) 6	13,68 Ru _{0,95} Pt _{0,05}	3,885(3) 16	14,66 Ru _{0,29} Pt _{0,71}	—
H_2 600 42,61	2,709(2) 4,299(3) —	13,66 Ru _{0,96} Pt _{0,04}	3,879(3)	14,59 Ru _{0,34} Pt _{0,66}	—
He 600 43,16	2,709(2) 4,293(3) —	13,64 Ru _{0,97} Pt _{0,03}	3,912(3)	14,97 Ru _{0,08} Pt _{0,92}	+

свидетельствовать о том, что в ходе термолитиза ДКС нами получены метастабильные твердые растворы, либо о неточности определения границы твердых растворов системы Ru—Pd в [27].

Термолитиз $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{PtCl}_4]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I). На рис. 3, б представлена термограмма I в атмосфере гелия. Разрушение комплекса начинается при температуре 115 °С и в целом протекает аналогично II за исключением некоторых деталей. На первой ступени также происходит удаление четырех молекул воды (потеря массы 7,9 %, рассчитано на $4\text{H}_2\text{O}$ 7,6 %).

Второй и третий эндоэффекты при 234 и 260 °С — слабые и не всегда проявляются при записи термограмм. Эти эффекты не сопровождаются потерей массы и указывают на перегруппировку лигандов, аналогичную той, что мы наблюдали при термолитизе II. При близкой температуре (270 °С) зеленая соль Магнуса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ превращается в хлорид второго основания Рейзе *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ [28].

Рис. 4. Дифрактограммы промежуточных продуктов, полученных в ходе нагревания **I** в гелий-воздушной атмосфере до различной температуры



Третья ступень сопровождается минимумом на кривой ДТА при 287 °С с потерей массы 27,1 % (температура разложения *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 280 °С [28]). Мы исследовали продукт, полученный нагреванием исходного комплекса до 315 °С и медленным охлаждением до комнатной температуры в атмосфере гелия. На дифрактограмме продукта были проиндексированы отражения, отнесенные к металлической платине. Уточнение ПЭЯ ($a = 3,9121 \text{ \AA}$) исключает вхождение рутения в ее кристаллическую структуру. Потеря массы по отношению к исходному соединению **I** составила 25,7 % (рассчитано на $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3] + \text{Pt}$ 22,2 %).

На последней ступени в интервале температур 360—600 °С происходит разрушение трихлородиамминнитрозорутения с образованием RuO_2 ($a = 4,4886$, $c = 3,1191 \text{ \AA}$) и Ru ($a = 2,7090$, $c = 4,2929 \text{ \AA}$). Сумма остатка составила 43,16 %, рассчитано на $\text{RuO}_2 + \text{Ru} + \text{Pt}$ 45,22 %).

Продукт термолитического разложения такого состава представляет реальный практический интерес, поскольку композит на основе RuO_2 и Pt обладает достаточно высоким термическим коэффициентом сопротивления ($\approx 3 \times 10^{-3} \text{ град.}^{-1}$) и используется для изготовления различных нагревателей. Например, в работе [29] такой нагреватель был использован при создании газочувствительных толстопленочных сенсоров.

С целью получения нанокompозита на основе диоксида рутения и платины мы провели термическое разложение соли **II** в гелий-воздушной атмосфере с высокотемпературным рентгенографическим исследованием промежуточных продуктов. Наиболее характерные дифрактограммы приведены на рис. 4. Рефлексы, относящиеся к металлической платине, обнаруживаются при $t \sim 330 \text{ }^\circ\text{C}$. Диоксид рутения вначале образуется в аморфном виде, но при температуре выше 355 °С происходит его кристаллизация. Продукт, полученный при 400 °С, представляет собой смесь нанокристаллических порошков Pt и RuO_2 с ОКР $\sim 20 \text{ нм}$. При дальнейшем повышении температуры ОКР обеих фаз закономерно возрастает.

Для уточнения параметров элементарных ячеек обнаруженных фаз проводили дополнительную съемку при комнатной температуре конечного продукта, полученного при 400 °С. При описании дифракционной кривой Pt были получены следующие характеристики: $U = 0,650$, $V = 0,8934$, $W = -0,049$, $a = 3,920(3) \text{ \AA}$, ОКР $\sim 300 \text{ \AA}$; RuO_2 — $U = 1,800$, $V = 0,168$, $W = 0,887$, $a = 4,499(4)$, $c = 3,107(3) \text{ \AA}$, пр. гр. $P4_2/mmm$, ОКР $\sim 120 \text{ \AA}$.

Бинарная система $\text{Ru}-\text{Pt}$ относится к перитектическому типу и содержит две области гомогенных твердых растворов $\text{Ru}_x\text{Pt}_{1-x}$ на основе Ru ($x = 1-0,8$) и на основе Pt ($x = 0,62-0$) [27]. Продукт состава Ru_2Pt попадает в двухфазную область.

Действительно, нагревание $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{PtCl}_4]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере водорода при 600 °С приводит к образованию смеси двух фаз (ГПУ и ГЦК). Полнопрофильное уточнение дифрактограммы конечного продукта проведено нами до $R_p = 5,06$, $R_{wp} = 6,45$, $R_{exp} = 4,65 \%$. Для описания профилей дифракционных линий использована симметричная функция Лоренца. В результате для ГЦК фазы оценочного состава $\text{Ru}_{0,34}\text{Pt}_{0,66}$ получены следующие характеристики: $a = 3,879(3) \text{ \AA}$, $V/Z = 14,591 \text{ \AA}^3$, ОКР $\sim 20 \text{ нм}$, микронапряжения 0,009. Характеристики ГПУ фазы оценочного состава $\text{Ru}_{0,96}\text{Pt}_{0,03}$: $a = 2,709(2)$, $c = 4,299(3) \text{ \AA}$, $V/Z = 13,64 \text{ \AA}^3$, ОКР $\sim 15 \text{ нм}$, микронапряжения 0,001.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Е.В. Пересыпкиной за помощь при проведении рентгеноструктурного эксперимента.

Работа выполнена в рамках Госконтракта № П280 от 23.07.09 г. Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009—2013 гг."

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U. // Fuel Cells. – 2001. – 1, N 1. – P. 5.
2. Pozio A., Silva R.F., Franchesco M.D. et al. // Electrochim. Acta. – 2002. – 48. – P. 255.
3. Hills C.W., Nashner M.S., Frenkel A.I. et al. // Langmuir. – 1999. – 15, N 3. – P. 690.
4. Chu D., Gilmar S. // J. Electrochem. Soc. – 1996. – 143, N 5. – P. 1685.
5. Alayogly S., Nilekar A.U., Mavrikakis M., Eichhorn B. // Nature Mat. – 2008. – 7, N 4. – P. 333.
6. Zhou C.G., Yao S.J., Han B. et al. // Sci. China Ser. B. Chem. – 2008. – 51, N 12. – P. 1187.
7. Sun L.M., Cao D.X., Wang G.L. // J. Appl. Electrochem. – 2008. – 38, N 10. – P. 1415.
8. Bagchi J., Battacharya S. // Transition metal chemistry. – 2008. – 33, N 1. – P. 113.
9. Шубин Ю.В., Корнев С.В. // Журн. неорган. химии. – 2002. – 47, № 11. – С. 1812.
10. Шубин Ю.В., Задесенец А.В., Венедиктов А.Б., Корнев С.В. // Журн. неорган. химии. – 2006. – 51, № 2. – С. 245.
11. Мартынова С.А., Юсенко К.В., Корольков И.В., Громилов С.А. // Координац. химия. – 2007. – 33, № 3. – С. 541.
12. Плюснина О.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – 48, № 1. – С. 114.
13. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. И.И. Черняева. – М.: Наука, 1964.
14. Ильин М.А., Емельянов В.А., Беляев А.В. и др. // Журн. неорган. химии. – 2008. – 53, № 7. – С. 1152.
15. Mercer E.E., McAlister W.A., Durig J.R. // Inorg. Chem. – 1966. – 5, N 11. – P. 1881.
16. The International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File 2001 (ICDD/JCPDS PDF 2001).
17. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. – NETZSCH-Gerätebau – Bayern, Germany, 2005.
18. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – 29. – P. 301.
19. Powder Diffraction File. Alphabetical Index. Inorganic Phases, JCPDS, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania. USA. 1983.
20. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
21. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2008.
22. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. // Журн. структур. химии. – 2008. – 49, № 6. – С. 1128.
23. Кокунова В.Н., Кравченко В.В. // Координац. химия. – 1997. – 23, № 9. – С. 686.
24. Perry C.H., Athans D.P., Young E.F. et al. // Spectrochim. Acta. – 1967. – 23A, N 4. – P. 1137.
25. Ильин М.А., Емельянов В.А., Байдина И.А. и др. // Журн. неорган. химии. – 2007. – 52, № 1. – С. 67.
26. Смирнов И.И., Рюмин А.И., Блохина М.Л. // Журн. неорган. химии. – 1985. – 30, № 12. – С. 3139.
27. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: Т. 3. Кн. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001.
28. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. Сер. Проблемы координационной химии. – М.: Наука, 1976. – С. 133.
29. Мальшиев В.В., Писляков А.В. // Сенсор. – 2001, № 1. www.sensor-magazine.ru