

На правах рукописи

КОРЕНЕВ Сергей Васильевич

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ
ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С АММИАКОМ
И ГАЛОГЕНИД-ИОНАМИ**

02.00.01 — неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Новосибирск 2003

Работа выполнена в Институте неорганической химии
им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук

Официальные оппоненты

Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор
Виктор Иванович Овчаренко
доктор химических наук, профессор
Станислав Васильевич Ларионов
доктор химических наук
Владимир Александрович Семиколенов

Ведущая организация

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Защита состоится «24» сентября 2003 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Автореферат разослан «19» августа 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Л.М. Буянова

2003-А
13071

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В настоящее время в химии бурно развиваются направления, связанные с получением различных функциональных материалов из соединений-предшественников. Использование таких соединений позволяет создавать новые и модернизировать уже существующие технологии производства многих практически важных веществ и изделий, например: нанесение покрытий и выращивание пленок, получение порошков частиц различной дисперсности и геометрии, синтез интеркалированных фаз и металлокерамик. Одним из этих направлений является синтез различных металлических систем путем разложения или восстановления комплексных соединений. Использование огромного опыта, накопленного координационной химией за последние 100 лет, позволяет охватить практически все металлы и создавать соединения-предшественники для разнообразнейших комбинаций этих элементов.

Актуальность темы. Металлические порошки и композитные материалы на основе платиновых металлов широко используются в промышленности. Их производят в больших масштабах, а ведущие фирмы, занимающиеся производством катализаторов, проводят интенсивные исследования по поиску новых технологий приготовления таких материалов. При этом большая роль отводится изучению процессов термического разложения координационных соединений. С этой точки зрения, двойные комплексные соли, содержащие в своем составе комплексный катион одного металла и комплексный анион другого металла, являются одними из самых перспективных соединений-предшественников по следующим причинам. Во-первых, стехиометрия двойной комплексной соли-предшественника строго задает состав образующейся полиметаллической фазы. Во-вторых, атомы металлов-комплексобразователей «перемешаны» на молекулярном уровне, что позволяет получать при разложении не только фазы отдельных металлов, но их твердые растворы. Кроме того, сравнительно низкие температуры процессов восстановления позволяют получать метастабильные металлические системы. Наконец, синтез двойных комплексных солей-предшественников можно проводить непосредственно в фазе носителя, что делает возможным получение полиметаллических наноразмерных частиц, нанесенных на различные пористые материалы. Кроме ярко выраженной практической значимости продуктов термоллиза двойных комплексных солей платиновых металлов, эти соединения-предшественники являются очень удобными моделями для исследования твердофазных реакций.

Для успешного развития данного направления необходимо иметь фундаментальную информацию о строении, свойствах и реакционной

способности комплексов-предшественников. В частности, информация об изоструктурности солей определяет возможность синтеза предшественников, содержащих более двух металлов, и плавно варьировать начальное соотношение атомов металлов. Изучение термической устойчивости соединений в различных газовых атмосферах дает возможность правильно подбирать условия получения той или иной металлической фазы, что особенно важно при использовании комплексов для приготовления нанесенных катализаторов.

Цель работы. Исследование процессов осаждения двойных комплексных солей для оптимизации методик по выходу и получения чистых целевых продуктов. Разработка новых методов синтеза исходных комплексных соединений, получение двойных комплексных солей и твердых растворов на их основе. Изучение строения и физико-химических свойств полученных соединений. Выявление структурных особенностей двойных комплексных солей и исследование изоструктурных рядов соединений, содержащих два различных металла. Исследование процессов термического разложения синтезированных соединений в различных газовых атмосферах и при различных температурных режимах для выявления механизмов разложения отдельных солей и нахождения закономерностей в рядах однотипных соединений. Изучение фазового состава продуктов термического разложения двойных комплексных солей.

Научная новизна. Изучено влияние температуры, концентрации, наличия фонового электролита на состав, чистоту и выход целевых продуктов в реакциях осаждения двойных комплексных солей в трех разнотипных (по природе комплексных ионов) системах. Найдены оптимальные условия получения более 60-ти соединений. Синтезировано 43 ранее не описанных двойных комплексных солей, содержащих все шесть платиновых металлов, а также кобальт, хром и рений. Показана возможность синтеза твердых растворов двойных комплексных солей, позволяющая проводить синтез соединений, содержащих более двух различных металлов, и плавно менять соотношение металлов в широком диапазоне.

Для семнадцати синтезированных соединений, в том числе для двух твердых растворов, решена структура монокристалльным методом. Остальные двойные комплексные соли охарактеризованы методом рентгенофазового анализа, и для них проведено уточнение параметров элементарных ячеек. Выделены пять изоструктурных рядов двойных комплексных солей, внутри которых установлены закономерности изменения параметров элементарных ячеек.

Проведено систематическое исследование процессов термического разложения синтезированных двойных комплексных солей. Выявлены общие закономерности их превращений. Для отдельных представителей

изоструктурных рядов предложены стехиометрические механизмы термолиза. Показана определяющая роль аммиака в восстановлении металлов при термическом разложении двойных комплексных солей в инертной атмосфере. Установлено, что процесс формирования конечной металлической фазы зависит от образования промежуточных рентгеноаморфных продуктов. Обнаружено, что возможность образования метастабильных металлических твердых растворов определяется, в основном, природой металлов комплексообразователей, температурным режимом и составом газовой атмосферы, при которых проходит процесс термического разложения.

Практическая значимость. Разработаны подходы к получению двойных комплексных солей, что позволило значительно расширить круг новых соединений, содержащих в своем составе одновременно несколько атомов различных металлов. Предложены нетрадиционные пути получения метастабильных металлических фаз заданного дискретного или непрерывного состава. Полученная в работе информация расширяет представления о механизмах возникновения новых фаз в процессах термического разложения соединений-предшественников и является основой для создания новых наноразмерных металлических материалов, например, гетерогенных катализаторов, кроме того, она может быть использована для совершенствования процессов аффинажа платиновых металлов.

На защиту выносятся:

- новые подходы к получению и физико-химические закономерности синтеза соединений пяти однотипных рядов двойных комплексных солей платиновых металлов, а также твердых растворов на их основе, содержащих в качестве лигандов аммиак и галогенид-ионы;

- строение и закономерности изменения структурных характеристик синтезированных двойных комплексных солей и твердых растворов на их основе;

- экспериментальные данные термического разложения двойных комплексных солей, стехиометрические механизмы термолиза и закономерности изменения термической устойчивости синтезированных соединений;

- новые пути получения твердых растворов металлов (в том числе и метастабильных) с заданным дискретным или непрерывным составом, а также связанные с этим способы приготовления нанесенных металлических фаз, обладающих каталитической активностью.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на XV, XVI, XVII Черняевских совещаниях по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Москва, 1993; Екатеринбург, 1996; Москва, 2001), XVIII, XX Чулаевских совещаниях по химии координационных соединений (Москва, 1996; Ростов-на-Дону, 2001), III Национальной

конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Москва, 2001), I Международном конгрессе “Highly-organized catalytic systems” (Черноголовка, 2002), XIX Конгрессе Международного союза кристаллографов (Женева, 2002).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 25 статей в рецензируемых изданиях и тезисы 15-ти докладов на конференциях и совещаниях, получен 1 патент РФ.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 280 страницах, содержит 78 рисунков и 40 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части, результатов и их обсуждения (гл. 2, 3, 4, 5), выводов и списка цитируемой литературы (183 наименования).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Из литературного обзора (гл. 1) следует, что, несмотря на достаточно большое количество известных на сегодняшний день двойных комплексных солей, исследование их свойств носят несколько разрозненный и не систематический характер. Из-за кажущейся простоты получения практически не исследованы закономерности осаждения и возможности получения этих соединений с высоким выходом. Структурные исследования двойных комплексных солей представлены в литературе достаточно широко, однако и здесь следует отметить отсутствие систематических исследований, особенно в области изучения изоструктурных рядов соединений. Практически не исследованы твердые растворы двойных комплексных солей, в состав которых входят более двух различных металлов.

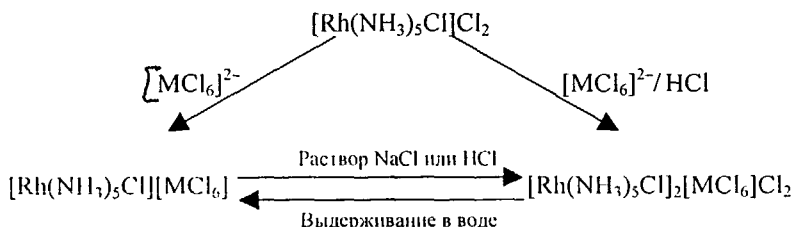
Термические исследования двойных комплексных солей проведены лишь для нескольких классов соединений. Можно констатировать, что в большинстве публикаций авторы ограничиваются лишь температурными характеристиками начала и конца термоллиза. Очень слабо исследовано влияние газовой атмосферы на протекание процессов термического разложения. Особенно бедно выглядит область, касающаяся образования металлических фаз — продуктов термического разложения.

ГЛАВА 2. СИНТЕЗ

Все изученные двойные комплексные соли разбиты на три группы по геометрическому строению комплексных ионов, входящих в их состав. Двойные комплексные соли первого типа, условно названные «квадрат—октаэдр», имеют общую формулу $[M(NH_3)_4][M'X_6]$ ($M = Pt, Pd$; $M' = Re, Os, Ir$; $X = Cl, Br$). Соединения второго типа названы «искаженный октаэдр—квадрат», и имеют общую формулу $[M(NH_3)_5Cl][M'X_4]$ ($M = Cr, Co, Rh, Ir, Ru$; $M' = Pt, Pd$; $X = Cl, Br$) и, наконец, комплексы третьего

Ru; $M' = \text{Pt}, \text{Pd}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$) и, наконец, комплексы третьего типа — «искаженный октаэдр—октаэдр» имеют общие формулы $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}'\text{X}_6]$ и $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{M}'\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$ ($M = \text{Rh}, \text{Ir}$; $M' = \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$). При детальном изучении оказалось, что «простота» получения проявляется только при синтезе соединений типа «квадрат—октаэдр», но и в этом случае необходимо контролировать некоторые параметры осаждения. При осаждении двойных комплексных солей в большинстве случаев брали избыток аниона как более доступного компонента. Очистку двойных комплексных солей перекристаллизацией провести невозможно из-за их низкой растворимости, поэтому были разработаны методики, позволяющие получать чистые целевые продукты в одну стадию. Всего было синтезировано 43 новых соединения и оптимизированы методики получения 17-ти известных комплексов.

Оценены значения растворимости синтезированных двойных комплексных солей. Оценку растворимости проводили по стандартным методикам «сверху» и «снизу». Наибольшее внимание было уделено изучению растворимости двойных комплексных солей типа «искаженный октаэдр—октаэдр». Необходимость этого исследования была продиктована тем, что в зависимости от условий синтеза в этом случае могут получаться соединения различной стехиометрии. В общем виде эти процессы представлены на схеме:



Закономерность образования осадков можно представить в виде логарифмической диаграммы зависимости концентрации катиона $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ от концентрации хлорид-иона. Эта диаграмма в общем виде будет состоять из трех линий, описывающих равновесия твердой фазы соответствующей соли с раствором:

$$\lg [\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}] = \lg \text{PP}_I - 2\lg [\text{Cl}] \quad (\text{для } [\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl]Cl}_2),$$

$$2\lg [\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}] + \lg [\text{MCl}_6^{2-}] = \lg \text{PP}_{II} - 2\lg [\text{Cl}]$$

(для $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$),

$$\lg [\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}] + \lg [\text{MCl}_6^{2-}] = \lg \text{PP}_{III} \quad (\text{для } [\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]).$$

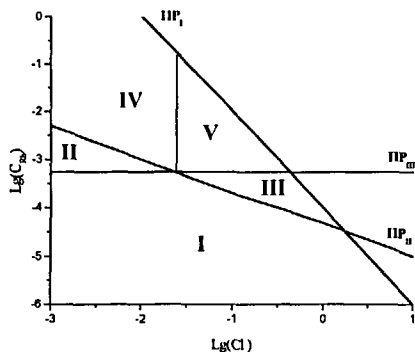


Рис. 1. Диаграмма образования твердых фаз в системе $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} + [\text{IrCl}_6]^{2-}$ при условии равенства концентраций комплексных частиц

На рис. 1 приведена расчетная диаграмма для системы $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} + [\text{IrCl}_6]^{2-}$, построенная при условии равенства равновесных концентраций комплексного катиона и комплексного аниона. Хорошо видно, что если значения начальных концентраций комплексных частиц попадают в область I, то образование твердой фазы невозможно. При значениях концентраций, попадающих в область II или III, достигается предел растворимости $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ или $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$, соответственно, что в свою очередь

должно приводить к выпадению в осадок чистых комплексных солей. В областях IV и V мы достигаем предела растворимости обоих двойных комплексов, поэтому образовываться они будут одновременно. Однако в этих случаях со временем должно наблюдаться перераспределение вещества в пользу менее растворимого $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ (область IV) или $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$ (область V). Используя этот подход, можно определять концентрационные границы образования тех или иных фаз в рассматриваемых системах для направленного синтеза соединений необходимой стехиометрии с максимальным выходом.

Использование полученных знаний об образовании и поведении двойных комплексных солей в водных растворах позволило создать эффективную методику выращивания монокристаллов этих соединений.

Еще одним важным фактором, который надо учитывать при синтезе двойных комплексных солей, является возможность протекания окислительно-восстановительных превращений. Пример прохождения подобных процессов — синтез двойных солей с катионом $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Образование осадка целевого продукта сильно осложняется возможностью окисления платины(II) до платины(IV) комплексным анионом. В случае проведения синтеза с анионами $[\text{MX}_6]^{2-}$, где $\text{M} = \text{Re}, \text{Os}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, окисления не происходит, однако появление в анионе платины(IV) или иридия(IV) резко меняет картину синтеза. Так, при смешивании растворов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ образование двойной комплексной соли состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$ вообще не происходит. Последним фактором, на который следует обратить внимание, является возможность осаждения кристаллогидратов. Остановимся подробнее на синтезе единственного «фторидного» комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Простое смешение растворов

исходных реагентов при комнатной температуре приводит к образованию осадка, который содержит примерно 90 % $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 10 % $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtF}_6]$. Повышение температуры синтеза ведет к росту доли безводного комплекса в осадке, однако получить чистый безводный комплекс не удастся из-за быстрого гидролиза исходных компонентов и роста растворимости самого продукта. Так, при проведении синтеза (50 °C) осадок вообще не выпадает. Снижение же температуры позволило получить чистую водную соль. Получение безводного комплекса иным путем не составляет проблем, поскольку молекула воды легко и необратимо удаляется из соединения при нагревании его уже до 70 °C или при облучении ультрафиолетовым светом ($\lambda = 250$ нм) при 20 °C. В случае соединений типа «искаженный октаэдр—квадрат» возможности образования моногидратов гораздо больше. Отличие синтеза моногидратов от синтеза безводных солей состоит в температуре, при которой проводится осаждение. Рентгенофазовый анализ осадков, образующихся при различных условиях синтеза, показал, что в случаях с $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Rh}, \text{Co}$, безводные и водные модификации могут образовываться одновременно, причем температура сильно влияет на их количественное соотношение. Снижение температуры синтеза до 0 °C приводит к выпадению в осадок смеси фаз, содержащих по 95 мас. % $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, соответственно, и по 5 мас. % безводных комплексов. При нагревании этих комплексов до температуры ~140 °C происходит полное обезвоживание, а полученные продукты по своим характеристикам соответствуют безводным двойным солям, полученным прямым синтезом. В случае $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Cr}, \text{Ru}$, независимо от температуры синтеза образуется только моногидрат. Попытки получить моногидраты других двойных комплексов этого ряда не привели к желаемому результату. Необходимо отметить, что независимо от температуры синтеза $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdBr}_4]$, выделяемые кристаллические вещества также не содержат воду.

Синтез твердых растворов двойных комплексных солей

Примером твердых растворов, позволяющих варьировать количественное соотношение двух металлов, является система $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]_x[\text{ReCl}_6]_{1-x}$. Хотя сразу следует оговориться, что исходя из стехиометрии этих соединений минимальное соотношение $\text{Ir} : \text{Re}$, которое может быть получено при $x = 0$, равно 1 : 1. Синтезы были проведены для начальных значений x , равных 0,4; 0,5; 0,7; 0,8. Отдельные эксперименты показывают, что отклонения состава образующегося твердого раствора от стехиометрии водного раствора в большинстве случаев незначительны. Так, при получении «тройных» (по металлам) систем успешно

синтезированы следующие твердые растворы: $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]_{0,5}[\text{OsCl}_6]_{0,5}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}[\text{PtCl}_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,9}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,1}[\text{PtCl}_4]$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}[\text{PtCl}_4]$. Важно отметить, что при синтезе всех указанных выше твердых растворов в осадок выпадают только целевые продукты, а образование смесей различного фазового состава ни разу не наблюдалось.

ГЛАВА 3. СТРОЕНИЕ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ

Двойные комплексные соли ряда «квадрат—октаэдр»

До начала наших исследований двойных комплексных солей ряда «квадрат—октаэдр», единственным примером решенной структуры для таких соединений являлась структура $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{SnCl}_6]$, полученная в 1994 г. Методом РСА нами было установлено строение двойной комплексной соли $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$. По композиции структуру исследованного соединения можно отнести к ромбически-искаженному структурному типу NaCl, пр. гр. *Smca*. Комплексные ионы образуют плотнейшую псевдокубическую упаковку с расстояниями Pd—Pd и Ir—Ir 7,51, 7,73 и 7,99 Å, расстояния Pd—Ir — 5,11, 5,50, 5,79 Å (по осям X, Y, Z, соответственно). Для всех полученных двойных комплексных солей ряда «квадрат—октаэдр» было проведено рентгенодифрактометрическое исследование поликристаллов и показано, что они изоструктурны $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$. Полученные параметры элементарных ячеек синтезированных соединений приведены в табл. 1. Важно отметить, что замена катиона практически не влияет на эти характеристики, но при замене аниона наблюдается очень интересное явление (рис. 2). При движении по ряду Pt, Ir, Os, Re происходит рост параметров *a*, с и уменьшение параметра *b*.

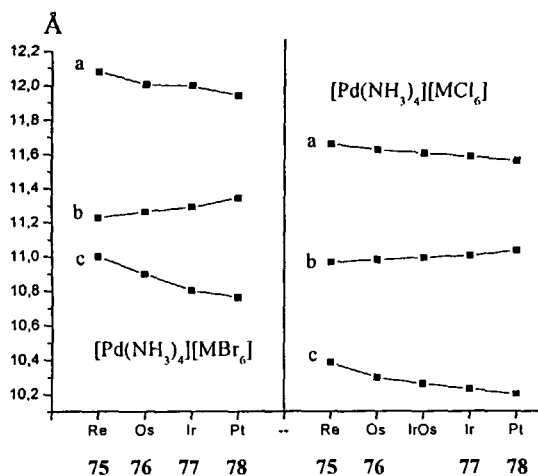


Рис. 2. Зависимости параметров элементарной ячейки от порядкового номера элемента (центрального атома октаэдрического аниона) для палладиевых комплексов ряда «квадрат—октаэдр»

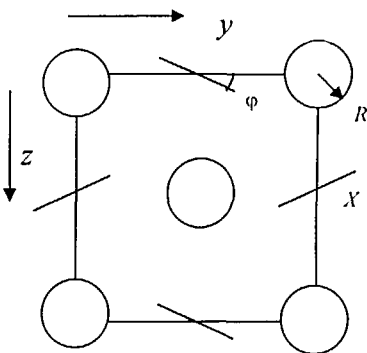
Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные для соединений ряда «квадрат—октаэдр»

Комплекс	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	$d, \text{г/см}^3$
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtF}_6]$	10,631	10,041	9,404	1003,8	3,200
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$	11,560	11,033	10,199	1300,8	2,973
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$	11,586	11,004	10,230	1304,2	2,951
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]_{0,5}$ $[\text{OsCl}_6]_{0,5}$	11,604	10,991	10,260	1308,6	2,946
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$	11,625	10,979	10,297	1314,2	2,947
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{ReCl}_6]$	11,658	10,965	10,385	1327,5	2,869
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_6]$	11,942	11,342	10,763	1457,8	3,868
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrBr}_6]$	11,999	11,290	10,802	1463,3	3,841
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsBr}_6]$	12,006	11,261	10,897	1473,3	3,806
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{ReBr}_6]$	12,083	11,229	11,000	1492,5	3,739
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$	11,578	11,002	10,310	1313,4	3,368
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{ReCl}_6]$	11,629	10,964	10,452	1332,7	3,300
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsBr}_6]$	11,999	11,306	10,865	1474,0	4,203
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{ReBr}_6]$	12,044	11,300	10,964	1492,2	4,134

Для прогноза особенностей строения рассмотрим геометрию взаимного пространственного расположения координационных полиэдров в решетке исследованных комплексов (рис. 3). При построении упрощенной модели, для наглядности, октаэдры гексагалогенидов были заменены сферами радиуса R , а планарные тетрамины — квадратами со стороной X (сумма расстояния *цис*-азот—азот и диаметра атома азота).

Химическими связями между полиэдрами и реальной геометрией комплексных ионов в данной модели можно полностью пренебречь, в целях упрощения расчетов. Угол наклона плоскости квадрата (φ) к осям y и z может изменяться при увеличении или уменьшении размера сферы. Ось x лежит в плоскости квадрата, поэтому соответствующий параметр элементарной ячейки a зависит только от размеров полиэдров. Необходимо отметить, что изменение положения

Рис 3 Схема модельного представления структур типа $[\text{M}(\text{NH}_3)_4][\text{M}'\Gamma_6]$

квадрата относительно оси x (нулевой угол наклона) в рамках указанной ранее пространственной группы ($Cmca$) невозможно. В соответствии с предлагаемой моделью параметры элементарной ячейки можно оценить, исходя из следующих уравнений: $a = 2R + X$, $b = 2R + X \cos \varphi$, $c = 2R + X \cos (90^\circ - \varphi)$. Зная экспериментальные значения a , b и c , совместным решением этих уравнений мы получили величины R , X , φ . Рассмотрение такой модели строения двойных комплексов, состоящих из планарного катиона и октаэдрического аниона, показывает, что с увеличением размеров аниона угол наклона плоскости планарного катиона растет. В нашем случае он изменился от $34,0$ до $42,2^\circ$. При дальнейшем увеличении размера аниона, например переходе к йодсодержащим комплексам, угол наклона может принять значение 45° , что повлечет за собой переход структуры из ромбической в тетрагональную сингонию.

Двойные комплексные соли ряда «искаженный октаэдр—квадрат»

Параметры элементарных ячеек большинства безводных двойных комплексных солей ряда «искаженный октаэдр—квадрат» получены из порошковых данных. Индексирование дифрактограмм синтезированных соединений проведено в ромбической ячейке, пр. гр. $Pnma$ по аналогии с $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$, описанным в литературе. Полученные рентгенометрические данные приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

**Рентгенографические характеристики двойных комплексных солей
ряда «искаженный октаэдр—квадрат»**

Комплекс	a , Å	b , Å	c , Å	d_n , 1/см ³	V , Å ³
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$	16,335	8,015	9,331	2,808	1221,7
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$	16,496	8,086	9,423	2,961	1256,9
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$	16,525	8,112	9,432	3,412	1264,4
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$	16,549	8,143	9,441	2,916	1272,3
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4]$	16,343	7,967	9,422	2,315	1226,7
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4]$	16,508	8,046	9,530	2,475	1265,8
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4]$	16,544	8,075	9,538	2,924	1274,2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdBr}_4]$	16,829	8,224	9,570	2,960	1324,5
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdBr}_4]$	16,903	8,238	9,612	3,15	1338,4
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdBr}_4]$	17,023	8,298	9,627	3,54	1359,9
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$	16,514	8,108	9,441	2,669	1264,1

Для получения законченной картины в описании строения полученного ряда соединений было проведено взаимное сравнение структурных характеристик этих комплексов с привлечением различных кристаллохими-

ческих параметров. Взаимное сопоставление кристаллографических данных указывает на наличие заметной разности в изменении параметров решетки при замене в анионе $[M^*Cl_4]^{2-}$ палладия на платину.

При такой замене параметр a остается неизменным в пределах 0,1 %, b увеличивается на 0,5-0,8 %, а c уменьшается на 0,8-1,1 %. Напрогив, последовательное замещение центрального атома в катионной части комплекса ($[M(NH_3)_5Cl]^{2+}$) более крупным приводит к закономерному изотропному увеличению всех параметров решетки. Указанная закономерность, как и следовало ожидать, выполняется для металлов, находящихся в одной группе периодической системы (Co, Rh, Ir). В случае $[M(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$, где $M = Ru, Cr$, закономерность нарушается. Объяснением этого явления служит установленный ранее факт существования дополнительного π -связывания между хлоридным лигандом и центральным атомом в хлорпентамминном катионе.

Наличие этого взаимодействия существенно укорачивает длину связи $M-Cl$ в случае понов с конфигурацией d^3 и d^5 по сравнению с ионами d^6 , длины же связей $M-N$, наоборот, увеличиваются. Существенное изменение длин связей приводит к изменению размеров октаэдров, что в свою очередь сказывается на геометрических параметрах элементарных ячеек двойных комплексных солей. Сравнивая расположение комплексных частиц в элементарной ячейке двойной комплексной соли со строением «простой» соли, можно отметить несколько важных обстоятельств. Во-первых, октаэдры катионов в двойной соли, сохраняя общее расположение относительно координатных осей, повернуты на 45° вокруг оси $N-M-Cl$, что значительно уменьшает значение параметра b , например, $b = 10,504 \text{ \AA}$ для $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ и $8,121 \text{ \AA}$ для $[Cr(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$. Во-вторых, квадратные анионы образуют собственные слои, раздвигая слои катионов, при этом происходит значительное увеличение параметров a и c .

Теперь перейдем к рассмотрению моногидратов двойных комплексных солей ряда «искаженный октаэдр—квадрат». Ячейка моноклинная, пр. гр. $P2_1/C$. В структуре два кристаллографически независимых атома Pd, расположенных в центрах симметрии. Их координация плоско-квадратная и образована четырьмя атомами хлора. Плоскости координационных квадратов комплексных анионов практически взаимно перпендикулярны — угол между нормальными к их плоскостям составляет 84° , при этом квадратная координация атома Pd(2) симметрично дополняется до вытянутой бипирамиды двумя атомами хлора соседних Pd(1)-комплексных анионов (рис. 4) на расстояниях $Pd(2)...Cl$ 3,17 Å. За счет такого дополнительного взаимодействия в структуре в направлении оси Y' образуются цепочки из чередующихся комплексных анионов с расстоянием $Pd...Pd$ 5,45 Å.

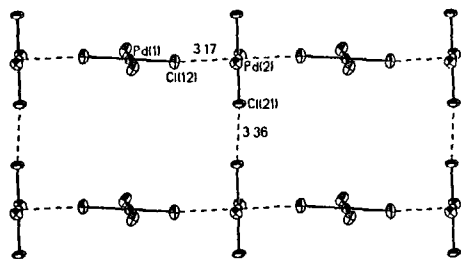


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Атомы показаны с эллипсоидами тепловых колебаний, пунктиром показаны водородные связи и дополнительная координация атома Pd(2)

поскольку данные соединения рассматриваются как предшественники металлических порошков.

Так, главное отличие структур $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4]$ и $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ заключается в том, что комплексный анион окружен только комплексными катионами. Интересно отметить, что вхождение воды в состав соли сильно уменьшает минимальное расстояние Pd...Pd: в гидрате эта величина составляет 5,45 Å, а в безводной соли — 6,99 Å.

Т а б л и ц а 3

Рентгенографические характеристики
моногидратов двойных комплексных солей
ряда «искаженный октаэдр—квадрат»

Комплекс	a , Å	b , Å	c , Å	β , °	V , Å ³	d_x , 1/см ⁻¹
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,873	10,905	16,038	102,70	1343,3	2,422
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,901	10,974	16,084	102,55	1361,5	2,380
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,813	10,896	15,966	102,85	1325,2	2,234
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,883	10,956	16,045	102,48	1353,0	2,070

Двойные комплексные соли ряда «искаженный октаэдр—октаэдр»

Переходя к описанию строения двойных комплексных солей ряда «искаженный октаэдр—октаэдр», необходимо отметить, что в этом случае нами было обнаружено несколько структурных типов соединений. Во-первых, это соединения с различной стехиометрией (1:1 и 2:1). Во-вторых, оказалось, что замена хлорид-иона на бромид-ион в гексаалогенидном анионе приводит к образованию близких по строению, но не идентичных двойных комплексных солей. Поэтому строение соединений

устанавливалось, в основном, методом РСТА, а уточнение параметров элементарной ячейки по порошковым данным использовалось гораздо реже, чем в предыдущих случаях. Вид кристаллической структуры $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$ в направлении оси b показан на рис. 5. Пространственная группа $C2/m$, $Z = 2$. В структуре можно выделить чередующиеся слои катионов и анионов, причем слои, образованные анионами Cl^- , чередуются со слоями, образованными $[\text{IrCl}_6]^{2-}$. Комплексные анионы $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ окружены шестью комплексными катионами, образующими искаженный октаэдр. Анионы Cl^- лежат на плоскости симметрии m и окружены четырьмя катионами, образующими искаженный тетраэдр. Катионы $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ окружены шестью анионами: по три Cl^- и $[\text{IrCl}_6]^{2-}$. Координированные к родию атомы хлора направлены внутрь слоев, образуемые внешнесферными хлорид-ионами, так, что дополняют плотную упаковку до двух гексагональных слоев. Структурные характеристики всех синтезированных соединений этого типа даны в табл. 4.

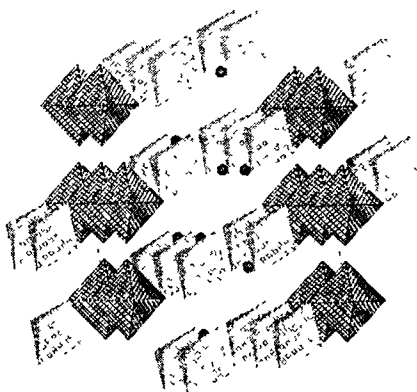


Рис. 5. Общий вид кристаллической структуры $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$ в направлении оси моноклинности b . Темные октаэдры — анионы, светлые — катионы

Т а б л и ц а 4
Кристаллографические характеристики двойных комплексов
состава $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$

Вещество	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{\AA}^3$	$D_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$	11,237	7,961	13,385	100,04	1179,2	2,582
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$	11,194	7,920	13,395	99,88	1170,1	2,614
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$	11,213	7,910	13,420	99,75	1173,1	2,613
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$	11,238	7,901	13,419	99,48	1175,2	2,616

Все комплексы общей формулы $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$ оказались структурными комплексу $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$. Кристаллографические данные представлены в табл. 5. Структура построена из дискретных комплексных анионов $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ и комплексных катионов $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Каждый катион окружен шестью анионами, образующими искаженный октаэдр, и наоборот. Поэтому эту структуру можно отнести к структурному

типу NaCl. Изоформульные им бромидные комплексы при общем мотиве построения имеют в своих структурах некоторые отличия.

Т а б л и ц а 5

**Кристаллографические характеристики
двойных комплексов состава $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{MГ}_6]$**

Комплекс	Пр. группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Угол, °	$V, \text{Å}^3$
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$	$P2_1/m$	11,880	8,337	15,744	$\beta = 104,7$	1508
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$	$P2_1/m$	11,605	8,355	15,670	$\beta = 106,1$	1459,3
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$	$P2_1/m$	11,671	8,348	15,653	$\beta = 105,7$	1468
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$	$P \bar{1}$	8,541	12,015	16,496	$\alpha = 73,695$ $\beta = 89,746$ $\gamma = 89,676$	1624,7
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$	$P2_1/m$	12,013	8,401	15,999	$\beta = 91,13$	1614,4

При сравнительном анализе двух структур обнаружили некоторые различия, которые позволяют говорить о том, что мы имеем дело с неизоструктурными соединениями.

Таким образом, в результате проведенных исследований получена фундаментальная информация о строении всех синтезированных двойных комплексных солей и твердых растворов на их основе. Выделены 5 изоструктурных рядов соединений, в рамках которых установлены закономерности изменения параметров элементарных ячеек, связанные с природой комплексных ионов, входящих в их состав. В случае системы «искаженный октаэдр—квадрат» полученные знания позволили объяснить возможность вхождения кристаллизационной воды в кристаллическую решетку двойной комплексной соли. Кроме того, показано полное соответствие свойств твердых растворов двойных комплексных солей закономерностям, выявленным для индивидуальных соединений. В рамках исследования было изучено монокристалльным методом 17 соединений, в том числе два твердых раствора. Для трех изоструктурных рядов данные о строении соединений получены впервые.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Все синтезированные двойные комплексные соли были изучены методом дифференциального термического анализа, кроме того, в наиболее интересных случаях было проведено подробное исследование отдельных стадий термического разложения с привлечением комплекса различных физико-химических методов.

Термическое разложение двойных комплексных солей типа «квадрат—октаэдр»

На термограмме (рис. 6) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$ хорошо видно, что кривая потери массы содержит четыре разделенные ступени, при этом общая потеря массы соответствует разложению комплекса до чистых металлов. Для выяснения сущности происходящего процесса термолiza были выделены промежуточные продукты, соответствующие различным ступеням потери массы (табл. 6).

Образующиеся фазы I имели светло-коричневую окраску. На дифрактограммах этих образцов были видны широкие рефлексы, что свидетельствует о том, что вещество плохо закристаллизовано и мелкодисперсно. Появление интенсивной полосы в ИК-спектрах при 1400 см^{-1} однозначно свидетельствует о наличии в образце иона аммония, а полосы при 1325 и 1245 см^{-1} — об изменении координационного окружения обоих центральных атомов. Полосу при 1325 см^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям аммиака, координированного к Ir(III) , например, в ИК-спектре $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ эта полоса лежит при 1325 см^{-1} .

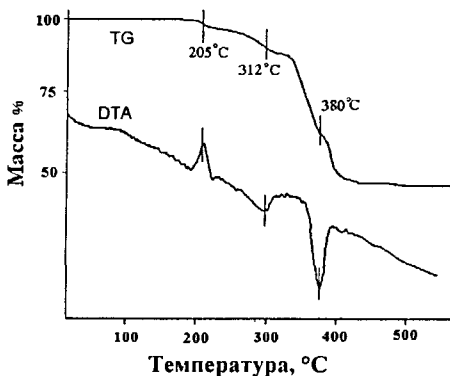


Рис. 6 Термограмма $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$.
Атмосфера — He , скорость нагрева — 5°C/мин

**Зависимость температуры тепловых эффектов
различных ступеней процесса (I, II, III, IV) от скорости нагревания
при разложении $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$**

Скорость нагревания, $^\circ\text{C/мин}$	I		II		III		IV	
	$\Sigma\Delta m, \%$	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$\Sigma\Delta m, \%$	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$\Sigma\Delta m, \%$	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$\Sigma\Delta m, \%$	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$
10	1,2	211	8,2	255	20	314	48,5	382
5	1,0	205	7,8	241	19,8	306	48,4	373
2,5	0,8	195	7,1	230	19,2	290	48,6	353

Кроме того, в спектрах КР образцов I наблюдается смещение полосы, отвечающей колебаниям связи $\text{Ir(IV)}-\text{Cl}$, от 344 (в исходном) до 319 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям связи $\text{Ir(III)}-\text{Cl}$. Газовая фаза, образующаяся в процессе термолiza (рис. 7) на первой стадии содержит

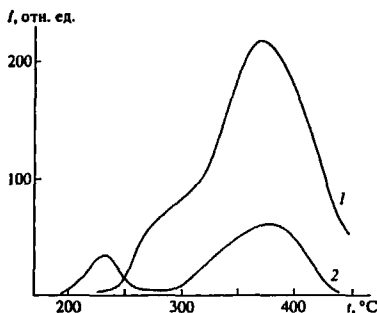


Рис. 7. Кривые выхода газообразных продуктов при термическом разложении $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$. 1 — выход HCl ; 2 — выход N_2

только молекулярный азот, который является продуктом окисления аммиака.

Элементный анализ фазы I показал, что потеря массы, составляющая примерно 1 %, целиком приходится на азот. Анализ экзоэффекта, сопровождающего эту стадию с помощью дифференцирующей сканирующей калориметрии, показал, что он имеет сдвоенный характер. Поскольку первый эффект не сопровождается потерей массы, мы относим его к происходящей лигандной перегруппировке, которая предваряет процессы разложения двойных комплексов.

Второй эффект, по-видимому, относится к процессу восстановления иридия(IV) аммиаком.

По совокупности полученных данных можно заключить, что на первой стадии термолиза происходит обмен лигандами между палладием и иридием, осложненный процессом восстановления иридия(IV) до иридия(III). Возникающий в результате окисления части аммиака и образования ионов аммония дефицит лигандов приводит к полимеризации комплексных частиц, поэтому установление строения этой фазы представляет очень сложную задачу. Тем не менее, приведенная ниже брутто-формула позволяет достаточно хорошо увязать между собой имеющиеся экспериментальные факты.

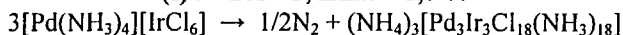
Использование того же комплекса методов позволяет заключить, что на второй стадии происходит дальнейшее вхождение аммиака во внутреннюю сферу иридия как за счет взаимного обмена лигандами с палладием, так и по пути андерсоновской перегруппировки внешнесферных ионов аммония. Фаза II, по-видимому, также имеет полимерное строение. На третьей стадии процесса происходит восстановление палладия внутрисферным аммиаком до металла.

Наиболее сложную для интерпретации картину представляет последняя стадия термолиза, происходящая в интервале температур 320—400 °C. Участки кривых DTA и DTG, соответствующих этому интервалу, представляют собой наложение двух эффектов — точки максимального развития эффектов 347 и 379 °C. Так как эти эффекты не разделены, соответствующие им потери масс можно лишь оценить. Выделенная в этом интервале температур промежуточная фаза IV (потеря массы 36,3 %) представляла собой смесь неразложившейся фазы III и металлической

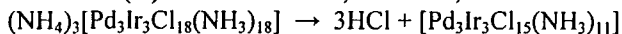
фазы с параметром $a = 3,860(5) \text{ \AA}$, что соответствует составу твердого раствора 53 ат. % палладия — 47 ат. % иридия. Окончание потери массы наступает около 400°C , образующийся при этом металлический порошок однофазен. Данная стадия состоит из процесса восстановления, сопровождающегося выделением азота и хлорида водорода, а также удалением образовавшегося при этом хлорида аммония. Последний начинает возгоняться несколько позже, что и определяет природу эффектов на термограммах.

Ниже приведен предложенный нами стехиометрический механизм процесса термоллиза $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$ в инертной атмосфере при непрерывном нагревании.

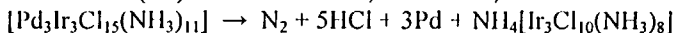
(I) $t = 205^\circ\text{C}$, $\Sigma\Delta m = 1,0 \%$



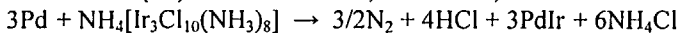
(II) $t = 230\text{—}255^\circ\text{C}$, $\Sigma\Delta m = 7,1 \%$



(III) $t = 290\text{—}314^\circ\text{C}$, $\Sigma\Delta m = 19,2 \%$



(IV) $t = 353\text{—}382^\circ\text{C}$, $\Sigma\Delta m = 48,6 \%$



Проведение процесса термоллиза в псевдоравновесных условиях привело к неожиданному результату. Если нагревание вести в Q -режиме до заданной температуры, а затем медленно охладить образец, то можно получить хорошо закристаллизованные фазы. Проведя термоллиз $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$ подобным образом до температуры 300°C , мы получили образцы, в которых, по данным РФА, присутствовали кристаллические фазы промежуточных соединений (строение которых установить не удалось) и металлический палладий ($a = 3,8889(1) \text{ \AA}$). Фаза палладия хорошо закристаллизована, судя по ширине рефлексов и появлению четких дублетов у рефлексов в области дальних углов. Отсутствие полосы при 1245 см^{-1} в ИК-спектрах этих образцов позволяет предположить, что весь палладий восстановился до металла. Проведение дальнейшего термоллиза этих образцов показало полное соответствие термограмм, полученным ранее в температурном диапазоне $300\text{—}400^\circ\text{C}$. Однако конечным продуктом в этих экспериментах была гетерогенная смесь палладия и иридия, а не твердый раствор этих металлов. Этот факт наглядно показывает, что на формирование твердого раствора металлов большое влияние оказывает существование полимерных рентгеноаморфных промежуточных фаз.

Разложение $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrBr}_6]$ протекает по алогичной схеме, а двойные комплексные соли $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ разлагаются в три ступени, термограммы носят схожий характер. Все ступени

термического разложения сопровождаются эндотермическими эффектами. Разложение двойного комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ начинается при температуре 260 °С, а двойной комплексной соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ при 250 °С. Эти параметры близки к температурам начала разложения двойных комплексов, которые содержат тетраамминный катион $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (где $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$). Для $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsBr}_6]$ можно выделить «нулевую» ступень потери массы, имеющую следующие параметры: температурный диапазон 240—305 °С, потеря массы 0,9 % (8 а.е.м.). Эта ступень потери массы плохо выражена на линиях DTA и DTG.

В результате термического разложения всех содержащих осмий двойных комплексных солей образуются однофазные металлические системы, состоящие из твердого раствора PtOs или PdOs с эквимолярным содержанием компонентов.

Термолиз твердого раствора $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]_{0,5}[\text{OsCl}_6]_{0,5}$ сильно отличается от разложения двойных комплексных солей. Потеря массы при температурах свыше 300 °С для $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$ составляет около 30, для $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ около 33, а для твердого раствора около 45 %. Кроме того, наблюдается усреднение температуры начала разложения и сдвиг экзотекста в высокотемпературную область. Подобные явления можно объяснить образованием более устойчивого промежуточного продукта при разложении $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]_{0,5}[\text{OsCl}_6]_{0,5}$.

Анализ термогравиметрических данных показал, что разложение комплексов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{ReCl}_6]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{ReCl}_6]$ в инертной атмосфере имеет близкий характер, но значительно отличается от их бромидных аналогов — $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{ReBr}_6]$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{ReBr}_6]$, разложение которых, в свою очередь, также происходит по схожей схеме.

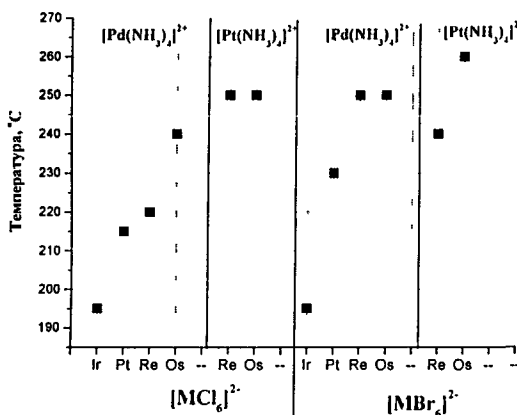


Рис. 8. Температуры начала термического разложения двойных комплексных солей типа «квадрат—октаэдр» в инертной атмосфере при скорости нагрева 5 °С/мин

Температура начала термического разложения двойных комплексных солей является достаточно информативной характеристикой протекающих процессов. На диаграмме (рис. 8) хорошо видно, что ренийсодержащие двойные комплексы имеют самую низкую температуру

начала термического разложения в представленном ряду двойных комплексных солей. Данный факт связан с понижением степени окисления иридия при начале их термоллиза. При этом, как показано методами РФА, на первой стадии термоллиза иридийсодержащих комплексов не происходит образования металлических фаз.

Термическое разложение соединений ряда «искаженный октаэдр—квадрат»

В ходе исследований выяснилось, что характер термического разложения соединений ряда «искаженный октаэдр—квадрат» в первую очередь определяется природой катиона.

Двойные комплексные соли, содержащие хлорпентаммин иридия, разлагаются в инертной атмосфере, независимо от состава аниона, в две плохо разделенные ступени. Процесс заканчивается образованием чистой металлической фазы при температуре 400–420 °С. Первая ступень соответствует потере примерно 89 а.е.м., что косвенно свидетельствует об удалении лигандов только катионной части соединения, поскольку иначе мы наблюдали бы разные значения потери массы, так как бром примерно в два раза тяжелее хлора. Этой стадии должна предшествовать лигандная перегруппировка, однако четко зафиксировать этот процесс нам не удалось.

Следует обратить внимание на разложение $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdBr}_4]$. Термоллиз комплекса $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdBr}_4]$ в инертной атмосфере имеет две отчетливо выраженные стадии (рис. 9). Первая стадия начинается при 290 °С и проходит в три плохо разделенные ступени, которые сопровождаются эндозффектами. Стадия завершается при температуре около 510 °С. В области 520–600 °С кривая потери массы имеет четко выраженное плато. Потеря массы, соответствующая этому плато (~32 %), отвечает наличию эквимольной смеси металлического палладия и трибромиди родия. Отсюда следует, что механизм термоллиза $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdBr}_4]$ включает стадию переноса бромид-ионов от палладия к родию с последующим образованием кристаллического RhBr_3 , обладающего высокой термической устойчивостью. Дальнейшая потеря массы,

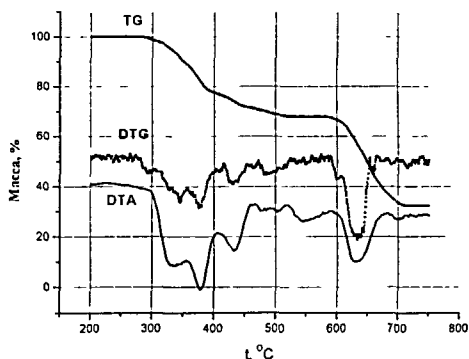


Рис. 9. Термограмма $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdBr}_4]$.
Атмосфера — He, скорость нагрева 10 °С/мин

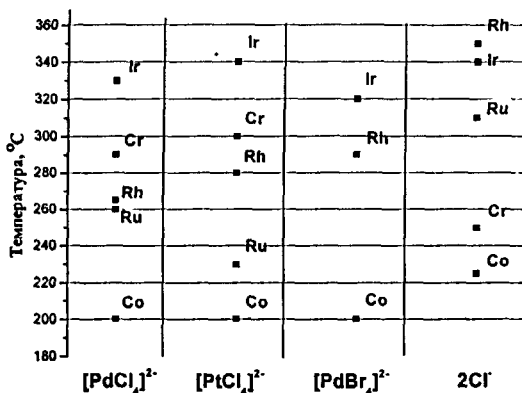


Рис. 10. Температуры начала разложения двойных комплексных солей, содержащих в катионной части $[M(NH_3)_5Cl]^{2+}$, при нагревании в атмосфере He. Скорость нагрева — 10 °C/мин

связанная с разложением $RhBr_3$, начинается около 600 °C, имеет заметный эндозэффект и заканчивается около 700 °C образованием фазы гомогенного твердого раствора. Отсутствие подобных процессов в случае хлорсодержащих комплексов легко объясняется быстро протекающими процессами восстановления хлоридов родия аммиаком до металла.

Первая ступень потери массы и для родиевых и для иридиевых

комплексов примерно одинакова. Этот факт позволяет предположить идентичность первой стадии для всех этих соединений. А сама стадия представляет восстановление анионной части комплексов до металла с удалением трех молекул аммиака и одного иона хлора.

На рис. 10 представлены данные по температурам начала разложения изученных двойных солей типа «искаженный октаэдр—квадрат» в сравнении с «чистыми» хлорпентаамминами (хлоридные соли). Из этой диаграммы хорошо видно, что практически во всех случаях замена внешнесферных хлорид-ионов на тетрахлometаллат-ион приводит к снижению температур начала разложения, исключение составляют лишь «хромсодержащие» комплексы. Сопоставляя эти факты с тем, что первые ступени разложения двойных комплексов резко отличаются (потеря массы, тепловые эффекты) от хлоридов хлорпентаамминов, можно сделать важный вывод реализации во всех этих случаях лигандных перегруппировок.

Следует отметить, что для «иридиевых» комплексов независимо от природы аниона разложение завершается практически при одной температуре. Разложение «родиевых» комплексов завершается примерно на 100 °C выше.

Разложение в атмосфере водорода

Все исследованные комплексы начинают терять массу при нагревании в водороде в диапазоне температур 110–200 °C. При этом процессы разложения протекают практически в одну ступень независимо от природы

металла-комплексобразователя. В отличие от термоллиза в инертной атмосфере благородные металлы (Co и Cr) восстанавливаются в этих условиях до металлического состояния. Окончание процессов наступает при температуре 280—350 °С. Здесь следует отметить, что более низкие значения конечных температур разложения, как и следовало ожидать, характерны для благородных металлов. Конечная стадия разложения сопровождается сублимацией хлористого (или бромистого) аммония, что и определяет температурный диапазон окончания потери массы.

Завершая обсуждение результатов исследования термического разложения двойных комплексных солей, выделим основные закономерности протекания этих процессов.

Во-первых, в изученных системах главным фактором, отвечающим за термическую устойчивость соединений, является природа катионной части соли. Это связано с тем, что во всех случаях первой стадией процесса разложения является лигандная перегруппировка, скорость прохождения которой напрямую связана с прочностью амминных катионов. Во-вторых, практически во всех изученных реакциях восстановление соединений до металлов в инертной атмосфере происходит за счет внутрисферного аммиака, и следствием этого является прямая зависимость температур окончания процесса от количества этого лиганда в промежуточных рентгеноафорфных «протофазах». В-третьих, одновременное присутствие в исходных двойных комплексах родия и бромид-иона практически всегда приводит к повышению температуры окончания процесса термического разложения за счет образования очень устойчивого промежуточного соединения — трибромида родия. В-четвертых, процесс формирования металлической фазы, в основном, определяется природой металлов, входящих в состав исходного соединения, и температурным режимом термоллиза.

В целом, полученная информация позволяет четко планировать процессы получения тех или иных металлических фаз (будь то чистые металлы или многокомпонентные твердые растворы) как в виде порошков, так и в виде внедренных в инертный носитель наноразмерных металлических кластеров.

ГЛАВА 5. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФАЗЫ — ПРОДУКТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ

Вначале обсудим влияние газовой атмосферы, в которой проходит термоллиз. Проведение термического разложения двойных комплексных солей на воздухе приводит к тому, что существенную долю в образующихся продуктах составляют оксидные фазы. Здесь интересно отметить,

что образование оксидов в этих условиях характерно как для благородных, так и неблагородных металлов, хотя в некоторых случаях образуются и фазы галогенидов различных (в основном, неблагородных) металлов.

В инертной атмосфере процессы термического разложения двойных комплексных солей приводят также к различным по составу продуктам. Если соединение-предшественник содержит только платиновые металлы и рений, то образуются чисто металлические фазы. Наличие в двойной комплексной соли более активных металлов (хром или кобальт) приводит к образованию сложных фазовых систем, которые обычно содержат галогениды этих металлов. Еще одной особенностью термического разложения в инертной атмосфере является образование (во многих изученных системах) гетерогенных порошков.

Термическое разложение в атмосфере водорода практически всегда завершается образованием чисто металлической фазы, исключение составляют «хромсодержащие» двойные комплексные соли. Здесь следует упомянуть о необходимости прокаливания полученных металлических порошков в инертной атмосфере (лучше использовать гелий) для удаления растворенного водорода. Восстановление двойных комплексных солей в атмосфере водорода гораздо чаще приводит к образованию однородных металлических систем и поэтому ее целесообразно использовать при получении метастабильных твердых растворов различных металлов. В некоторых случаях данным способом возможно получать и интерметаллиды, например β -ZnPt.

Другим важным аспектом получения металлических продуктов является температурный режим термического разложения, который в первую очередь влияет на фазовый состав и размеры образующихся кристаллитов. Рассмотрим несколько конкретных примеров.

Конечные продукты термоллиза $[M(NH_3)_4][Re\Gamma_6]$ (где $M = Pt, Pd$; $\Gamma = Cl, Br$) в инертной атмосфере представляют собой двухфазные системы, которые состоят из твердых растворов металлов. Один из этих твердых растворов построен на основе рения и имеет решетку с гексагональной плотнейшей упаковкой (ГПУ), а другой (на основе палладия или платины) имеет гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК). Данный факт полностью совпадает с известными ранее данными. Бинарные системы $Pt-Re$ и $Pd-Re$ относятся к перитектическому типу с областями существования твердых растворов.

Рентгенометрические данные образующихся металлических фаз представлены в табл. 8. Ввиду того, что все металлические образцы давали широкие рефлексы на дифрактограммах, точность определения параметров невысока. Средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), оцененные из физического уширения дифракционных пиков по формуле Шерера, лежат в пределах 60—220 Å.

Т а б л и ц а 8

Рентгенографические характеристики металлических порошков

Исходный комплекс	Условия разложения	Параметр ГЦК a , $\pm 0,005 \text{ \AA}$	Параметры ГПУ a ; c , $\pm 0,01 \text{ \AA}$	Средний размер ОКР, $\text{\AA}$ ГЦК/ГПУ	Соотношение фаз ГЦК/ГПУ
[Pd(NH ₃) ₄] [ReCl ₆]	He, 500 °C	3,888	2,75; 4,50	135/75	0,4
	H ₂ , 250 °C	3,890	2,75; 4,51	75/70	0,5
	H ₂ , 450 °C	3,890	—	140	Одна фаза
[Pd(NH ₃) ₄] [ReBr ₆]	He, 500 °C	3,890	2,78; 4,48	110/90	0,25
	H ₂ , 700 °C	—	2,76; 4,46	100	Одна фаза
[Pt(NH ₃) ₄] [ReCl ₆]	He, 750 °C	3,902	2,77; 4,47	220/180	0,3
	H ₂ , 500 °C	3,902	2,77; 4,47	180/130	0,3
[Pt(NH ₃) ₄] [ReBr ₆]	He, 600 °C	3,908	2,76; 4,44	100/90	0,5
	H ₂ , 500 °C	3,906	2,76; 4,44	70/60	0,6

Фазовый состав металлических порошков, полученных при термическом разложении в водороде комплексов [Pt(NH₃)₄][ReCl₆] и [Pt(NH₃)₄][ReBr₆], практически не отличается от фазового состава металлических порошков, полученных при термолизе этих комплексов в инертной атмосфере.

В табл. 9 приведены рентгенометрические данные для порошков, образующихся при термолизе в различных условиях двойных комплексных солей [M(NH₃)₅Cl][PdX₄], где M = Co, Rh, Ir; X = Cl, Br. Термолиз в инертной атмосфере в случае иридиевых комплексов завершается при 370 °C (X = Cl) и 420 °C (X = Br) образованием металлической фазы.

По данным РФА, в обоих случаях образуется гомогенный твердый раствор IrPd. Продуктами восстановления комплексов [M(NH₃)₅Cl][PdBr₄] (M = Rh, Ir) в атмосфере водорода являются гомогенные металлические фазы, представляющие собой твердые растворы замещения с гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК), как и у образующих их металлов. Однако в отличие от порошков, полученных термолизом этих комплексов в инертной атмосфере, продукты восстановления дают на дифрактограммах существенно более широкие рефлексы, а соответственно, имеют меньшие значения ОКР.

Исходя из стехиометрии исходных комплексов и наблюдаемой однофазности образцов, полученные твердые растворы должны иметь эквиатомный состав, что подтверждается хорошей выполнимостью правила Вегарда.

Рентгенографические характеристики металлических порошков

Исходный комплекс	Условия разложения комплекса	Фаза	Параметр ГЦК решетки a , $\pm 0,001 \text{ \AA}$	Средний размер ОКР, $\text{\AA}$	Содержание фазы, вес. %
[Ir(NH ₃) ₅ Cl] [PdBr ₄]	He, 560 °C	Ir _{0,5} Pd _{0,5}	3,859	200—250	100
	H ₂ , 450 °C	Ir _{0,5} Pd _{0,5}	3,858	110—130	100
[Ir(NH ₃) ₅ Cl] [PdCl ₄]	He, 450 °C	Ir _{0,5} Pd _{0,5}	3,861	100—120	100
	H ₂ , 400 °C	Ir _{0,5} Pd _{0,5}	3,858	110—130	100
[Rh(NH ₃) ₅ Cl] [PdBr ₄]	He, 720 °C	Rh _{0,5} Pd _{0,5}	3,848	130—180	100
	H ₂ , 450 °C	Rh _{0,5} Pd _{0,5}	3,844	80—120	100
[Rh(NH ₃) ₅ Cl] [PdCl ₄]	He, 750 °C	Rh _{0,5} Pd _{0,5}	3,848	140—210	100
	He, 470 °C	Rh _{0,85} Pd _{0,15}	3,818	50—80	—
		Rh _{0,45} Pd _{0,65}	3,859		
	H ₂ , 400 °C	Rh _{0,5} Pd _{0,5}	3,848	60—80	100
[Co(NH ₃) ₅ Cl] [PdBr ₄]	H ₂ , 450 °C	Co _{0,3} Pd _{0,7}	3,797	50—60	97
		Co _{0,9} Pd _{0,1}	3,59		3
[Co(NH ₃) ₅ Cl] [PdCl ₄]	H ₂ , 450 °C	Co _{0,5} Pd _{0,5}	3,759	110—130	96
		Pd	3,894	100—140	4

Подводя итог, можно выделить три основных момента, выявленных при изучении конечных продуктов термического разложения двойных комплексных солей. Во-первых, образование металлических твердых растворов при температурах ниже 400 °C практически всегда происходит в том случае, когда металлы, входящие в состав соединения-предшественника, дают непрерывный ряд твердых растворов на равновесных диаграммах состояния.

Во-вторых, получение метастабильных металлических твердых растворов также возможно при низких температурах (около 400 °C), однако в этом случае определяющую роль играет наличие восстановительной атмосферы (прокаливание в токе водорода). В-третьих, крупность образующихся металлических порошков в первую очередь определяется температурным режимом проведения процесса разложения. Повышение температуры закономерно приводит к увеличению размеров металлических кристаллитов.

В заключение приведем два примера возможности использования полученных результатов в практике.

Проведено подробное исследование равновесной растворимости компонентов в системе иридий—палладий. В работе был реализован

подход к состоянию равновесия при данной температуре со стороны больших и малых концентраций. Для получения образцов неравновесных твердых растворов Ir—Pd использовалось термическое разложение двойной комплексной соли $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$. Для получения двухфазных порошков этих металлов использовалось разложение смесей индивидуальных комплексов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ и $(\text{NH}_3)_2[\text{IrCl}_6]$. Последнее обстоятельство, кстати, служит хорошей иллюстрацией того, что решающим фактором для получения твердых растворов является перемешивание металлов на молекулярном уровне в двойных комплексных солях. В результате проведенных исследований рентгенографическим методом была определена равновесная твердофазная растворимость компонентов системы иридий—палладий и значительно исправлены данные, полученные ранее другими авторами.

Возможность приготовления гетерогенных катализаторов с использованием двойных комплексных солей была проверена при проведении процессов конверсии этанола и селективного окисления окиси углерода. Установлено, что нанесенные твердые растворы металлов (CoPt и RuPd) обладают гораздо большей активностью и селективностью по сравнению с чистыми металлами. Например, в реакции селективного окисления окиси углерода происходит сдвиг конверсии CO на 80–90 °C в область более низких температур на (Co—Pt)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в сравнении с монометаллическим платиновым катализатором.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено широкое, систематическое исследование и установлены основные закономерности синтеза, кристаллического строения и термоллиза двойных комплексных солей платиновых металлов.
2. Разработаны общие подходы и дана физико-химическая интерпретация процессов синтеза двойных амминогалогенидных комплексных солей Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru, Re, Co, Cr. Определены оптимальные условия получения 43 ранее не описанных соединений. Показана возможность целенаправленного получения твердых растворов двойных комплексных солей при варьировании как катионной, так и анионной части, что позволило разработать методики синтеза соединений-предшественников, содержащих в своем составе более двух различных металлов с наперед заданной стехиометрией.
3. Предложена классификация двойных комплексных солей, в основу которой положена геометрия катионной и анионной частей соединения: «квадрат—октаэдр», «искаженный октаэдр—квадрат», «искаженный октаэдр—октаэдр».

4. Получена фундаментальная информация о строении всех синтезированных двойных комплексных солей и твердых растворов на их основе. Выделены 5 изоструктурных рядов соединений, для которых установлены закономерности изменения параметров элементарных ячеек. Изучено монокристалльным методом 17 соединений, в том числе два твердых раствора. Для трех изоструктурных рядов данные о строении соединений получены впервые. В классе соединений «искаженный октаэдр—квадрат» объяснена возможность вхождения кристаллизационной воды в кристаллическую решетку двойной комплексной соли. Показано полное соответствие свойств твердых растворов двойных комплексных солей закономерностям, выявленным для индивидуальных соединений.
5. Проведено детальное исследование процессов термического разложения синтезированных двойных комплексных солей. Установлено, что в изученных системах главным фактором, отвечающим за устойчивость соединений, является природа катионной части соли. Во всех случаях первой стадией процесса разложения является обмен лигандов между катионом и анионом.
6. Установлено, что практически во всех изученных реакциях восстановление соединений до металлов при термолизе в инертной атмосфере происходит за счет внутрисферного аммиака, из-за чего наблюдается прямая зависимость температур окончания процесса от количества этого лиганда в промежуточных рентгеноаморфных продуктах («протофазах»). Показана определяющая роль образования «протофаз» при формировании фазового состава конечных металлических порошков. Температурный режим термолиза является главным фактором, влияющим на размерные характеристики образующихся металлических кристаллитов.
7. Экспериментально установлена возможность проведения синтеза и термолиза двойных комплексных солей в фазе инертного носителя, приводящая к образованию наноразмерных металлических кластеров. Показана возможность практического использования процессов термического разложения двойных комплексных солей для получения метастабильных твердых растворов в таких областях исследований, как построение двойных фазовых диаграмм состояния и гетерогенный катализ.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Коренев С.В., Громилов С.А., Венедиктов А.Б. Синтез и рентгенографическое исследование свинцовых солей гексаниридов родия и иридия // Журн. структур. химии. 1994. Т. 35, № 1. С. 141—143.
2. Коренев С.В., Венедиктов А.Б., Филатов С.В., Шубин Ю.В., Михеев А.Н., Громилов С.А., Митькин В.Н., Култышев Р.Г. Изучение процессов термического разложения соли $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$ в различных условиях // Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41, № 5. С. 770—775.
3. Коренев С.В., Култышев Р.Г., Венедиктов А.Б., Филатов С.В., Шубин Ю.В., Беляев В.Д. Новые катионно-анионные комплексы состава $[\text{M}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$) // Тезисы докладов 16 Черняевского совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Екатеринбург, 1996. С. 60.
4. Веснин Ю.И., Шубин Ю.В., Коренев С.В. Равновесная растворимость компонентов в системе иридий—палладий // Журн. физич. химии. 1996. Т. 70, № 2. С. 237—241.
5. Громилов С.А., Коренев С.В., Храненко С.П., Алексеев В.И. Мотивы построения смешанных солей $\text{Ag}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4] \cdot \text{Ag}_{1-x}\text{Na}_x\text{NO}_2$ ($x > 0,3$) и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{MA}_6]$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$; $\text{A} = \text{Cl}, \text{Br}$) // Журн. структур. химии. 1997. Т. 38, № 1. С. 120—127.
6. Коренев С.В., Алексеев В.И., Громилов С.А., Байдина И.А. Кристаллическая структура $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$ // Журн. неорганической химии. 1999. Т. 44, № 9. С. 1504—1506.
7. Коренев С.В., Солодовников С.Ф., Филатов С.В., Шубин Ю.В., Митькин В.Н. Синтез и кристаллическая структура $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорганической химии. 2000. Т. 45, № 1. С. 26—31.
8. Губанов А.И., Коренев С.В., Громилов С.А., Байдина И.А., Венедиктов А.Б. Синтез и рентгенографическое исследование двойных комплексов $[(\text{M}(\text{NH}_3)_4)[\text{M}'\text{Cl}_6]]$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$; $\text{M}' = \text{Re}, \text{Os}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41, № 2. С. 417—421.
9. Коренев С.В., Венедиктов А.Б., Юсенко К.В., Шубин Ю.В. Получение и свойства $[\text{PtCl}_4][\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ // Координац. химия. 2000. Т. 26, № 5. С. 381—383.
10. Громилов С.А., Шубин Ю.В., Коренев С.В., Губанов А.И., Юсенко К.В. Рентгенографическое исследование Ag_2ReCl_6 и Ag_2OsCl_6 // Известия Академии наук. Сер. хим. 2000. № 7. С. 1314—1316.
11. Коренев С.В., Шубин Ю.В., Беляев А.В. Восстановительный термоллиз $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорганической химии. 2001. Т. 41, № 1. С. 70—72.
12. Губанов А.И., Громилов С.А., Коренев С.В., Венедиктов А.Б. Синтез, исследование рентгенографических свойств и термического разложения комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrBr}_6]$ // Коорд. химия. 2001. Т. 27, № 7. С. 537—539.

13. Шубин Ю.В., Коренев С.В., Юсенко К.В., Корда Т.М., Венедиктов А.Б. Рентгенографическое исследование двойных комплексов $[M(NH_3)_5Cl][M^*Cl_4]$ — предшественников металлических порошков (где $M = Ir, Rh, Co$; $M^* = Pt, Pd$) // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2002. № 1. С. 39—43.

14. Татарчук В.В., Коренев С.В., Громилов С.А., Татарчук А.Н. Палладиевый аналог соли Гро: простой способ получения и некоторые свойства // Координац. химия. 2002. Т. 28, № 2. С. 155—157.

15. Громилов С.А., Коренев С.В. Синтез и рентгенографическое исследование $[M(NH_3)_4][OsBr_6]$ ($M = Pd, Pt$) // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43, № 3. С. 568—570.

16. Громилов С.А., Коренев С.В., Байдина И.А., Корольков И.В., Юсенко К.В. Синтез $[Rh(NH_3)_5Cl][MCl_6]$ ($M = Re, Os, Ir$), изучение продуктов их термоллиза. Кристаллическая структура $[Rh(NH_3)_5Cl][OsCl_6]$ // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43, № 3. С. 527—533.

17. Юсенко К.В., Коренев С.В., Громилов С.А., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Корольков И.В., Дребушак Т.Н., Басова Т.В. Синтез, структура и исследование термоллиза гексабромоплатината(IV) хлорпентаминродия(III) // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43, № 4. С. 699—705.

18. Коренев С.В., Шубин Ю.В., Громилов С.А., Байдина И.А., Басова Т.В. Двойные комплексы $[M(NH_3)_5Cl][PdCl_4] \cdot H_2O$ ($M = Rh, Co$). Кристаллическая структура $[Rh(NH_3)_5Cl][PdCl_4] \cdot H_2O$ // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43, № 4. С. 693—698.

19. Юсенко К.В., Громилов С.А., Коренев С.В., Байдина И.А., Корольков И.В., Дребушак Т.Н. Синтез и кристаллическая структура $[Rh(NH_3)_5Cl]_2[PtCl_6]Cl_2$ // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43, № 4. С. 749—751.

20. Snytnikov P.V., Galvita V.V., Frumin A.V., Korenev S.V., Yusenko K.V., Şemin G.L., Belyaev V.D., Sobyenin V.A. Doubl complexes as precursors of supported bimetallic catalysts // The First International Conference Highly-organized Catalytic Systems: Chernogolovka, 2002. P. 106.

21. Yusenko K.V., Gromilov S.A., Baidina I.A., Korenev S.V. Precursor for preparation of noble metal phases with a 2:1 ratio // Acta Cryst. 2002. A 58 (Supplement). P. C152.

22. 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 // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44, № 1. С. 58—73.

23. 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 $[M(NH_3)_5Cl]_2[IrCl_6]Cl_2$ ($M = Co, Rh, Ir$) // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44, № 1. С. 74—82.

24. Шубин Ю.В., Коренев С.В. Исследование комплексных солей $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и продуктов их термического разложения // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47, № 11. С. 1238—1243.

25. Губанов А.И., Громилов С.А., Коренев С.В., Венедиктов А.Б., Асанов И.П. Синтез и исследование гексабромoirидата(IV) калия // Координац. химия. 2002. Т. 28, № 12. С. 923—926.

26. Коренев С.В., Громилов С.А., Губанов А.И., Венедиктов А.Б. Синтез и свойства твердого раствора $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Ir}_{0.5}\text{Os}_{0.5}\text{Cl}_6]$ // Координац. химия. 2003. Т. 29, № 3. С. 234—236.

27. Венедиктов А.Б., Коренев С.В., Шубин Ю.В., Кузнецов Н.А., Юсенко К.В. Получение и свойства двойных комплексов состава $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdBr}_4]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48, № 3. С. 448—452.

28. Губанов А.И., Коренев С.В., Громилов С.А., Шубин Ю.В. Термическое разложение солей с анионами $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ и $[\text{ReBr}_6]^{2-}$ // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 29, № 3. С. 407—412.

29. А. С. 1346967 СССР, МКИ4 C01 G55/00. Способ определения родия / С.В. Коренев, А.В. Беляев (СССР) № 4030490/31-26. Заяв. 28.02.86. Опубл. 22.06.87. Бюл. № 39.

30. Пат. 1410378 РФ, МКИ4 В 22 F 9/16. Способ получения сплава рения с родием / А.В. Беляев, С.В. Коренев, В.И. Лисойван, С.А. Громилов (РФ). № 4144926. Заяв. 10.10.86. Опубл. 30.03.88. Бюл. № 17.

31. Коренев С.В., Венедиктов А.Б., Губанов А.И., Громилов С.А., Шубин Ю.В. Двойные комплексные соли — предшественники металлических порошков // Тезисы докл. 17 Междунар. Черняевского совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Москва, 2001. С. 63.

32. Шубин Ю.В., Громилов С.А., Коренев С.В., Корольков И.В., Юсенко К.В. Неравновесные стехиометрические фазы // Тез. докл. 3 Национ. конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ). Москва, 2001. С. 181.

33. Коренев С.В., Венедиктов А.Б., Губанов А.И., Громилов С.А., Шубин Ю.В., Юсенко К.В., Корольков И.В. Получение и свойства металлических порошков на основе платиновых металлов // Тезисы докл. Семинара СО РАН—УРО РАН «Термодинамика и неорганические материалы». Новосибирск, 2001. С. 93.

34. Юсенко К.В., Громилов С.А., Байдина И.А., Коренев С.В. Влияние специфических взаимодействий $\text{Br} \cdots \text{Br}$ на упаковку в структурах двух соединений с хлорпентаминным катионом $\text{Rh}(\text{III})$ // Тезисы докл. 3 Национальной кристаллохимической конференции. Черноголовка, 2003. С. 183.

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001
Подписано к печати и в свет 11.08.2003.
Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman".
Печать офсетная. Печ. л. 2,1. Уч.-изд. л. 2,0. Тираж 100. Заказ № 106.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

2003-A

13071

13071