

УДК 539.26:548.3:546.96:546.719:541.49

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl][ReCl<sub>6</sub>] И [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sub>2</sub>[ReCl<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> И ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМОЛИЗА.  
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ Ru—Re**

© 2009 С.А. Мартынова, К.В. Юсенко, И.В. Корольков\*, И.А. Байдина, С.В. Коренев

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 17 апреля 2008 г.**С доработки — 5 мая 2008 г.*

Получены и охарактеризованы двойные комплексные соли состава [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl][ReCl<sub>6</sub>] и [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sub>2</sub>[ReCl<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>. Рентгенодифрактометрическое исследование показало их изоструктурность с синтезированными ранее изоформульными солями [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]××[OsCl<sub>6</sub>] и [Ir(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> соответственно. Изучен термолиз соединений в атмосфере водорода и гелия. По данным рентгенофазового анализа конечными продуктами термолиза являются биметаллические твердые растворы Ru<sub>0,67</sub>Re<sub>0,33</sub> и Ru<sub>0,50</sub>Re<sub>0,50</sub>. Параметры их элементарных ячеек соответствуют характеристикам сплавов аналогичного состава.

**Ключевые слова:** рентгенография, кристаллохимия, рутений, рений, двойные комплексные соли.

#### ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы тугоплавких металлов с участием Re и Ru широко используются при создании конструкционных материалов. Благодаря таким свойствам рения и его сплавов, как высокая химическая инертность, износо- и термоустойчивость, он находит широкое применение в различной точной аппаратуре [ 1 ], а также в виде нанесенных катализаторов. Например, в [ 2 ] было отмечено, что частицы сплава Pt:Re 1:1 со средним диаметром 6 нм являются активными анодными катализаторами в прямых метанольных топливных ячейках.

Для приготовления гомогенных образцов конструкционных сплавов чаще всего используют методы плавки или высокотемпературного отжига мелкодисперсных порошков чистых металлов. Таким образом удается получить порошки во всем интервале составов. Недостатком этого метода является высокая температура отжига (температуры плавления чистых Re и Ru равны 3186 и 2234 °С соответственно) и продолжительное время (от нескольких суток до нескольких недель) достижения равновесия. Тем не менее, ранее была показана возможность получения равновесного твердого раствора Ru<sub>0,33</sub>Re<sub>0,67</sub> при термолизе [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [ 3 ] и Ru<sub>0,25</sub>Re<sub>0,75</sub> при термолизе [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sub>2</sub>[Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(CN)<sub>6</sub>]·3H<sub>2</sub>O [ 4 ] при температурах 400—600 °С. Таким образом, термолиз координационных соединений может быть с успехом использован для получения твердых растворов тугоплавких металлов в мягких условиях. Особо следует отметить, что при этом образуются нанокристаллические порошки.

Целью данной работы было рентгенографическое исследование двойных комплексных солей (ДКС) [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl][ReCl<sub>6</sub>] и [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sub>2</sub>[ReCl<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>. При их термолизе мы рассчитывали на получение нанокристаллических металлических порошков состава Ru<sub>0,5</sub>Re<sub>0,5</sub> и Ru<sub>0,67</sub>Re<sub>0,33</sub>. Представлялось интересным провести сравнение кристаллографических характеристик указанных фаз и известных в литературе сплавов Ru<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub>.

---

\* E-mail: x-vizor@yandex.ru

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения ДКС использовали  $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$  и  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , синтезированные по методикам [ 5, 6 ]. ИК спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 в области волновых чисел  $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$  (таблетки KBr). Элементный анализ на сумму металлов проводили путем нагревания точной навески ДКС в атмосфере водорода до температуры  $500\text{ °C}$  с последующим охлаждением в токе гелия.

**$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$  (I).** Смешивали горячие растворы  $0,12\text{ г}$  ( $4,10 \cdot 10^{-4}$  моль)  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  в  $30\text{ мл}$  воды и  $0,21\text{ г}$  ( $4,40 \cdot 10^{-4}$  моль)  $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$  в  $40\text{ мл}$  воды. Мгновенно выпал осадок ярко-желтого цвета, который через  $3\text{ ч}$  отфильтровывали на мелкопористом стеклянном фильтре под вакуумом, промывали водой, ацетоном и сушили на воздухе. Выход:  $85\%$ . ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ :  $3289(\text{c})$ ,  $3230(\text{c})$ ,  $3178(\text{cp})$  ( $\nu(\text{NH}_3)$ );  $1609$  ( $\delta_{\text{d}}(\text{NH}_3)$ );  $1305(\text{c})$  ( $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$ );  $783$  ( $\rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$ );  $446$  ( $\nu(\text{RuN})$ ). Результаты элементного анализа: Ru+Re (найдено/вычислено), %:  $46,15 \pm 0,2/46,29$ .

**$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$  (II).** Навеску  $0,16\text{ г}$  ( $5,47 \cdot 10^{-4}$  моль) мелкокристаллического  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  заливали раствором  $0,15\text{ г}$  ( $3,14 \cdot 10^{-4}$  моль)  $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$  в  $40\text{ мл}$   $0,1\text{ М}$  соляной кислоты и оставляли в темноте на  $5$  дней. По истечении этого времени исходный  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  полностью переходил в крупнокристаллический осадок оранжево-желтого цвета, что было подтверждено рентгенофазовым анализом. Полученный осадок отфильтровывали через стеклянный пористый фильтр, промывали водой, ацетоном и сушили на воздухе. Выход:  $85\%$ . ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ :  $3286(\text{c})$ ,  $3161(\text{cp})$  ( $\nu(\text{NH}_3)$ );  $1616$  ( $\delta_{\text{d}}(\text{NH}_3)$ );  $1300(\text{c})$  ( $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$ );  $801$  ( $\rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$ );  $455$  ( $\nu(\text{RuN})$ ). Результаты элементного анализа: Ru+Re (найдено/вычислено), %:  $41,80 \pm 0,2/42,53$ .

Рентгенофазовый анализ поликристаллов исходных солей и ДКС I и II проводили на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, область углов  $2\theta$  от  $5$  до  $60^\circ$ ). С привлечением кристаллографических данных для монокристаллов установлено, что все синтезированные продукты однофазны.

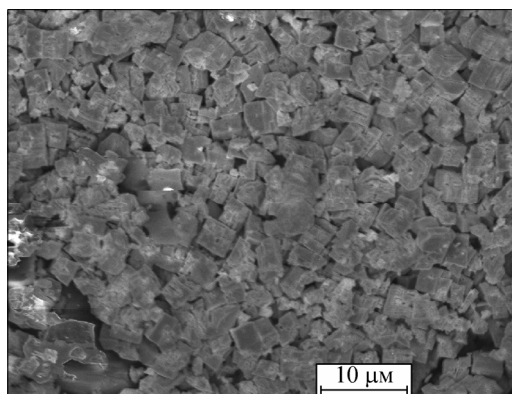
Термические свойства I и II изучали на дериватографе Q-1000. Навеску вещества  $\sim 100\text{ мг}$  помещали в кварцевый тигель без крышки, нагревание вели в токе гелия ( $150\text{ мл/мин}$ ) со скоростью  $10\text{ град./мин}$ . После термолиза часть образца отбирали для дальнейшего отжига. Отжиг проводили в атмосфере гелия в течение  $10\text{ ч}$  при  $800\text{ °C}$ .

Электронно-микроскопический снимок металлического порошка  $\text{Re}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}$  получен на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6700F (рис. 1).

РФА металлических продуктов проводили на дифрактометре ДРОН-SEIFERT-RM4 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, область углов  $2\theta$  от  $5$  до  $160^\circ$ ) при комнатной температуре и атмосферном давлении. Продукты слегка истирали в присутствии гептана и наносили суспензию на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. В результате образцы представляли собой слои толщиной  $\sim 100\text{ мкм}$ . В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния, приготовленный аналогично. Индицирование дифрактограмм проводили по аналогии с дифрактограммами чистых металлов, приведенными в картотеке PDF [ 7 ]. С помощью программы PowderCell 2.4 [ 8 ] (профили пиков описывали асимметричной функцией Лоренца, область углов  $30\text{—}150^\circ 2\theta$ ) проводили уточнение параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) и оценку размеров областей когерентного рассеяния (ОКР).

Рентгеноструктурный анализ монокристалла II (уточнение ПЭЯ и измерение интенсивностей диф-

Рис. 1. Вид металлических частиц  $\text{Ru}_{0,5}\text{Re}_{0,5}$  (порошок получен при термолизе  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$  в атмосфере водорода,  $500\text{ °C}$ )



Т а б л и ц а 1

## Кристаллографические характеристики и термическая стабильность I и II

Формула	[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl][ReCl <sub>6</sub> ]*	[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl] <sub>2</sub> [ReCl <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	11,633(2), 8,351(1), 15,296(3)	11,3087(6), 8,0143(4), 13,4500(6)
β, град.	90,863(2)	99,765(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1485,85	1201,33(10)
Пр. группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>	<i>C</i> 2/ <i>m</i>
<i>Z</i>	4	2
Мол. вес	620,60	913,18
<i>d</i> <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	2,774	2,524
Количество рефлексов всего / независимых	—	2323 / 2054
θ, град.	—	3,07—32,56
<i>R</i> ( <i>F</i> ) / <i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	—	0,0212 / 0,0443
Температура начала / конца разложения	250 / 450	260 / 440

\* Данные получены методом Ритвельда по порошковой дифрактограмме.

рациональных отражений) проводили на дифрактометре BRUKER X8 APEX (MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор, комнатная температура, область углов θ от 3,07 до 32,56°, 2323 экспериментальных отражения). Уточнение кристаллической структуры проведено в полноматричном приближении по 2054 независимым отражениям до *R* = 0,0278 для всех отражений и *R* = 0,0205 для отражений с *I* > 2σ(*I*). ПЭЯ II приведены в табл. 1, координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры — в табл. 2, межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3.

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sub>2</sub>[ReCl<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> и эквивалентные тепловые параметры

Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> <sub>экв.</sub> , Å <sup>2</sup>	Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> <sub>экв.</sub> , Å <sup>2</sup>
Re	0,0000	0,0000	0,5000	0,01840(5)	Cl(4)	-0,36331(8)	-0,5000	0,09657(7)	0,0351(2)
Ru	-0,17415(2)	-0,5000	0,197991(19)	0,02143(6)	Cl(5)	0,17538(9)	-0,5000	0,12451(7)	0,0346(2)
Cl(1)	0,21057(8)	0,0000	0,52222(7)	0,0330(2)	N(1)	-0,2346(2)	-0,3160(3)	0,28949(16)	0,0290(4)
Cl(2)	-0,01020(8)	0,0000	0,32217(6)	0,03107(19)	N(2)	-0,1150(2)	-0,3127(3)	0,10625(16)	0,0325(5)
Cl(3)	0,0000	-0,29238(11)	0,5000	0,0343(2)	N(3)	-0,0025(3)	-0,5000	0,2880(3)	0,0363(8)

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния (*d*, Å) и валентные углы (ω, град.) для [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sub>2</sub>[ReCl<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Угол	ω	Угол	ω
Re—Cl(1)	2,3491(9)	Ru—N(1)	2,107(2)	Cl(1)—Re—Cl(2)	90,18(3)	N(1)—Ru—N(2)	90,58(9)
Re—Cl(2)	2,3491(9)	Ru—N(2)	2,122(2)	N(3)—Ru—N(1)	91,32(10)	N(2)#—Ru—N(2)	90,05(13)
Re—Cl(3)	2,3432(9)	Ru—N(3)	2,106(3)	N(1)—Ru—N(1)#	88,78(12)	N(3)—Ru—Cl(4)	179,35(11)
		Ru—Cl(4)	2,3339(9)	N(1)—Ru—N(2)#	179,26(9)	N(1)—Ru—Cl(4)	89,15(6)
				N(3)—Ru—N(2)	89,08(10)	N(2)—Ru—Cl(4)	90,46(6)

Примечание. Оператор симметрии, используемый для генерации эквивалентных атомов: # *x*, -*y*-1, *z*.

ПЭЯ **I** были уточнены по данным исследования поликристаллов (STADI-P STOE,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, позиционно-чувствительный детектор мини-PSD, в области углов  $2\text{--}120^\circ 2\theta$ , шаг  $0,02^\circ$ , время накопления 1024 с, ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург). Индексирование дифрактограммы проведено по аналогии с  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$  [9]. Кристаллографические данные приведены в табл. 1.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Синтез.** **I** и **II** образуются из водных растворов с высоким выходом и являются однофазными. Однако в зависимости от условий синтеза могут быть получены их смеси. При синтезе **II** после выдерживания исходных компонентов в солянокислой среде в течение 3 суток, по данным РФА, целевой продукт содержал около 20 % примеси **I**, но после выдерживания системы в течение недели весь остаток **I** полностью переходил в комплекс **II**. Природа равновесий при образовании подобных фаз из водных растворов была нами подробно рассмотрена в [10].

**Рентгеноструктурное исследование.** По данным проведенных РФА и РСА **II** изоструктурна серии ДКС состава  $[\text{M}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$ , где  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Co}$ ;  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$  [11]. Межатомные расстояния внутри координационных полиэдров не отличаются от соответствующих расстояний в других солях, содержащих такие же комплексные ионы. Длины связей  $\text{Re—Cl}$  в комплексном анионе лежат в области  $2,343\text{--}2,345 \text{ \AA}$ , в комплексном катионе  $\text{Ru—N}_{\text{ср}}$   $2,113$ ,  $\text{Ru—Cl}$   $2,334 \text{ \AA}$ . Строение комплексных ионов показано на рис. 2, общий вид структуры вдоль оси  $y$  — на рис. 3. Кратчайшие расстояния  $\text{Ru}\dots\text{Re}$   $5,807 \text{ \AA}$ .

**Термическое разложение.** Согласно кривым ТГ, **I** и **II** при нагревании в атмосфере гелия разлагаются в несколько плохо разделенных стадий. Температуры начала ( $T_{\text{нач}}$ ) и конца ( $T_{\text{кон}}$ ) разложения **I** и **II** даны в табл. 1. Разложение всех соединений оканчивается не выше  $450^\circ\text{C}$ . Для сравнения, для  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$   $T_{\text{нач}}$  и  $T_{\text{кон}}$   $280$  и  $430^\circ\text{C}$  соответственно. Отметим, что, как правило, разложение в атмосфере водорода происходит при более низких температурах. Таким образом, температуры получения металлических фаз составляют порядка  $1/5$  от температур плавления чистых металлов.

**Продукты термолитза.** По данным РФА, конечными продуктами разложения ДКС как в атмосфере гелия, так и в водороде являются твердые растворы, построенные на основе гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки: для **I** —  $\text{Ru}_{0,5}\text{Re}_{0,5}$ , а для **II** — смесь двух твердых растворов с ГПУ ячейкой. В обоих случаях эти продукты являются нанокристаллическими порошками, ОКР составляет  $\sim 100 \text{ \AA}$ . После отжига двухфазного образца ( $650^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2$ , отжиг 5 ч), по данным РФА был получен однофазный образец состава  $\text{Ru}_{0,67}\text{Re}_{0,33}$ . Отжиг образцов

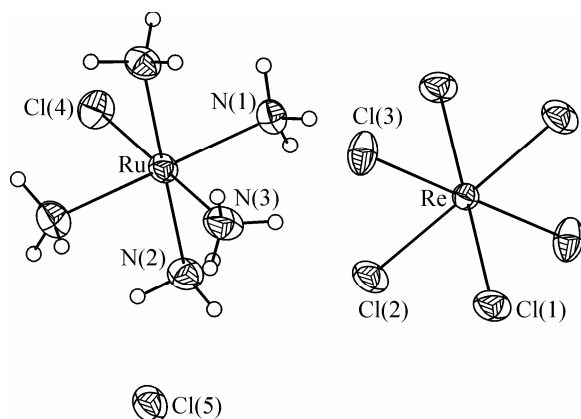


Рис. 2. Строение комплексных ионов  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  и  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$  в кристаллической структуре  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$

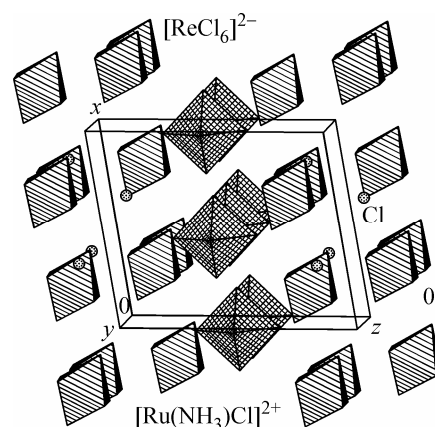


Рис. 3. Общий вид структуры  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$  вдоль оси  $y$

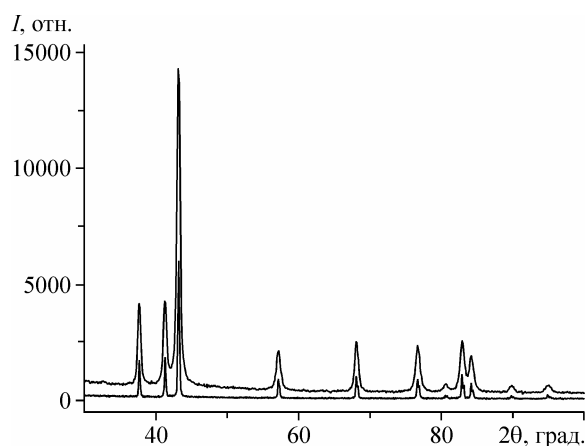


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов термоллиза соли I до (вверху) и после отжига (внизу)

$\text{Ru}_{0,5}\text{Re}_{0,5}$  (He, температура 800 °С, 10 ч) не приводит к изменению фазового состава, но дифракционные пики становятся уже, т.е. происходит значительное укрупнение частиц. Неизменность фазового состава свидетельствует о равновесности полученных образцов. На рис. 4 показаны дифрактограммы  $\text{Ru}_{0,5}\text{Re}_{0,5}$  до и после отжига. Интересно, что даже после отжига частицы металлического порошка сохраняют форму исходных монокристаллов I (см. рис. 1).

Кристаллографические характеристики всех исследованных образцов даны в табл. 4.

Фазовая диаграмма Ru—Re [12] характеризуется непрерывным рядом твердых растворов с ГПУ решеткой. Объемы, приходящиеся на атом, в твердых растворах аддитивно уменьшаются с увеличением содержания Ru, и одновременно с этим уменьшаются температуры плавления. Значения ПЭЯ и температуры плавления чистых компонентов в работе [12] немного завышены (температуру плавления Re не определяли) по сравнению с [13, 14]; возможно, это связано с различной чистотой исходных металлов и точностью определения параметров. Кристаллографические данные для сплавов системы Ru—Re, полученных термоллизом ДКС, приведены в табл. 4.

В [15] были изучены твердые растворы рения с металлами, имеющими кубическую структуру (Pt, Pd, Ir, Rh). Для оценки их составов были использованы кривые зависимости объема, приходящегося на атом ( $V/Z$ ), от состава твердого раствора (кривые Ретгерса). Для рассматриваемой системы Ru—Re такая зависимость представлена на рис. 5, она построена по литературным [1, 3, 4, 7, 12] и нашим данным. В некоторых случаях точки одинакового состава на-

Т а б л и ц а 4

Кристаллографические данные для металлических фаз системы Ru—Re, полученных при термоллизе ДКС

Состав, ссылка	Условия получения	$a, c, \text{Å}$	$V/Z, \text{Å}^3$
Ru		2,7058*	13,575
[7, № 6-663]		4,2819	
$\text{Ru}_{0,67}\text{Re}_{0,33}$	Термолиз $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$	2,724(2)	13,91
[Наст. работа]	650 °С, $\text{H}_2$ , отжиг 5 ч	4,329(3)	
$\text{Ru}_{0,50}\text{Re}_{0,50}$	Термолиз $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$	2,738(2)	14,14
[Наст. работа]	500 °С, He	4,355(3)	
$\text{Ru}_{0,50}\text{Re}_{0,50}$	Термолиз $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$	2,735(2)	14,10
[Наст. работа]	500 °С, $\text{H}_2$	4,354(3)	
$\text{Ru}_{0,33}\text{Re}_{0,67}$	Термолиз $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$	2,745(5)	14,33
[3]	600 °С, $\text{H}_2$	4,389(6)	
$\text{Ru}_{0,25}\text{Re}_{0,75}$	Термолиз $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,756(2)	14,52
[4]	600 °С, $\text{H}_2$	4,414(3)	
Re		2,760*	14,71
[7, № 5-702]		4,458	

\* Погрешность определения параметров в цитируемой работе не указана.

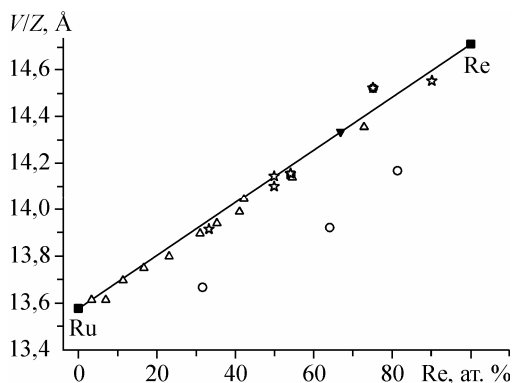


Рис. 5. Зависимость  $V/Z$  от состава для твердых растворов  $\text{Ru}_x\text{Re}_{1-x}$ .  
 ○ — данные [ 1 ], ▼ — [ 3 ], [ 4 ], ■ — крайние точки (чистые металлы) — данные картотеки [ 7 ],  
 △ — [ 12 ], ★ — наши данные

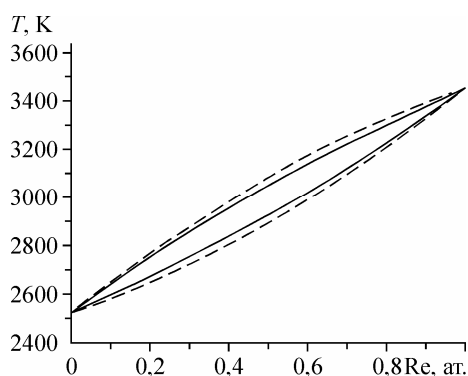


Рис. 6. Рассчитанная в приближении идеальных растворов (сплошные линии) и экспериментальная (штриховая линия) фазовые диаграммы для системы Ru—Re. Для расчета принимались следующие значения энтальпии (кДж/моль) и температуры плавления (К): Ru — 35,6, 2523, Re — 48,8, 3453

кладываются друг на друга. Для более ясного представления рекомендуется рассматривать рис. 5 одновременно с табл. 4. Точки, полученные нами (они обозначены звездочками), хорошо коррелируют с характеристиками аналогичных образцов, полученных сплавлением. Вместе с данными проведенного нами анализа на сумму металлов это подтверждает составы полученных нами фаз:  $\text{Ru}_{0,5}\text{Re}_{0,5}$  и  $\text{Ru}_{0,67}\text{Re}_{0,33}$ . Если исключить явно выпадающие точки, полученные в работе [ 1 ], оставшиеся точки хорошо описываются линией:  $V/Z = 13,54 + 0,0117X$ , где  $X$  — атомарный процент содержания Re в фазе. Отрицательное отклонение от линейности составляет не более 0,5 %, т.е. хорошо выполняется правило Ретгерса о линейности объема, приходящегося на атом, в твердом растворе от состава.

В литературе проведен расчет различных фазовых диаграмм тугоплавких металлов, в том числе содержащих в качестве компонентов рений и рутений [ 16—18 ]. Однако основное внимание уделено диаграммам систем с ограниченной смешиваемостью в субсолидусной области и системам с промежуточными соединениями. Анализ же диаграмм с неограниченной растворимостью в твердом состоянии проводили только для систем легкоплавких металлов. В общем случае расчет солидусной и субсолидусной кривых может быть проведен на основании подхода, изложенного Л. Кауфманом в монографии [ 16 ]. Условия равновесия в двухфазной системе, содержащей компоненты  $A$  и  $B$ , на границе жидкой ( $s$ ) и твердой ( $l$ ) фаз в приближении регулярных растворов выглядят следующим образом:

$$G_A^{0s} + RT \ln x_s + x_s^2 E = G_A^{0l} + RT \ln x_l + x_l^2 L, \quad (1)$$

$$G_B^{0s} + RT \ln(1 - x_s) + (1 - x_s)^2 E = G_B^{0l} + RT \ln(1 - x_l) + (1 - x_l)^2 L, \quad (2)$$

где  $x_s$  и  $x_l$  — доли компонента  $A$  в твердой и жидкой фазах;  $G_i^{0s}$  и  $G_i^{0l}$  — стандартные энергии Гиббса  $i$  в твердой и жидкой фазах, которые выражаются через стандартные энтальпию и энтропию как  $G_i^{0s} = H_i^{0s} - TS_i^{0s}$  и  $G_i^{0l} = H_i^{0l} - TS_i^{0l}$ ;  $E$  и  $L$  — параметры смешения в твердой и жидкой фазах в приближении регулярных растворов. Для идеальных растворов  $E = L = 0$ . Для систем тугоплавких металлов для жидкой фазы можно принять  $L = 0$ . Объем смешения для твердых растворов отрицательный, значит, параметр  $E$  имеет небольшое отрицательное значение. Величины  $E$  и  $L$  могут быть измерены экспериментально или подобраны на основании известных фазовых диаграмм.

Решив систему уравнений (1) и (2), получим предельные значения концентрации компонентов  $A$  и  $B$  в жидкой и твердой фазах. В качестве стандартных значений энтальпии и энтропии обычно берут измеренные для чистых металлов величины. Отметим, что в литературе зна-

чения энтальпии плавления сильно расходятся. Наибольшего соответствия рассчитанных и экспериментальных диаграмм удастся достичь при использовании значений, приведенных в работах [19, 20]. На рис. 6 приведена рассчитанная диаграмма для системы Ru—Re в приближении идеальных растворов, а также полученная экспериментально. С учетом того, что линии ликвидуса экспериментальной диаграммы получены не достаточно точно, можно говорить о хорошем соответствии между рассчитанной и экспериментальной диаграммами, т.е. твердые растворы в рассматриваемых системах можно рассматривать как идеальные.

Таким образом, в настоящей работе синтезированы ДКС  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$  и  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$ . Показано, что при их термоллизе в атмосфере гелия и водорода при 500 °С идет образование нанокристаллических однофазных металлических порошков  $\text{Ru}_{0,5}\text{Re}_{0,5}$  и  $\text{Ru}_{0,67}\text{Re}_{0,33}$ . Их характеристики  $V/Z$  хорошо коррелируют с характеристиками сплавов аналогичных составов, описанных в литературе. Показана изоструктурность  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$  большому ряду ДКС с общей формулой  $[\text{M}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$ ,  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Rh, Ir, Co}$ ;  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Re, Os, Ir, Pt}$ .

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. А.В. Тютюннику (Институт химии твердого тела УрО РАН) за рентгенографическое исследование поликристаллов **I** на STADI-P STOE, к.х.н. Е.В. Пересыпкиной за съемку монокристалла **II** на BRUKER X8 APEX и к.х.н. В.С. Даниловичу за получение снимков продуктов термоллиза на электронном микроскопе JEOL JSM-6700F.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН "Разработка методов получения новых химических веществ и создание новых материалов" (Руководитель проекта проф., д.х.н. С.В. Коренев) и гранта Российского фонда фундаментальных исследований 07-03-01038-а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Поварова К.Б. Сплавы рения. – М.: Наука, 1965.
2. Angela D.A., Gregg A.D., Joshua T.M. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2004. – 4, N 7. – P. 809 – 816(8).
3. Шубин Ю.В., Филатов Е.Ю., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – 47, № 6. – С. 1115 – 1122.
4. Юсенко К.В., Байдина И.А., Шушарина Е.А. // Там же. – 2008. – 49, № 1. – С. 178 – 181.
5. Мартынова С.А., Юсенко К.В., Корольков И.В. и др. // Координац. химия. – 2007. – 33, № 7. – С. 541 – 547.
6. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. Т.5. – М.: Мир, 1985. – С. 1728, 1845.
7. Powder Diffraction File. Alphabetical Index. Inorganic Phases, JCPDS, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 1983.
8. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – 29. – P. 301.
9. Громилов С.А., Коренев С.В., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – 43, № 3. – С. 514.
10. Юсенко К.В., Громилов С.А., Корольков И.В. и др. // Журн. неорган. химии. – 2004. – 49, № 4. – С. 568 – 573.
11. Юсенко К.В., Громилов С.А., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2003. – 44, № 1. – С. 74.
12. Rudy E., Kieffer B., Frohlich H. // Z. Metallkd. – 1962. – B53, N 2. – S. 90 – 92.
13. Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Полякова В.И. // Журн. неорган. химии. – 1962. – 7, № 2. – С. 439 – 441.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем: в 3 т. / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – Т. 3. книга 1 и 2.
15. Корольков И.В. Рентгенографическое исследование твердых растворов  $\text{M}_{1-x}^{\text{H}}\text{M}_x^{\text{C}}$  ( $\text{M}^{\text{H}} = \text{Re, Os}$ ;  $\text{M}^{\text{C}} = \text{Ir, Pt, Rh}$ ) и их предшественников: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2007.
16. Kaufman L., Bernstein H. Computer calculation of Phase Diagrams. – N. Y.: Acad. Press, 1970.
17. Rand M.N., Potter P.E. // Physica B. – 1981. – 103B. – P. 21 – 30.
18. Liu Z.-K., Chag Y.A.J. // Alloys and Compounds. – 2000. – 299. – P. 153 – 162.
19. Arblaster J.W. // Platinum Met. Rew. – 1996. – 40, N 2. – P. 62 – 63.
20. Arblaster J.W. // CALPHAD. – 1996. – 20, N 3. – P. 343 – 352.