

УДК 548.736:543.226

**СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}\text{MO}_4$   
( $x = 0,5, 1$ ;  $M = \text{Mo}, \text{W}$ )**© 2011 Е.А. Шушарина<sup>1</sup>, П.Е. Плюснин<sup>1,2</sup>, С.П. Храненко<sup>1</sup>, С.А. Громилов<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 19 февраля 2010 г.

Синтезированы комплексные соли  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}\text{MO}_4$  ( $x = 0,5, 1$ ;  $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) и исследованы их термические свойства. Изучены кристаллические структуры  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$  и  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$ . В структурах ионы связаны между собой водородными связями N—H...O, кратчайшие из которых 2,868(2)—3,422(2) Å и 2,860(4)—3,434(3) Å соответственно. Изучены термические свойства комплексных солей в атмосфере водорода, а также в смеси водорода и гелия. Показано, что конечные продукты представляют собой смеси нанокристаллических порошков иридия и двойных или тройных твердых растворов с ГПУ решеткой.

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

В работах [ 1, 2 ] была показана возможность использования солей  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{WO}_4)_x \times (\text{MoO}_4)_{1-x}$  ( $x = 0, 0,5, 1$ ) для получения двойных и тройных металлических систем (Rh—W, Rh—Mo и Rh—W—Mo). Термические превращения солей в инертной атмосфере начинаются с ~200 °С и заканчиваются к 800 °С. Целью настоящей работы является синтез биметаллических комплексных солей  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$  и  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$ , а также солей, содержащих в своем составе три разных металла  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}\text{MO}_4$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ). Интерес к системам Ir—W и Ir—Mo вызван тем, что даже незначительные добавки иридия к вольфраму и молибдену позволяют сплавам сохранять прочность при высоких температурах. Кроме таких сплавов в настоящей работе получен ряд сплавов в тройных системах Ir—Rh—Mo и Ir—Rh—W.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Для синтеза солей использовали  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (хч),  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (хч).  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  и  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  синтезировали по методикам, изложенным в [ 3 ] и [ 4 ] соответственно. Двойные комплексные соли получали смешиванием водных растворов исходных реагентов в мольном соотношении 1:1. Для выделения кристаллических фаз комплексов реакционные смеси выдерживали при комнатной температуре на воздухе. Выпавшие кристаллические осадки отделяли на стеклянных фильтрах, промывали небольшим количеством воды и высушивали на воздухе. Выход продуктов ~90 %. При получении двухкомпонентных (по платиновым металлам) соединений в реакцию вводили их соли, в сумме соответствующие одному молю.

Исследование монокристаллов солей  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ ,  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$  и  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5} \times [\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}\text{MO}_4$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) проведено на автоматическом дифрактометре BRUKER X8

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

## Кристаллоструктурные характеристики комплексов

Комплекс	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \cdot \text{WO}_4$	$[\text{Ir}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \cdot \text{WO}_4$	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \cdot \text{MoO}_4$	$[\text{Ir}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \cdot \text{MoO}_4$
Температура, К	Комнатная	Комнатная	Комнатная	Комнатная
$a$ , Å	11,2984(3)	11,2969(11)	11,252(1)	11,2537(13)
$b$ , Å	8,5171(2)	8,5131(8)	8,517(1)	8,4991(8)
$c$ , Å	10,5760(2)	10,5752(10)	10,581(1)	10,5748(13)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1017,72(4)	1017,0(2)	1014,0(2)	1011,44(16)
Пр. группа	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
$Z$	4	4	4	4
$d_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	3,659	3,370	3,097	2,811
Диапазон сбора данных по $\theta$ , град.	2,64—26,36	—	2,64—30,51	—
Число измер. / независ. рефлексов	6768 / 1106	— / —	6595 / 1549	— / —
$R_1$ ( $wR_2$ ), %	1,57 (4,04)	—	1,56 (3,74)	—
$R_1$ ( $wR_2$ ) для $I \geq 2\sigma(I)$ , %	1,53 (4,02)	—	1,52 (3,73)	—
$S$ -фактор по $F^2$	1,135	—	1,244	—

APEX ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор). Структуры  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$  и  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$  решены прямым методом и уточнены в анизотропном приближении. Атомы H заданы геометрически. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELXTL [5].  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ ,  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$  оказались изоструктурными уже изученным в [1, 2]  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$  и  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$ . Кристаллографические характеристики и результаты уточнения структур даны в табл. 1. Координаты базисных атомов и их эквивалентные тепловые факторы приведены в табл. 2, а межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3. Строение структурных единиц  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$  с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний показано на рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры этой комплексной соли показан на рис. 2. Структура островная, ионы связаны между собой водородными связями N—H...O, кратчайшие из которых даны в табл. 4. Полное рентгеноструктурное исследование солей  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}\text{MO}_4$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) не проводилось, лишь были определены параметры элементарных ячеек (см. табл. 1).

## Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов

Атом	$x/a$ , Å $\times 10^4$	$y/b$ , Å $\times 10^4$	$z/c$ , Å $\times 10^4$	$U_{\text{экв}}$ , Å <sup>2</sup> $\times 10^3$	Атом	$x/a$ , Å $\times 10^4$	$y/b$ , Å $\times 10^4$	$z/c$ , Å $\times 10^4$	$U_{\text{экв}}$ , Å <sup>2</sup> $\times 10^3$
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$					$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$				
Ir	1601(1)	2500	941(1)	14(1)	Ir	1591(1)	2500	924(1)	14(1)
Cl	-359(1)	2500	128(1)	31(1)	Cl	-354(1)	2500	91(2)	31(1)
N1	1170(2)	741(2)	2233(2)	26(1)	N1	1153(3)	732(4)	2212(3)	26(1)
N2	2096(2)	786(2)	-354(2)	25(1)	N2	2093(3)	790(4)	-364(3)	24(1)
N3	3323(3)	2500	1626(4)	29(1)	N3	3304(4)	2500	1635(6)	29(1)
Mo	807(1)	2500	6188(1)	17(1)	W	810(1)	2500	6172(1)	17(1)
O1	1341(3)	2500	4626(3)	44(1)	O1	1348(5)	2500	4610(5)	41(1)
O2	1317(2)	803(2)	6986(2)	31(1)	O2	1322(3)	795(4)	6971(3)	30(1)
O3	-748(3)	2500	6164(4)	42(1)	O3	-746(4)	2500	6132(5)	42(1)

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния ( $d$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град.)

Связь	$d$	Валентный угол	$\omega$	Связь	$d$	Валентный угол	$\omega$
[Ir(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]MoO <sub>4</sub>				[Ir(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]WO <sub>4</sub>			
Ir—N1	2,085(2)	N1—Ir—N3	89,3(1)	Ir—N1	2,090(3)	N1—Ir—N3	89,1(2)
Ir—N2	2,078(2)	N2—Ir—N3	88,8(1)	Ir—N2	2,073(3)	N2—Ir—N3	89,0(2)
Ir—N3	2,069(3)	N1—Ir—N2	89,41(9)	Ir—N3	2,077(5)	N1—Ir—N2	89,3(1)
Ir—Cl	2,367(1)	N1—Ir—N1a	91,9(1)	Ir—Cl	2,368(2)	N1—Ir—N1a	92,2(2)
Mo—O1	1,759(3)	N2—Ir—N2a	89,3(1)	W—O1	1,760(5)	N2—Ir—N2a	89,2(2)
Mo—O2	1,770(2)	N1—Ir—Cl	91,25(7)	W—O2	1,777(3)	N1—Ir—Cl	91,3(1)
Mo—O3	1,750(3)	N2—Ir—Cl	90,58(7)	W—O3	1,759(5)	N2—Ir—Cl	90,5(1)
		N3—Ir—Cl	179,2(1)			N3—Ir—Cl	179,4(2)
		O1—Mo—O3	109,1(2)			O1—W—O3	108,8(2)
		O1—Mo—O2	109,8(1)			O1—W—O2	109,5(2)
		O2—Mo—O3	109,3(1)			O2—W—O3	109,7(2)
		O2—Mo—O2a	109,5(2)			O2—W—O2a	109,6(2)

Рентгенодифрактометрическое исследование всех синтезированных в работе солей проведено на автоматическом дифрактометре ДРОН-УМ1 (CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, комнатная температура). В случае [Ir(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]WO<sub>4</sub> и [Ir(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]MoO<sub>4</sub> все линии полученных дифрактограмм полностью проиндексированы по данным исследования монокристаллов, что свидетельствует об однофазности продуктов. Исследование солей [Ir(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sub>0,5</sub>[Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sub>0,5</sub>MO<sub>4</sub> (M = Mo, W) показало, что они не однофазны. Об этом свидетельствует расщепление одиночного рефлекса 0 2 4, их профили показаны на вставках рис. 3 и 4. Штриховыми линиями показаны положения дифракционных максимумов соответствующих биметаллических солей.

Анализ на сумму металлов двойных комплексных солей проводили, восстанавливая образец, помещенный в кварцевую лодочку в реакторе в токе водорода при температуре 600 °С.

Исследование термических свойств полученных солей проведено с использованием термовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH. Масса навески 20—30 мг, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-тигель, скорость нагрева 10 град./мин, смесь гелия и водорода (50 об.% H<sub>2</sub>). Кривые термического разложения

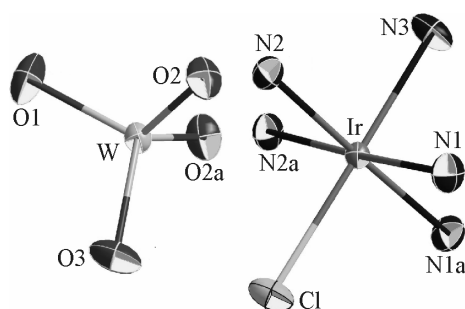


Рис. 1 (слева). Структура структурных единиц [Ir(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]WO<sub>4</sub> с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний. Атомы водорода не показаны

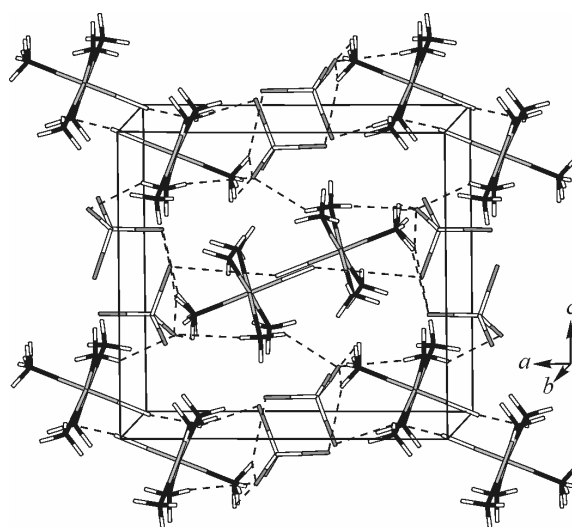


Рис. 2 (справа). Вид кристаллической структуры [Ir(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]WO<sub>4</sub> в направлении оси  $b$ . Катионы и анионы связаны между собой водородными связями N—H...O

Кратчайшие водородные связи в структурах  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$  и  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ 

Водородная связь N—H...O	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$		$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$	
	Расстояние N...O, Å	Угол N—H—O, град.	Расстояние N...O, Å	Угол N—H—O, град.
N1—H1A...O2	3,200(3)	144	3,203(5)	144
N1—H1B...O1	2,948(3)	167	2,958(6)	167
N1—H1C...O2	3,129(3)	148	3,146(5)	146
N2—H2A...O2	2,948(3)	155	2,950(5)	152
N2—H2B...Cl	3,422(2)	137	3,434(3)	134
N2—H2C...O3	2,958(4)	148	2,957(5)	151
N3—H3A...O2	2,868(2)	114	2,860(4)	115
N3—H3B...O2	2,868(2)	167	2,860(4)	166
N3—H3C...O3	3,132(6)	137	3,117(8)	138

$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$  показаны на рис. 5, а для  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}\text{MO}_4$  (M = Mo, W) — на рис. 6, а и б. Условия термолита и соотношения найдено/вычислено, рассчитанные на сумму металлов, приведены в табл. 5.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов термолита был проведен с использованием справочных данных [6, 7]. Полнопрофильное уточнение дифрактограмм сделано в программе PowderCell [8]. По уширению пиков получены оценки размеров областей когерентного рассеяния (ОКР).

Форма частиц и примерный состав твердых растворов  $\text{Ir}_x\text{Mo}_{1-x}$ ,  $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{Mo}$ ,  $\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}\text{W}$ , полученных в результате термолита  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$  ( $\text{H}_2$ , 600 °C),  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}\text{MO}_4$  (M = Mo, W) (He, 600 °C) соответственно, были исследованы на электронном микроскопе JEOL JSM-6700F, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским анализатором EX-2300BU.

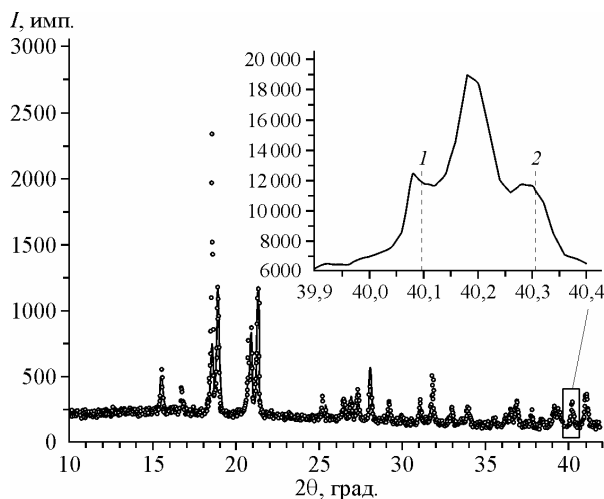


Рис. 3. Экспериментальная и теоретическая дифрактограммы (кружки и сплошная линия соответственно) комплексной соли  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x \times [\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}\text{MoO}_4$ . На вставке показан профиль отражения пик (0 2 4), мультиплетность указывает на неоднородность образца

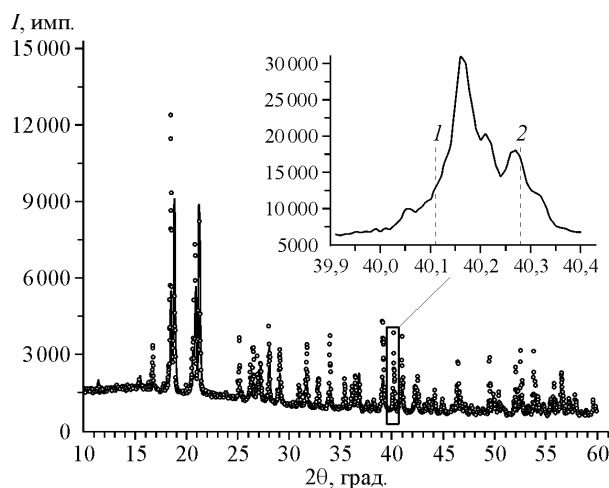


Рис. 4. Экспериментальная и теоретическая дифрактограммы (кружки и сплошная линия соответственно) комплексной соли  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5} \times [\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}\text{WO}_4$ . На вставке показан отдельно снятый пик (0 2 4). Можно видеть, что образец состоит, по крайней мере, из трех фаз

Т а б л и ц а 5

Продукты термического разложения  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MO}_4$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) в различных условиях

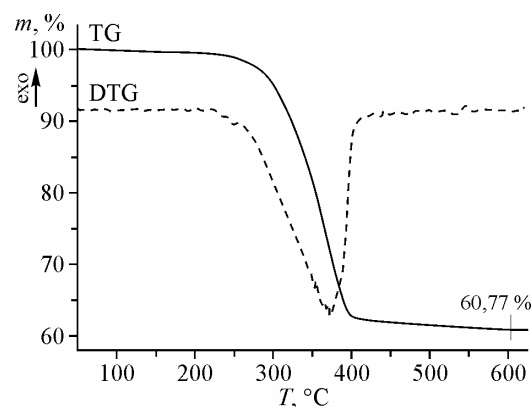
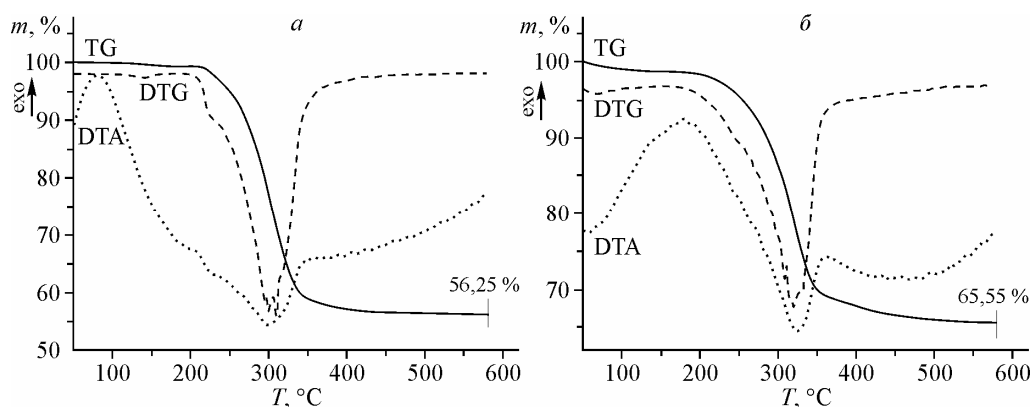
Комплексная соль	$T_{\text{термолиза}}, ^\circ\text{C}$	Атмосфера	Соотношение найденно / вычислено*, %	Продукты термолиза	
				ГЦК $a, \text{Å}$	ГПУ $a, c, \text{Å}$
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$	600	$\text{H}_2$	61,0(3) / 60,95	3,844(2)	2,76(2), 4,47(3)
	650	$\text{He}+\text{H}_2$	60,77 / 60,95	3,87(2)	2,76(2), 4,45(3)
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$	600	$\text{H}_2$	67,0(4) / 67,07	3,87(2)	2,769(4), 4,485(6)
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}$	600	$\text{He}+\text{H}_2$	56,25 / 56,88	**	—
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}\text{MoO}_4$	600	$\text{He}+\text{H}_2$	64,22 / 65,55	**	—
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}$					
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}\text{WO}_4$	800	$\text{H}_2$	59,75 / 64,32	3,161(2)	2,750(2), 4,410(3)
Механическая смесь $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4+$ $+[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ (1:1)					

\* В расчете на сумму металлов.

\*\* Параметры не уточняли.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Мотив построения кристаллических структур изученных комплексных солей определяли по методике выделения трансляционных подрешеток [9], согласно которой детерминант матрицы, составленной из индексов наиболее интенсивных отражений, должен быть равным числу тяжелых фрагментов ( $N_{\text{ТФ}}$ ) в ячейке. Так как все изученные в работе соединения являются изоструктурными, рассмотрим процесс нахождения подъячейки на примере  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ . Формульная единица изученной фазы содержит 2 таких фрагмента (1 анион и 1 катион), с учетом  $Z = 4$ ,  $N_{\text{ТФ}} = 8$ . Анализ

Рис. 5. Кривые термического разложения комплексной соли  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$  в смеси воды и гелияРис. 6. Кривые термического разложения комплексных солей в атмосфере гелий+водород: а —  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}\text{MoO}_4$ ; б —  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}\text{WO}_4$

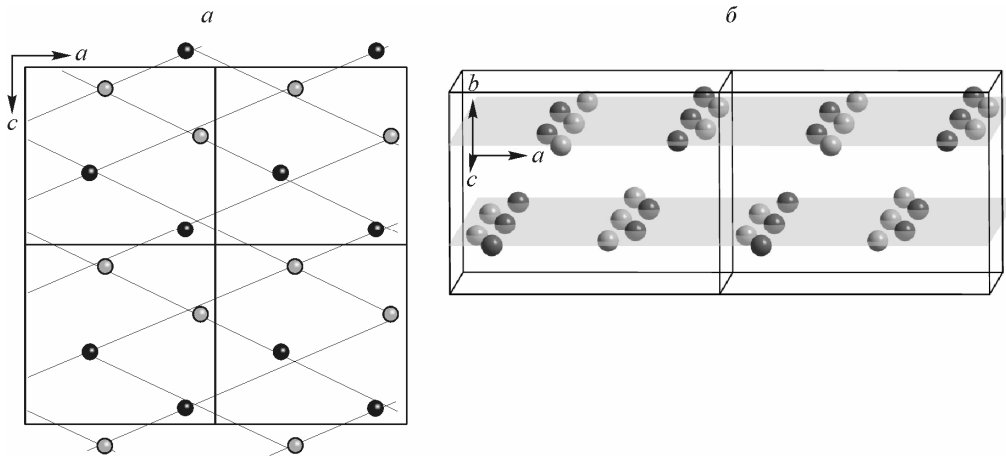


Рис. 7. Псевдогексагональные слои, образованные атомами металлов:  $a$  — вдоль оси  $b$ ,  $b$  — вдоль  $c$ . Темные шарики — атомы Ir, светлые — W

теоретической дифрактограммы показал, что наиболее симметричная подрешетка может быть выделена при использовании следующей тройки отражений от кристаллографических плоскостей:  $(1\ 0\ 2)$ ,  $(-1\ 0\ 2)$  и  $(0\ 2\ 0)$ . Векторы трансляционной подрешетки:  $\mathbf{a}_k = \mathbf{a}/2 + \mathbf{c}/4$ ,  $\mathbf{b}_k = -\mathbf{a}/2 + \mathbf{c}/4$ ,  $\mathbf{c}_k = -\mathbf{b}/2$ . Значения параметров подъячейки:  $a_k = 6,24$ ,  $b_k = 6,24$ ,  $c_k = 4,26\ \text{\AA}$ ,  $\alpha_k = 90^\circ$ ,  $\beta_k = 90^\circ$ ,  $\gamma_k = 129,84^\circ$  показывают, что ее условно можно считать псевдогексагональной ( $a_k = b_k$ ,  $\alpha_k = \beta_k = 90^\circ$ ,  $\gamma_k \approx 120^\circ$ ). Псевдоось 6-го порядка должна совпадать с вектором  $\mathbf{c}_k$ . Действительно, если обратиться к структуре, то в направлении оси  $b$  можно выделить псевдогексагональные слои, образованные атомами металлов (рис. 7,  $a$ ). Такие слои повторяются через  $c_k = 4,26\ \text{\AA}$  (рис. 7,  $b$ ).

**$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$ .** Разложение комплексной соли в смеси гелия и водорода начинается при 250 и оканчивается при 600 °С. Конечный продукт по данным РФА (рис. 8,  $a$ ) представляет собой смесь нанокристаллических (ОКР 3—5 нм) твердых растворов: с гранцентрированной кубической (ГЦК) ячейкой и с гексагональной плотноупакованной (ГПУ), параметры элементарных ячеек приведены в табл. 5. Невысокая точность определения ПЭЯ обусловлена сильным уширением линий.

Аналогичный результат получен при термолитзе  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$  в атмосфере водорода (дифрактограмма приведена на рис. 8,  $b$ ). Как и в предыдущем опыте, получена двухфазная

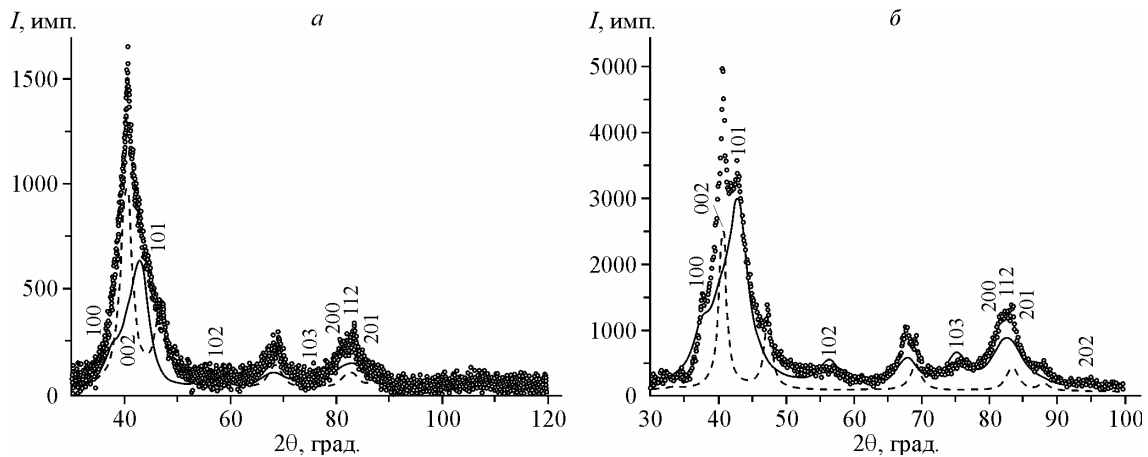
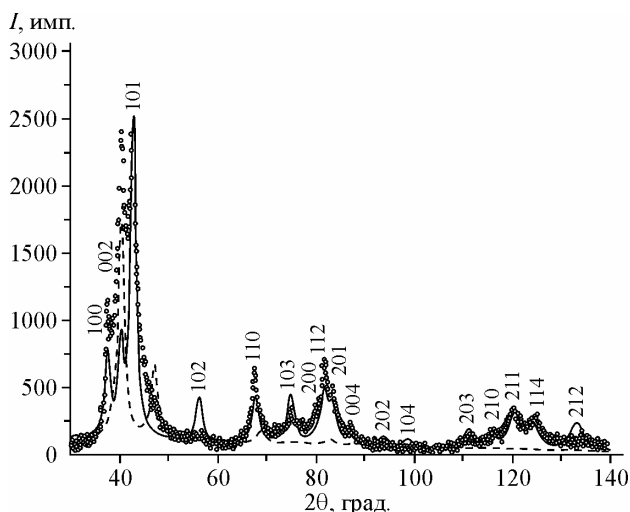


Рис. 8. Дифрактограмма конечного продукта термолитза  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$  (кружки) в смеси:  $a$  — гелия и водорода,  $b$  — водорода. В обоих случаях образуется двухфазная смесь твердых растворов: на основе иридия (черные точки) и на основе молибдена (сплошная линия)

Рис. 9. Дифрактограмма продукта термолитза комплексной соли  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$  в атмосфере водорода (кружки), а также теоретические дифрактограммы твердых растворов на основе иридия (черные точки) и на основе вольфрама (сплошная линия)



смесь нанокристаллических твердых растворов: ГЦК с ОКР  $\sim 10$  нм и ГПУ с ОКР  $\sim 3$  нм. По данным энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) соотношение металлов в этом образце —  $\text{Ir}_{0,48}\text{Mo}_{0,52}$ , что хорошо соответствует исходному.

Можно отметить, что обе дифрактограммы имеют заметные особенности, а именно: отражения 102 и 103 гораздо шире остальных (они практически не видны). Это свидетельствует о наличии дефектов упаковки, т.е. о разупорядочении последовательности слоев *ABAB...* характерной для ГПУ-структуры. Подобную картину мы наблюдали на дифрактограмме продукта термолитза  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]_{0,25}[\text{OsCl}_6]_{0,75}$  [10]. Такие же эффекты наблюдались и на дифрактограммах продуктов термолитза  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ .

**$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ .** Несмотря на то что исходное соотношение  $\text{W}:\text{Ir} = 1:1$  в предшественнике соответствует на фазовой диаграмме  $\text{W}-\text{Ir}$  [11] области ГПУ твердых растворов, однофазный продукт при термолитзе  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$  в атмосфере водорода ( $T = 600$  °C) не образовался. Это можно объяснить тем, что восстановление иридия происходит при заметно меньших температурах. В итоге (рис. 9) образовалась смесь Ir и ГПУ твердого раствора  $\text{W}_x\text{Ir}_{1-x}$ . В обеих фазах размеры ОКР  $\sim 10$  нм. Как и в предыдущем случае можно указать на уширение отражений 102 и 103.

**$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}\text{MoO}_4$ .** Все дифракционные пики отнесены к твердому раствору на основе иридия, их сильное уширение свидетельствует о малых размерах ОКР  $< 5$  нм. По данным ЭДС соотношение металлов в образце —  $\text{Ir}_{0,22}\text{Rh}_{0,28}\text{Mo}_{0,50}$ , что хорошо соответствует исходному.

**$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,5}\text{WO}_4$ .** Дифрактограмма конечного продукта термолитза приведена на рис. 10, а. По данным ЭДС состав образца неоднородный и колеблется, по крайней ме-

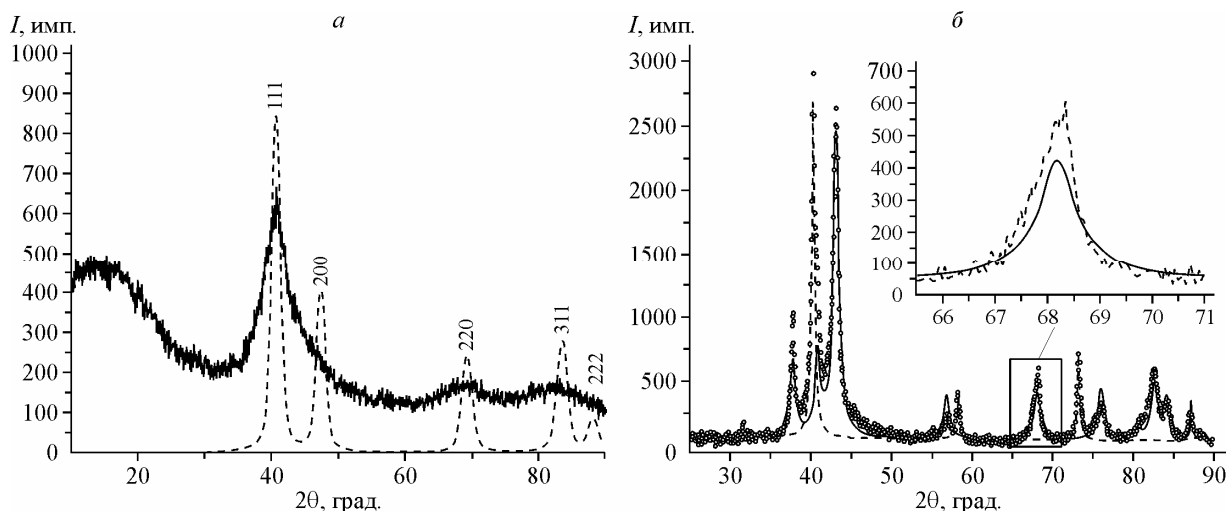


Рис. 10. Дифрактограммы продуктов термолитза комплексных солей: а —  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}\text{MoO}_4$ , б —  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}\text{WO}_4$  в смеси гелий+водород. Точками показана теоретическая дифрактограмма чистого Ir

ре, от  $\text{Ir}_{0,18}\text{Rh}_{0,21}\text{W}_{0,61}$  до  $\text{Ir}_{0,25}\text{Rh}_{0,25}\text{W}_{0,50}$ . Таким образом, уширение дифракционных линий можно связать не только с малыми размерами ОКР, но с наличием в образце нескольких твердых растворов различного состава. Определения ПЭЯ продуктов термолитиза триметаллических комплексных солей не проводили вследствие сильного уширения линий.

Также был проведен термолитиз ( $\text{H}_2$ ,  $T = 800$  °C) механической смеси комплексных солей  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$  и  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$ , взятых в мольном соотношении 1:1. Продукт термолитиза представляет собой смесь двух фаз: W с размерами ОКР  $\sim 35$  нм и ГПУ-фазы  $\text{Rh}_x\text{Ir}_y\text{W}_{1-x-y}$  с ОКР  $\sim 15$  нм. Уширение линий ГПУ-фазы можно к тому же связать с варьированием ее состава — во вставке на рис. 10, б показан асимметричный пик 1 1 0, левая часть которого более пологая, хотя в такой области углов ( $\sim 68^\circ 2\theta$ ) должна наблюдаться обратная ситуация вследствие расщепления  $\text{CuK}_\alpha$ -линии.

В настоящей работе синтезированы соли  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}\text{MO}_4$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $x = 0,5, 1$ ) и изучены их термические свойства в атмосфере водорода, а также в смеси водорода и гелия. Определены кристаллические структуры  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$  и  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$ .

Авторы благодарят к.х.н. В.С. Даниловича за исследование продуктов термолитиза на электронном микроскопе и ст. лаборанта Е.Ю. Семитута за термолитиз механической смеси комплексных солей.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 08-03-00603-а, Междисциплинарного проекта Президиума СО РАН № 112 и Государственного контракта № П960 Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 гг.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Храненко С.П., Шушарина Е.А., Смоленцев А.И. и др. // Журн. структур. химии. — 2010. — **51**, № 3. — С. 601 — 604.
2. Громилов С.А., Шушарина Е.А., Плюснин П.Е. и др. // Журн. структур. химии. — 2010. — **51**, № 4. — С. 800 — 804.
3. Синтез комплексных соединений / Под ред. И.И. Черняева. — М.: Наука, 1964.
4. Шубин Ю.В., Корнев С.В., Юсенко К.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. — 2002. — № 1. — С. 39 — 43.
5. 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.
6. PDF-2. Powder Diffraction Files Database, Release 2003, International Center for Diffraction Data. Newtown Square, Pennsylvania, USA, 2003.
7. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Release 2008, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2008.
8. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. — 1996. — **29**. — P. 301 — 302.
9. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. — 1986. — **27**, № 3. — С. 164 — 167.
10. Громилов С.А., Шубин Ю.В., Губанов А.И. и др. // Журн. структур. химии. — 2009. — **50**, № 6. — С. 1174 — 1178.
11. Тылкина М.А., Полякова В.П., Шехтман В.Ш. // Журн. неорган. химии. — 1963. — **8**, № 11. — С. 2549 — 2555.