

*На правах рукописи*



**ЮСЕНКО Кирилл Валерьевич**

**РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ  
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛОВ  
ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ  
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ–ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ**

Специальность 02.00.01 — неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Екатеринбург-2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте химии твердого тела  
Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН)

Научный консультант: **Громилов Сергей Александрович**,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
ФГБУН Институт неорганической химии  
им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

Официальные оппоненты: **Кирик Сергей Дмитриевич**, доктор химических  
наук, профессор, в.н.с. кафедры физической и  
неорганической химии, ФГАОУ ВПО Сибирский  
федеральный университет, г. Красноярск,

**Печенюк София Ивановна**, доктор химических  
наук, профессор, г.н.с. лаборатории порошковой  
металлургии, ФГБУН Институт химии и  
технологии редких элементов и минерального  
сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного  
центра РАН, г. Апатиты

**Цыбуля Сергей Васильевич** доктор физико-  
математических наук, профессор, г.н.с.  
лаборатории структурных методов исследования,  
ФГБУН Институт катализа им. Г.Б. Борескова  
Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск

Ведущая организация: Автономная некоммерческая образовательная  
организация высшего профессионального  
образования Сколковский институт науки и  
технологий, г. Москва

Защита состоится «23» апреля 2018 г. в 12<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 004.004.01 на базе Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения РАН и на сайте ИХТТ УрО РАН: <http://www.ihim.uran.ru>

Автореферат разослан «20» февраля 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук



Дьячкова Т.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Материалы на основе металлов платиновой группы и рения обладают рядом уникальных свойств благодаря их высокой механической, термической и химической стойкости. Как правило, добавление даже малых количеств рения к жаропрочным сплавам существенно улучшает их характеристики, что получило название «рениевый эффект». Оптимизация свойств существующих металлических и гибридных материалов, а также разработка новых композиций, связаны с построением и анализом многокомпонентных фазовых диаграмм, поэтому детальное знание особенностей фазовых равновесий в многокомпонентных системах является неперенным условием прогресса в материаловедении и металлургии. В последнее время все более важным способом получения металлических порошков заданного состава в мягких условиях становится разложение гетерометаллических соединений-предшественников. Для развития этой области необходимо вовлекать большее количество металлов, искать способы варьирования состава и свойств соединений-предшественников, а также усовершенствовать способы получения металлов в виде порошков, пленок и кристаллов, нанесенных на пористые носители.

**Актуальность темы.** Материаловедение металлов платиновой группы, как и любых других металлических систем, основано на изучении отдельных композиций, полученных, как правило, путем высокотемпературного отжига смесей металлических порошков, заданного состава. Такая стратегия сопряжена с трудностями в гомогенизации смесей, необходимости проведения длительных по времени отжига в условиях, когда практически невозможно предотвратить загрязнение конечных смесей металлическими и неметаллическими примесями и особенно исключить окисление. Именно поэтому знания о фазовых равновесиях и свойствах металлических систем с участием металлов платиновой группы не отличаются полнотой и достоверностью, несмотря на огромный объем экспериментальной информации, полученной за последние 60–70 лет. В связи с этим, получение металлических порошков путем термического разложения соединений-предшественников, содержащих несколько металлов, приобретает все более важное значение. Таким образом можно воспроизводимо получать двойные, тройные и многокомпонентные системы не только в лаборатории, но и в промышленности. Двойные комплексные соли, одновременно содержащие в своем составе координационные катион и анион, оказались удобными предшественниками металлических порошков. Такие соли получают, как правило, из водных растворов. Они устойчивы на воздухе и могут быть подвергнуты термическому разложению как в восстановительной, так и в инертной атмосферах при температурах 500–800 °С с образованием металлов.

Несмотря на кажущуюся простоту синтеза двойных комплексных солей и металлических порошков при их термическом разложении, для успешного развития данной области необходимо получение систематической информации о способах целенаправленного синтеза соединений, а также их строении и свойствах, особенно термических. Важным вопросом является выяснение связи фазового состава и морфологии металлических продуктов их термолиза с условиями термического разложения соединений-предшественников, в том числе установление возможности получения метастабильных по своему характеру металлических фаз и их последующей трансформации в стабильные состояния.

При анализе современных экспериментальных данных о металлических фазах, содержащих металлы платиновой группы и рений, выяснилось, что многие бинарные и тройные металлические системы изучены недостаточно подробно. Особенно это касается систем с участием рения и осмия. В связи с этим, важным этапом на пути практического использования многокомпонентных металлических сплавов является критический анализ экспериментальной информации с привлечением термодинамического моделирования для построения адекватных экспериментальным данным многокомпонентных фазовых диаграмм.

**Цели и задачи исследования.** Основной целью диссертационной работы было систематическое изучение методов получения и свойств двойных и многокомпонентных металлических систем при термическом разложении индивидуальных соединений-предшественников, а также изучение устойчивости и превращений твердых растворов в бинарных и многокомпонентных металлических системах в условиях высоких температур и давлений. В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие задачи: i) проведение синтеза и исследование свойств солей с катионами  $[M^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  ( $M^I = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ru}, \text{Co}, \text{Os}$ ),  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$  и анионами  $[M^{II}\Gamma_6]^{2-}$  ( $M^{II} = \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Re}, \text{Os}; \Gamma = \text{Cl}, \text{Br}$ ),  $[M^{II}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  ( $M^{II} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$ ), и  $\text{ReO}_4^-$ ; ii) изучение их кристаллического строения и процессов термического разложения в инертной и восстановительной атмосфере; iii) анализ равновесий в бинарных металлических системах с целью уточнения моделей их фазовых диаграмм и оценки параметров смешения, как в твердой, так и в жидкой фазе; iv) получение экспериментальных данных о поведении бинарных и многокомпонентных металлических систем при высоких температурах и давлениях, как *in situ* (в алмазных наковальнях с лазерным нагревом или многопуассонном прессе с резистивным нагревом), так и *ex situ* (в камере высокого давления «Торойд» с последующей закалкой); v) получение кривых изотермической сжимаемости и изобарного термического расширения для ГЦК и ГПУ бинарных и многокомпонентных твердых растворов тугоплавких плохосжимаемых металлов в условиях высоких температур (3000 °С) и давлений (140 ГПа).

**Научная новизна.** Впервые получены более 100 двойных комплексных солей и их твердых растворов. Уточнены кристаллические структуры 42 двойных комплексных солей и проведен их кристаллохимический анализ. Показано, что изоформульные соли, как правило, являются изуструктурными. Это позволило провести синтез твердых растворов двойных комплексных солей с варьированием состава, как катионной, так и анионной части. Изучены поведение солей при нагревании, показано, что процесс разложения солей с гексабромометаллатами родия и иридия в анионе проходит через формирование  $\text{RhBr}_3$ ,  $\text{IrBr}_3$ . Исследованы металлические порошки, полученные при термическом разложении солей, и микроскопически охарактеризована их морфология. Систематически проведен анализ доступных в литературе и оригинальных данных для двойных металлических систем тугоплавких металлов, который совместно с термодинамическим моделированием позволил уточнить модели для некоторых двойных фазовых диаграмм металлов платиновой группы между собой и рением. Для 5 двойных систем впервые оценены термодинамические параметры смешения как в твердой, так и в жидкой фазах. Впервые систематически изучено поведение бинарных твердых растворов металлов платиновой группы в условиях высоких температур (3000 °С) и давлений (140 ГПа), что позволило оценить относительную устойчивость гексагональных и кубических твердых растворов избранных бинарных, тройных и многокомпонентных систем, обладающих низкой сжимаемостью. Получены коэффициенты термического расширения и модули объемной упругости для 10 сплавов плохосжимаемых металлов.

**Практическая значимость.** Разработаны методики получения более 100 индивидуальных соединений, содержащих в своем составе до 2, 3 и более металлов. Предложен подход к получению солей с одновременным варьированием, как катионной, так и анионной частей. Термическое разложение солей, содержащих несколько металлов в своем составе, позволило получить многокомпонентные сплавы тугоплавких металлов во всем интервале составов при низких температурах (менее 1/5 от их температуры плавления). Структурный анализ металлических продуктов термолиза, а также проведенный расчёт бинарных равновесных фазовых диаграмм состояния металлов платиновой группы и рения в приближениях идеальных и регулярных растворов, позволили уточнить модели фазовых диаграмм состояния и оценить термодинамические параметры смешения как в твердой, так и в жидкой фазах. Данные о кристаллических структурах солей и металлических сплавов депонированы в электронных базах данных и справочниках: *Cambridge Structural Database*, *Inorganic Crystal Structural Database*, *Powder Diffraction File*, *Pearson's Crystal Data*, *Landolt-Börnstein Database*, *ASM Alloy Phase Diagrams Center*.

## **На защиту выносятся:**

- Способы получения более 100 двойных комплексных солей и их изоморфно замещенных твердых растворов.
- Результаты исследования строения и термических свойств синтезированных солей.
- Результаты анализа кристаллического строения 42 двойных комплексных солей.
- Экспериментальные результаты и анализ процессов термолиза солей в инертной и восстановительной атмосферах.
- Исследование получения и свойств продуктов термического разложения солей-предшественников.
- Кристаллохимический анализ двойных металлических систем гранецентрированных кубических (ГЦК) и гексагональных плотноупакованных (ГПУ) металлов, в том числе зависимостей атомных объемов твердых растворов от состава.
- Анализ равновесий в бинарных металлических системах, содержащих платиновые металлы и рений, а также оценка термодинамических параметров смешения как в жидкой, так и в твердой фазах.
- Данные по поведению бинарных металлических систем Ir—Os и Ir—Re, а также многокомпонентных металлических твердых растворов в условиях высоких температур и давлений, включая получение кривых изобарного термического расширения, изотермической сжимаемости и изучение взаимной устойчивости фаз в зависимости от температуры и давления.

**Личный вклад автора.** Все представленные в работе результаты полностью получены автором или при его непосредственном участии. Автором лично были поставлены тема и задачи работы, а также разработаны пути их решения и проведен анализ и обобщение всех результатов, сформулированы выводы. Все публикации по теме диссертационного исследования были написаны либо самим автором, либо при его непосредственном участии.

**Степень достоверности.** Достоверность выводов диссертационной работы обеспечивается использованием стандартных и сертифицированных методов физико-химического анализа. Все результаты самосогласованы и дополняются данными, полученными комплементарными методами, а также независимо другими авторами.

**Апробация работы.** Материалы работы были представлены в виде пленарных, устных и стендовых докладов на: XVII, XVIII, XX и XXI Международных Черняевских конференциях по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Москва, 2001; Москва, 2006; Красноярск, 2013; Екатеринбург, 2016); XX, XXI и XXIII Международных Чугаевских конференциях по координаци-

онной химии (Ростов-на-Дону, 2001; Киев, 2003; Одесса, 2007); IX Симпозиуме «Упорядочение в металлах и сплавах» (Ростов-на-Дону – Лоо, 2006); III и V Конференциях по применению рентгеновского и синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Москва, 2001; Москва, 2005); XIX и XX Конгрессах Международного союза кристаллографов (Женева, 2002; Флоренция, 2005); III и IV Национальных кристаллохимических конференциях (Черноголовка, 2003; Черноголовка, 2004); III Международной конференции «Фазовые превращения при высоких давлениях» (Черноголовка, 2004); IX, X, XI и XIV Европейских конференциях по порошковой дифрактометрии (Прага, 2004; Женева, 2006; Варшава, 2008; Орус, 2014); XXIII, XXIV и XXV Европейских кристаллографических конгрессах (Лёвен, 2006; Марракеш, 2007, Стамбул, 2009); III и VI семинарах СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2003; Екатеринбург, 2006); Международном конгрессе по материаловедению и инженерии (Дармштадт, 2016); Международной конференции “*Intermetallics 2017*” (Бад Штаффельштайн, 2017).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 2 обзорные и 29 оригинальных статей в рецензируемых журналах из списка ВАК, тезисы более 30 докладов на российских и международных конференциях, 7 материалов конференций опубликованы в приложениях к рецензируемым международным журналам, подана заявка на 1 патент.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация изложена на 250 страницах, содержит 66 рисунков и 28 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), полученных результатов и их обсуждения (гл. 3–8), заключения, выводов, списка цитированной литературы (262 наименования) и двух приложений на 16 страницах.

Во **введении** показана актуальность изучения двойных комплексных солей, даны цель работы, новизна, практическая значимость достигнутых результатов и сформулированы положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** является литературным обзором, где на примере наиболее значимых работ последних 30-35 лет дана схема исследования как двойных комплексных солей, так и продуктов их термолиза. В работах последних лет достаточно подробно были изучены синтез, кристаллическое строение, и термическое поведение нескольких представительных рядов двойных комплексных солей платиновых и переходных металлов. В настоящее время наиболее значимые результаты достигнуты в области получения на их основе металлических систем различной размерности и состава, которые могут быть использованы как нанесенные гетерогенные катализаторы. Одновременно изучаются магнитные и спектроскопические характеристики двойных комплексных солей. В каждой последующей главе при обсуждении результатов проводится их сопоставление с современными данными, что дополняет обзор.

Во **второй главе** дано краткое описание основных синтетических и аналитических методов исследования (инфракрасная и КР-спектроскопия, рентгенофазовый, рентгеноструктурный и дифференциальный термический методы анализа, сканирующая электронная микроскопия). Приведены детали экспериментов в условиях высоких температур и давлений.

**Третья и четвертая главы** посвящена обсуждению синтеза и кристаллического строения полученных солей.

В **пятой главе** рассмотрен термолиз соединений и описано изучение ряда промежуточных продуктов термического разложения методами *in situ* и *ex situ* дифракции, а также спектроскопически.

**Шестая глава** посвящена рентгенографическому и микроскопическому описанию металлических порошков, полученных при термолизе соединений в атмосфере водорода и гелия, включая кристаллохимический анализ двойных металлических систем.

**Седьмая глава** посвящена изучению металлических твердых растворов в системах Ir—Os и Ir—Re в условиях высоких температур и давлений.

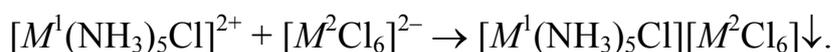
В **восьмой главе** проведен анализ фазовых равновесий в металлических двойных системах, содержащих металлы платиновой группы и рений. Отдельное внимание уделено методологии построения термодинамических баз данных для моделирования равновесных фазовых диаграмм, на примере избранных двойных и тройных систем показана возможность построения моделей равновесных фазовых диаграмм состояния путем решения прямой и обратной задач, опираясь на экспериментальные данные.

В **заключении** подведен итог исследования и даны рекомендации для последующего развития работ в направлении синтеза и исследования многокомпонентных металлических систем путем термического разложения индивидуальных соединений-предшественников. Также приведены данные по изучению многокомпонентных металлических систем в условиях высоких температур и давлений и их электрокаталитической активности в реакции окисления метанола в кислой среде.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Синтез двойных комплексных солей.** Все соли, описанные в работе, были получены из водных растворов, содержащих координационный катион в виде хлоридной соли и координационный анион в виде аммонийной или калийной солей, с выходами 80–95 %.

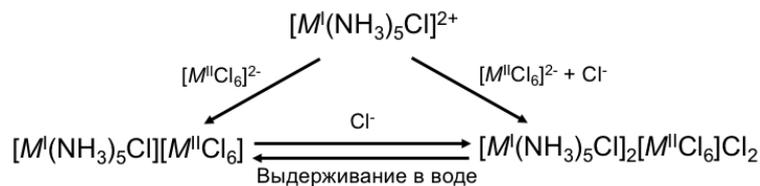
Осаждение из водного раствора двойной комплексной соли, содержащей в своем составе изозарядные катион и анион, соответствует уравнению:



В зависимости от условий синтеза для пары  $[M^1(NH_3)_5Cl]^{2+}$  и  $[M^2Cl_6]^{2-}$  существует и другая возможность, а именно:



Таким образом, общую тенденцию при кристаллизации солей хлоропентамминов с гексахлорометаллатами можно описать следующим образом:



На формирование солей обоих типов влияет их растворимость и остаточные концентрации ионов в растворе, особенно велико влияние остаточного хлорид-иона, так как его концентрация может варьироваться в широких пределах. Основываясь на аналитических выражениях для произведений растворимости двойных комплексных солей обоих типов, был сформулирован подход для их количественной кристаллизации из растворов, заключающийся в подборе концентрации хлорид-иона таким образом, чтобы наименее растворимой твердой фазой оказался целевой продукт.

Основываясь на сходстве кристаллического строения изоформульных двойных комплексных солей, впервые была систематически изучена кристаллизация их твердых растворов, которая позволила получить соли, содержащие одновременно несколько металлов. Варьируя состав катионной и анионной частей путем совместной кристаллизации, возможно синтезировать композиции в широком интервале составов, что представляется важным, при их последующем использовании в качестве предшественников многокомпонентных металлических систем. Таким образом, изоформульные соли состава  $[M^1(NH_3)_5Cl][M^1Cl_6]$  изоструктурны и имеют близкие параметры элементарных ячеек. Этот факт дает возможность получения путем их совместной кристаллизации твердых растворов замещения, где часть катионов и/или анионов замещены. Такой подход был опробован для получения двойных комплексных солей на примерах  $[Ir(NH_3)_5Cl][Ir_xM_{1-x}Cl_6]$  ( $M = Re$  или  $Os$ ) и  $[Ir_xRu_{1-x}(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$ . Состав солей может варьироваться в пределах  $0 < x < 1$ , что позволяет получать при их термолитическом разложении порошки состава  $Ir_{0,5+0,5x}M_{0,5-0,5x}$  ( $M = Os, Re, Ru$ ).

Важным фактом совместной кристаллизации смешанных солей из водных растворов является сохранение соотношения металлов, введенных в исходный раствор и оказавшихся в осадке в виде соли. Соотношение металлов контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) в полученной твердой соли, а также в металлических продуктах разложения солей методом энергодисперсионного анализа (ЭДА).

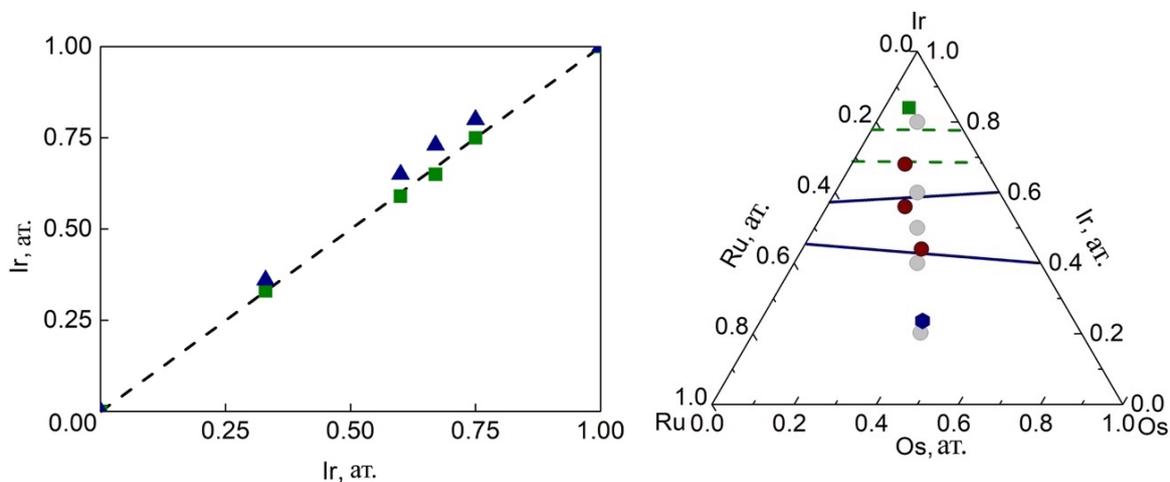
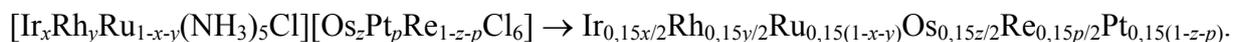


Рисунок 1 Слева: доля иридия, введенная в раствор (ось абсцисс) и определенная (ось ординат) методами АЭС (треугольники) и ЭДА (квадраты) при кристаллизации солей  $[\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ . Справа: номинальные (серые кружки) и определенные методом ЭДА составы продуктов термолитиза солей  $[\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_y\text{Os}_{1-y}\text{Cl}_6]$  (Здесь и далее гексагоны соответствуют составам ГПУ фаз, квадраты – ГЦК фаз, кружки – двухфазным образцам). Пунктирные линии соответствуют области расслоения на тройной фазовой диаграмме Ir—Os—Ru, полученной при моделировании в приближении идеальных растворов при 2000 °С, сплошные линии соответствуют модели регулярных растворов

Слева на рисунке 1 показано соотношение металлов в солях  $[\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$  при их кристаллизации. Видно, что обогащения одним из металлов при кристаллизации этих твердых растворов двойных комплексных солей не наблюдается. Аналогичным образом были получены твердые растворы солей с одновременным варьированием катионной и анионной частей а при их термическом разложении были получены трехкомпонентные металлические продукты по схеме:  $[\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_y\text{Os}_{1-y}\text{Cl}_6] \rightarrow \text{Ir}_{(x+y)/2}\text{Ru}_{(1-x)/2}\text{Os}_{(1-y)/2}$ . Справа на рисунке 1 приведена модель тройной диаграммы системы Ir—Os—Ru, построенной путем экстраполяции бинарных диаграмм состояния, и составы металлических продуктов, полученных при термолитизе двойных комплексных солей. Элементный состав металлических продуктов (согласно ЭДА) показывает, что не происходит систематического обогащения соли одним из металлов. Варьирование состава соли позволяет получать трехкомпонентные металлические порошки, по своему составу захватывающие половину фазовой диаграммы, при этом область расслоения захватывается полностью. Используя весь набор доступных хлоропентаминных катионов и гексагалогенидных анионов, были также получены 5-ти и 6-ти-компонентные системы по схеме:



Состав исходного водного раствора определяет состав металлической фазы, что позволило при термоллизе получить металлические системы во всем интервале концентраций. Таким образом удалось получить ГПУ— $\text{Ir}_{0,19}\text{Os}_{0,22}\text{Re}_{0,21}\text{Rh}_{0,20}\text{Ru}_{0,19}$  при разложении  $[\text{Ir}_{0,20}\text{Rh}_{0,40}\text{Ru}_{0,24}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_{0,20}\text{Re}_{0,40}\text{Os}_{0,40}\text{Cl}_6]$ , и ГЦК— $\text{Ir}_{0,26}\text{Os}_{0,05}\text{Pt}_{0,31}\text{Rh}_{0,23}\text{Ru}_{0,15}$ , исходя из  $[\text{Ir}_{0,27}\text{Rh}_{0,54}\text{Ru}_{0,20}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_{0,27}\text{Os}_{0,20}\text{Pt}_{0,54}\text{Cl}_6]$ .

В случаях двойных систем Ir—Os и Ir—Re металлические порошки в том числе получали и путем термического разложения смешанных солей состава  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}_x\text{Re}_{1-x}\text{Cl}_6]$  и  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}_x\text{Os}_{1-x}\text{Cl}_6]$ . Этот способ заметно упрощает синтез полиметаллических порошков. Таким образом,  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}_x\text{Re}_{1-x}\text{Cl}_6]$  и  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}_x\text{Os}_{1-x}\text{Cl}_6]$  удалось получить из водных растворов путем совместной кристаллизации  $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$  и  $(\text{NH}_4)_2[\text{MCl}_6]$  при добавлении избытка насыщенного водного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Этот метод представляется продуктивным для многих систем и был также проверен для смешанных солей состава  $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}_x\text{Re}_{1-x}\text{Cl}_6]$  и  $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}_x\text{Os}_{1-x}\text{Cl}_6]$ . Во всех случаях не происходит обогащения также твердой фазы одним из металлов.

**Кристаллическое строение двойных комплексных солей.** В диссертационной работе изучено кристаллическое строение 42 соединений состава  $[\text{M}^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}^{II}\text{Cl}_6]$  и  $[\text{M}^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{M}^{II}\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$  ( $\text{M}^I = \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Ir}$ ;  $\text{M}^{II} = \text{Re}, \text{Ir}, \text{Os}, \text{Pt}$ ;  $\text{Cl} = \text{Cl}, \text{Br}$ ),  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$ ),  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ru}$ ). Для всех солей был установлен общий мотив их построения и структурные характеристики координационных частиц. Первоначально кристаллические структуры солей определялись на основании данных рентгеноструктурного анализа их монокристаллов, однако неизменность геометрических характеристик позволила применить метод рентгенофазового анализа, сделав возможным структурный анализ при отсутствии качественных монокристаллов.

Кристаллическое строение соли  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$  было первоначально установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристалла низкого качества ( $R = 14,9\%$ ). Тем не менее, были получены геометрические характеристики, на которые можно было опереться при отработке методики расшифровки и уточнения кристаллической структуры методом порошковой дифракции. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии. Объем ячейки позволяет разместить 8 октаэдров (4 катиона и 4 аниона), таким образом, независимых катионов и анионов окажется по 2, учитывая наличие центра инверсии в группе симметрии  $P\bar{1}$ . В качестве стартовой модели использовали два правильных октаэдра  $[\text{ReBr}_6]$  с расстояниями Re—Br 2,50 и два октаэдра  $[\text{RhN}_5\text{Cl}]$

с расстояниями Rh—N 2,08 и Rh—Cl 2,30 Å и валентными углами 90°, расположенными произвольно в элементарной ячейке.

На нулевом цикле уточнения было проведено разложение профиля дифрактограммы на одиночные отражения методом Ле Бэйла, когда интенсивности и профили дифракционных линий рассматриваются как уточняемые параметры. При фиксированной геометрии октаэдров (межатомные расстояния варьировались в пределах  $\pm 0,02$  Å, а валентные углы  $\pm 0,1^\circ$ ), было проведено 5 независимых циклов поиска модели методом Монте-Карло в прямом пространстве (программа FOX, каждый цикл состоял из  $10^6$  шагов). В результате суммарный  $R$ -фактор составил  $\sim 15$  %, что косвенно свидетельствует о правильности нахождения структурной модели. Далее было проведено уточнение структурных и профильных параметров методом полнопрофильного анализа с учетом преимущественной ориентации кристаллитов в образце в направлении  $[1\ 0\ 0]$ . Конечные  $R_p$  и  $R_b$  составили 4,8 и 9,5 %, соответственно. Аналогичным образом были уточнены кристаллические структуры  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$  и  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$  и других солей.

Описанный алгоритм является универсальным для двойных комплексных солей и позволяет *ab initio* определять их кристаллические структуры, опираясь на порошковые дифракционные данные сравнительно низкого качества и средней полноты. Алгоритм позволяет не только установить положение и взаимную ориентацию тяжелых фрагментов в кристаллической структуре, но и найти позиции неизвестных фрагментов, используя разностные карты электронной плотности. Именно таким образом были, например, уточнены структурные параметры молекул воды в составе соли  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Соли  $[\text{M}^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{M}^{II}\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$  удалось получить в виде монокристаллов, они все оказались изоструктурны друг другу (рисунок 2). Их островные структуры содержат катионы  $[\text{M}^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  (координаты Cl—M—N<sub>транс</sub> лежат на плоскости симметрии  $m$ ) и анионы  $[\text{M}^{II}\text{Cl}_6]^{2-}$  ( $2/m$ , окружены 6 катионами по деформированному октаэдру) и Cl<sup>-</sup> (они лежат в позиции с симметрией  $m$  и окружены 4 катионами по деформированному тетраэдру).

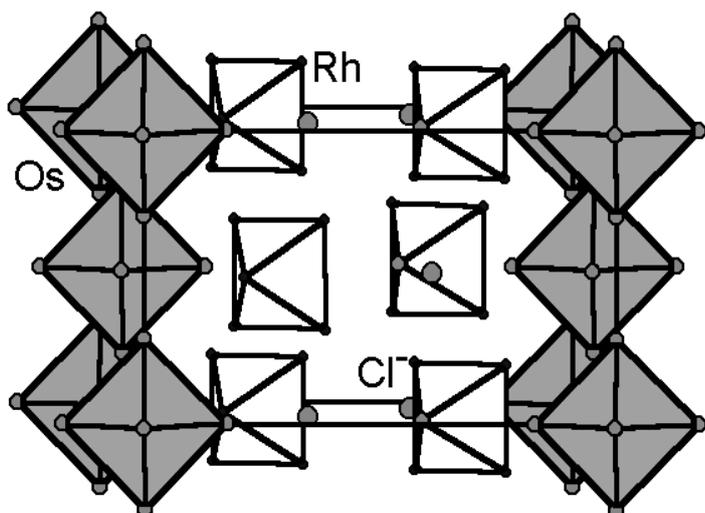


Рисунок 2 Структура соли  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$  (ось  $y$  направлена перпендикулярно плоскости рисунка)

Каждый катион  $[\text{M}^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  окружают по три Cl<sup>-</sup> и  $[\text{M}^{II}\text{Cl}_6]^{2-}$ . Особенностью этих кристаллических структур являются чередующиеся гексагональные слои катионов и анионов.

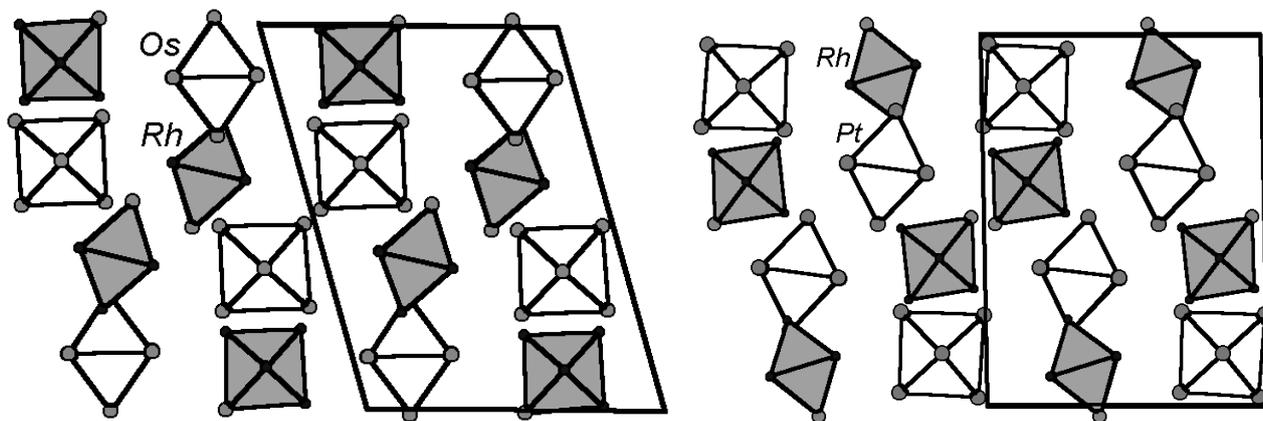


Рисунок 3 Кристаллические структуры  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$  (слева) и  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$  (справа). Оси  $y$  направлены перпендикулярно плоскости рисунка

В целом кристаллические структуры  $[\text{M}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$  можно отнести к структурному типу  $\text{PtS}_2$ , где катионы формируют гексагональные слои перпендикулярно оси  $z$  (аналогично атомам  $\text{S}$  в  $\text{PtS}_2$ ), а  $[\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_6]^{2-}$  занимают  $\frac{1}{2}$  октаэдрических пустот (аналогично  $\text{Pt}$ ), а  $\text{Cl}^-$  –  $\frac{1}{2}$  тетраэдрических. Хлорид-лиганды катиона ориентированы в сторону слоев, образуемых внешнесферными хлорид-ионами, дополняя упаковку до двух гексагональных слоев.

Все соли  $[\text{M}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_6]$  изоструктурны родоначальнику этого ряда  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$  (рисунок 3). Их структуры построены из  $[\text{MCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ . Катионы вокруг анионов формируют деформированный октаэдр и наоборот, что напоминает структуру  $\text{NaCl}$ .

Изоформульные с  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$  гексабромометаллатные соли при общем сходстве имеют в своих структурах и отличия, которые не позволяют говорить об их изоструктурности. На рисунке 3 показано сравнение структур  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$  и  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$ . Если в структуре  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$  можно выделить чередующиеся слои катионов и анионов, в которых расстояния  $\text{Cl}\dots\text{Cl}$  равны 3,72–3,91, а  $\text{N}-\text{H}\dots\text{Cl}$  — 3,30–3,50 Å, то в структурах  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$ ,  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$  и  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$  такие слои нарушаются за счет сближения анионов  $[\text{MBr}_6]^{2-}$ . Такое нарушение можно ассоциировать с взаимодействиями типа  $\Gamma\dots\Gamma$ . Кристаллическая структура соли  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$  (группа симметрии  $P\bar{1}$ ) отличается от солей с анионами  $[\text{PtBr}_6]^{2-}$  и  $[\text{IrBr}_6]^{2-}$  (группа симметрии  $P2_1/m$ ) симметрией и взаимной упаковкой координационных частиц, тем не менее, прямой связи упаковок частиц с размером аниона выявлено не было. Возможно, это может быть связано с различием в поляризуемости анионов  $[\text{ReBr}_6]^{2-}$ ,  $[\text{PtBr}_6]^{2-}$  и  $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ . Анализ структуры  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$  на возможное присутствие элементов симметрии более высокого порядка выявил моноклинную псевдосимметрию ( $P2_1/m$ ,  $a = 12,093$ ,  $b = 8,578$ ,  $c = 16,584$  Å,  $\beta = 106,2^\circ$ ,  $V = 1652$  Å<sup>3</sup>), что еще раз говорит

о принципиальной схожести кристаллических структур гексабромометаллатов. Тем не менее, попытка уточнения кристаллической структуры в пространственной группе  $P 2_1/m$  не привела к успеху.

Островные соли  $[M(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ru}$ ) изоструктурны между собой. Их кристаллические структуры состоят из изолированных катионов  $[M(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ , анионов  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  и молекул кристаллизационной воды. Геометрические характеристики анионов  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$  и катионов  $[M(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  не отличаются от соответствующих значений в других соединениях, содержащих такие частицы. Катионы и анионы образуют гексагональные плотноупакованные слои анионов, которые следуют за двумя слоями катионов. Каждый катион окружен 6 анионами, образующими тригональную призму, а каждый анион окружен 12 катионами (рисунок 4). Расстояния  $\text{Re} \dots M$  составляют 5,62–7,34 ( $M = \text{Rh}$ ), 5,60–7,32 ( $\text{Ir}$ ), и 6,47–7,25 Å ( $\text{Ru}$ ).

Таким образом, все изученные двойные комплексные соли обладают островным строением, а взаимное расположение катионов и анионов, как правило, оказывается таким, что частицы заполняют пространство плотным образом с формированием регулярных слоев катионов и анионов. Взаимный поворот частиц относительно друг друга определяется характером водородных связей, образуемых лигандами, и контактов, в которых участвуют галогенид-лиганды. Особенно четко такие контакты прослеживаются в солях с анионом  $[M\text{Br}_6]^{2-}$ . При невозможности образовать плотную упаковку в случае частиц различного размера или сложной формы, полости в структуре могут заполняться молекулами кристаллизационной воды.

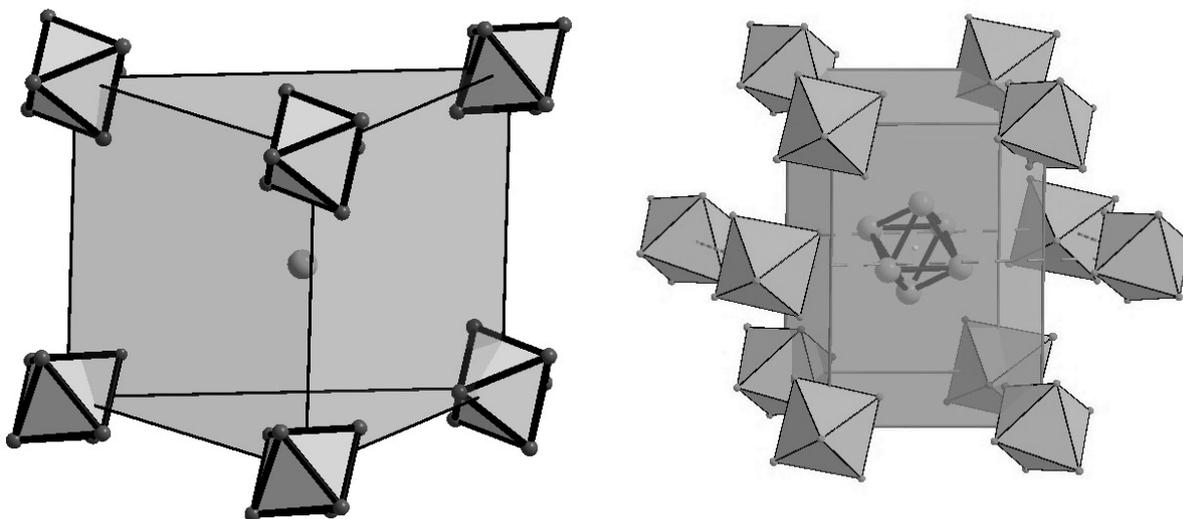


Рисунок 4 Окружение катионов (слева, показаны атомы металлов) и анионов (справа, показаны атомы  $\text{Re}$  и октаэдры  $[\text{MN}_5\text{Cl}]$ ) в структурах  $[M(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ru}$ )

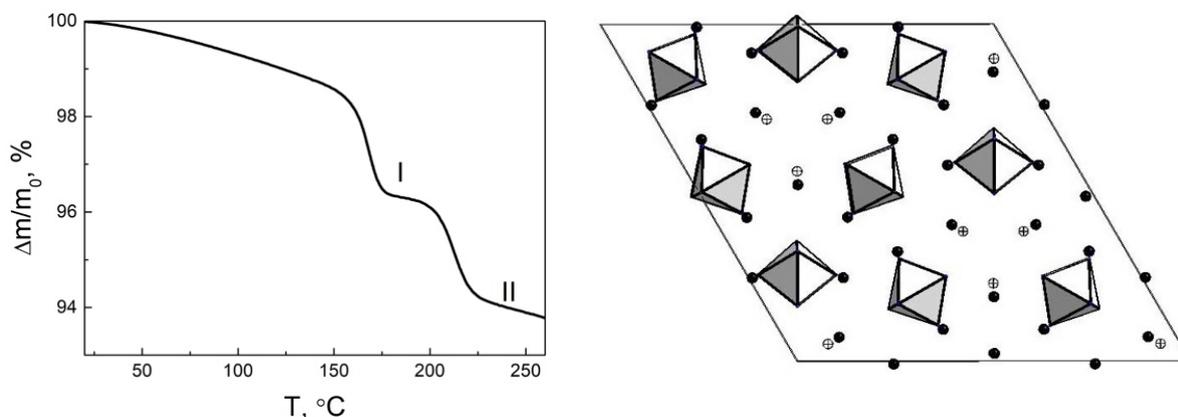


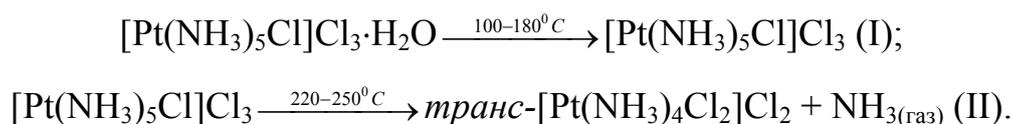
Рисунок 5 Кривая потери массы для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в атмосфере гелия (слева). Справа показана элементарная ячейка в кристаллической структуре соли в направлении оси  $c$  (координированный к платине хлорид показан черным кружком, кристаллизационная вода – серым)

**Термические превращения двойных комплексных солей.** Все полученные двойные комплексные соли были охарактеризованы методом дифференциального термического анализа. В некоторых случаях удалось изучить термическое разложение солей путем выделения промежуточных продуктов (*ex situ*) или *in situ* с использованием рентгеновской дифракции, КР- и ИК-спектроскопии.

Наиболее простая картина термического разложения отмечена в солях с перренатом в анионе. В атмосфере гелия соль  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  разлагается в две стадии. Потеря молекул кристаллизационной воды проходит при 100–120 °С. Высокая температура дегидратации говорит о сильных водородных связях в кристаллической структуре соли. При температурах 350–500 °С происходит полное разложение соли. Эту стадию можно условно разделить на две. Первая соответствует потере лигандов, координированных к иридию, с образованием металлического иридия в смеси с оксидами рения, на второй – происходит разложение оксидов рения с образованием смеси металлических твердых растворов переменного состава. В атмосфере водорода единственным продуктом является однофазный ГПУ– $\text{Ir}_{0,25}\text{Re}_{0,75}$ .

Термическое разложение  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  протекает в три стадии. Первая стадия (110–140 °С) связана с потерей двух молекул кристаллизационной воды. Дальнейшее разложение в интервале 280–500 °С заканчивается образованием смеси ГЦК и ГПУ фаз. В обоих вышеописанных случаях перренаты разлагаются при более высоких температурах, чем соответствующие хлориды или нитраты, что является важной закономерностью термического поведения солей с анионом  $\text{ReO}_4^-$  и, по-видимому, связано с его некоординирующей природой.

Термическое разложение соли Чугаева,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , было изучено отдельно. На рисунке 5 приведена термограмма соли в атмосфере гелия. Соль разлагается в три стадии, а конечным продуктом является металлическая платина. Состав и строение промежуточных продуктов термолиза в данном случае был подтвержден методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Стадия потери кристаллизационной воды начинается практически при комнатной температуре. Легкость отщепления воды объясняется структурными особенностями соли (рисунок 5), которая содержит каналы, занимаемые молекулами кристаллизационной воды и внешнесферными хлорид-ионами. Удаление части воды не вызывает изменения структуры. Вторая стадия отвечает потере координированного аммиака по схеме:

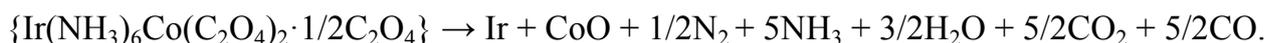


Термическое разложение солей с *трис*-оксалатными анионами протекает более сложно и сопровождается рядом последовательных окислительно-восстановительных процессов. Наиболее подробно удалось изучить термическое разложение солей состава  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ , для исследования применяли не только термический анализ, но и масс-спектрометрически анализировали состав выделяющихся газов (рисунок 6), а также ИК-спектроскопически изучали промежуточные продукты термолиза.

При разложении  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  на первой стадии (40–205 °С) синхронно отщепляются  $\text{H}_2\text{O}$  (эндотермически) и  $\text{CO}_2$  (экзотермически); при этом образуется продукт, которому условно можно приписать брутто-формулу  $\{\text{Ir}(\text{NH}_3)_6\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 1/2\text{C}_2\text{O}_4\}$ . ИК-спектр исходной соли –  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  ( $\delta_s(\text{NH}_3)$  1365  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  ( $\nu(\text{Co}-\text{O}) + \delta_s(\text{O}=\text{C}-\text{O})$  820+802  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{Co}-\text{O})$  565  $\text{cm}^{-1}$ ) – меняется только в области колебаний связей аниона: ( $\nu(\text{Co}-\text{O}) + \delta_s(\text{O}=\text{C}-\text{O})$ ) 785  $\text{cm}^{-1}$ ; а колебание, отнесенное к  $\nu(\text{Co}-\text{O})$  (~565  $\text{cm}^{-1}$ ) отсутствует:



Далее происходит термическая деградация с выделением  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и образованием Ir в смеси с оксидом Co(II) по схеме:



Термическое разложение изомерной соли  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  протекает в две неразделенные стадии при температурах 270–380 °С, что заметно выше, чем разложение  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ .

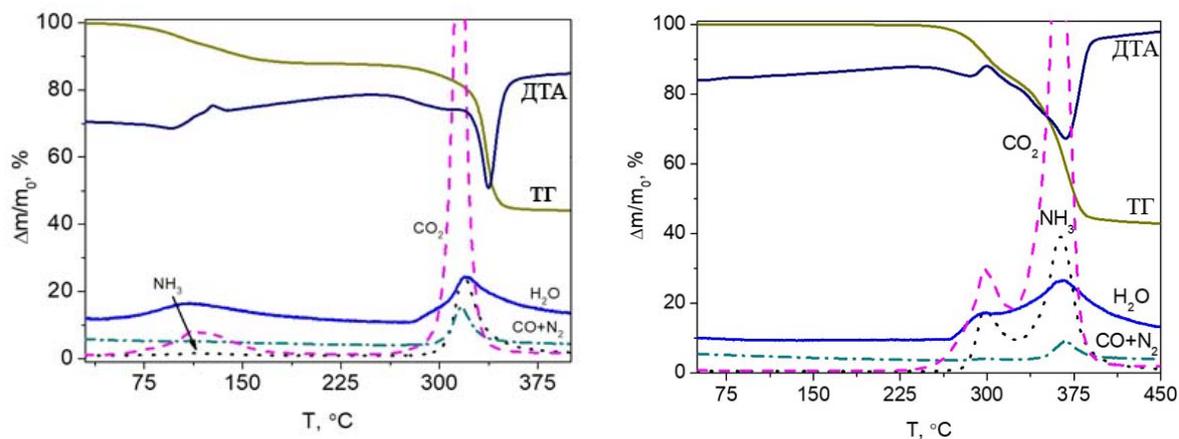
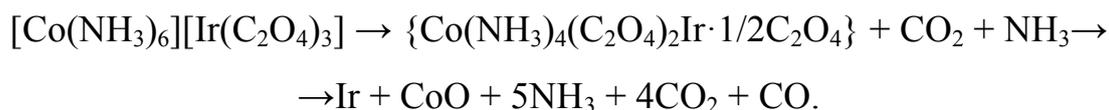


Рисунок 6 Кривые потери массы и масс-спектрометрического анализа выделенных газов для изомерных солей состава  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (слева) и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  (справа)

На первой стадии происходит выделение  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ , без заметного выделения  $\text{CO}$  или  $\text{N}_2$ . Видимо, на этой стадии происходит окисление иридием(IV) координированных оксалат-ионов, которые переходят в  $\text{CO}_2$ ; одновременно происходит частичная потеря координированных к кобальту молекул аммиака без их окисления до  $\text{N}_2$ . На следующей стадии происходит выделение  $\text{CO}_2$  (в 3–4 раза большее количество по сравнению с первой стадией) и  $\text{NH}_3$  (в 5 раз большее количество по сравнению с первой стадией), одновременно выделяется небольшое количество  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}/\text{N}_2$ . Стоит отметить, что выделение  $\text{H}_2\text{O}$  возможно только одновременно с выделением  $\text{N}_2$ , так как аммиак является единственным источником протонов, а азот образуется путем окисления координированных молекул аммиака атомами металлов, которые восстанавливаются скорее всего параллельно, как оксалатом, так аммиаком. Идеализированное уравнение реакции можно записать следующим образом:

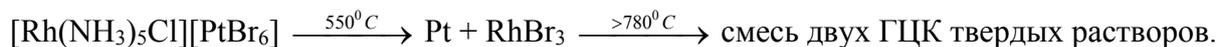


Промежуточная фаза состава  $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Ir} \cdot 1/2\text{C}_2\text{O}_4\}$  возможно имеет олигомерное строение. Одним из вариантов может быть димер  $\{(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4\}$ , где атомы иридия связаны друг с другом  $\mu_4$  и двумя  $\mu_2$  оксалатными мостиками с  $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4\}$ -фрагментами.

Полученные данные по изучению термического разложения солей состава  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  позволяют говорить о том, что их термическая устойчивость (температуры начала разложения обезвоженных продуктов) зависит от природы комплексного аниона и в ряду  $\text{Co} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Cr}$  увеличивается.

Термическое разложение  $[\text{M}^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}^{II}\Gamma_6]$  и  $[\text{M}^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{M}^{II}\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$  ( $\text{M}^I = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Co}$ ;  $\text{M}^{II} = \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$ ;  $\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}$ ) характеризуется несколькими ступенями потери массы. Конечными продуктами их термического разложения являются одно- и двухфазные металлические порошки.

Соль  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$  разлагается в четыре стадии в интервале 345–800 °С. Последняя стадия отвечает потере трех атомов брома, а промежуточный продукт со стехиометрией остатка  $\text{PtRhBr}_3$ , закаленный при температуре ~500 °С, согласно РФА, содержит фазу ГЦК–Pt ( $a = 3,923(1) \text{ \AA}$ ) и фазу, которую можно отнести к  $\text{RhBr}_3$ , присутствие которой было подтверждено КР-спектроскопически. Разложение  $\text{RhBr}_3$  в инертной атмосфере проходит без образования промежуточных продуктов. Дальнейшее разложение  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$  заканчивается образованием двух металлических фаз:



Аналогичные результаты были получены при изучении термического разложения других солей состава  $[\text{M}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}^{\text{II}}\text{Br}_6]$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Ir}$ ;  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Re}, \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Os}$ ). На основании полученных данных можно заключить, что термолиз характеризуется обменом лигандами между координационными частицами с одновременным уменьшением степени окисления металла в анионе и формированием трибромидов родия, иридия и возможно рутения. При дальнейшем нагревании трибромиды разлагаются, а образовавшиеся Rh, Ir или Ru переходят в твердый раствор с металлом, находившимся в анионной части. Термолиз трибромидов Rh, Ru и Ir при нагревании в токе гелия проходит без формирования промежуточных галогенидов.

Термическое разложение  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$  (в восстановительной атмосфере) и  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$  (в вакууме) было изучено *in situ* с помощью рентгенофазового анализа. Было показано, что единственными кристаллическими промежуточными продуктами термолиза являются  $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$  или  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  и ГЦК-фазы, которые при нагреве переходят в однофазные твердые растворы ГЦК– $\text{Ir}_{0,50}\text{Os}_{0,50}$  и ГЦК– $\text{Ru}_{0,50}\text{Pt}_{0,50}$ . Таким образом, термическое разложение солей с  $[\text{MCl}_6]^{2-}$  в анионе не сопровождается обменом лигандами, а металлы восстанавливаются отдельно, переходя в однофазные твердые растворы при повышении температуры.

**Кристаллографическое и термодинамическое описание конечных продуктов термолиза двойных комплексных солей.** В рамках работы были изучены металлические продукты термолиза, относящиеся к двойным системам: Os—Re, Os—Ru, Re—Ru, Ir—Os, Ir—Re, Ir—Ru, Rh—Os, Rh—Re, Rh—Ru, Pt—Ru, Pt—Os, Rh—Ir, Ir—Pt, Rh—Pt, также были изучены продукты термолиза, относящиеся к многокомпонентным системам Ir—Os—Ru, Ir—Os—Ru—Rh—Re и Ir—Os—Ru—Rh—Re—Pt. Продукты термолиза представляют собой нанопористые дисперсные металлические порошки, содержащие одну или две фазы. Наиболее подробно были изучены металлические порошки, относящиеся к двойным ГЦК—ГПУ системам, перитектические

фазовые диаграммы которых имеют три области: в двух образуются ограниченные твердые растворы со структурой металла, находящегося в избытке, а между ними располагается область расслоения. Анализ существующих литературных данных показывает, что некоторые фазовые диаграммы содержат неточности, которые должны быть скорректированы. Это относится к линиям ликвидуса и к ширине областей расслоения в солидусной части.

Изучению бинарных систем Ir—Re, Ir—Os и Re—Rh было уделено наибольшее внимание, так как анализ экспериментальных данных позволяет выявить ряд закономерностей, недоступных ранее, а также наметить пути дальнейшего изучения аналогичных систем с одновременным участием ГПУ и ГЦК металлов. Твердые растворы в этих системах были получены во всем интервале концентраций путем термолиза как индивидуальных соединений, так и их твердых растворов. На рисунке 7 суммированы как оригинальные, так и известные из литературы данные для систем Ir—Re и Re—Rh.

До начала данного исследования для системы Re—Rh в литературе был описан только один ГЦК твердый раствор (10 ат.% Rh). В настоящей работе все металлические продукты в системе Re—Rh были получены при термическом разложении индивидуальных соединений-предшественников дискретного состава. Значения атомных объемов для чистых родия, рения, ГЦК—Re<sub>0,10</sub>Rh<sub>0,90</sub> и всех известных ГПУ твердых растворов хорошо ложатся на одну кривую. Зависимость атомного объема от доли Rh в твердом растворе ( $x_{Rh}$ ) имеет небольшое отрицательное отклонение от линейности и описывается полиномом:

$$V/Z = 14,75 - 15,4 \cdot 10^{-3} \cdot x_{Rh} + 5,45 \cdot 10^{-5} \cdot x_{Rh}^2.$$

Твердые растворы в системах Ir—Re и Ir—Os удалось получить не только исходя из соединений-предшественников дискретного состава, но также исходя из изоморфно замещенных солей типа  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_x\text{M}_{1-x}\text{Cl}_6]$  или  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}_x\text{M}_{1-x}\text{Cl}_6]$  ( $M = \text{Re}$  или  $\text{Os}$ ), что расширяет синтетические возможности.

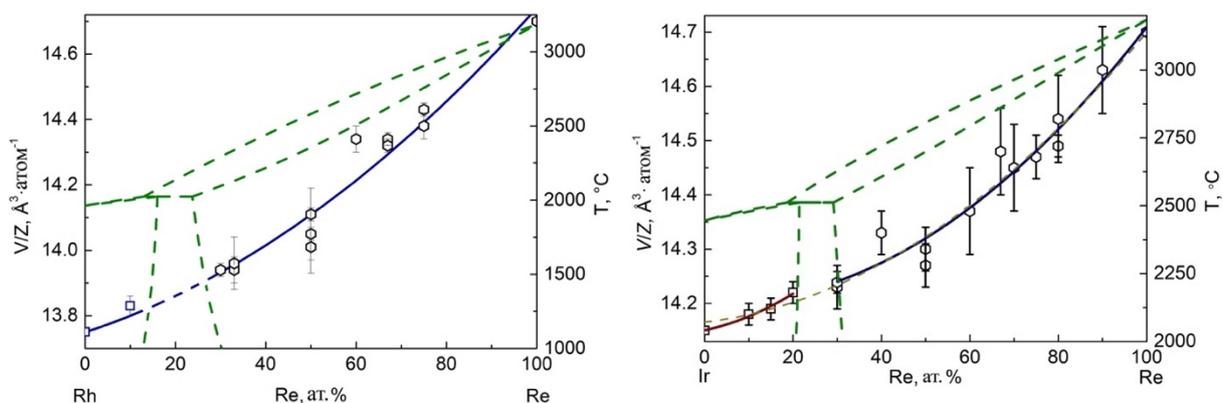


Рисунок 7 Фазовые диаграммы (модель регулярных растворов) и зависимости атомного объема от состава для систем Rh—Re (слева) и Ir—Re (справа). Здесь и далее линии показывают зависимости согласно полиномиальным функциям, а вертикальные отметки — абсолютные ошибки определения объемов

Для системы Ir—Re как в области ГЦК, так и в области ГПУ твердых растворов получено достаточное количество данных. ГЦК и ГПУ твердые растворы описываются двумя разными полиномами:

$$V/Z_{\text{ГПУ}} = 14,20 - 0,16 \cdot x_{\text{Re}} + 0,53 \cdot x_{\text{Re}}^2;$$

$$V/Z_{\text{ГЦК}} = 14,15 + 0,17 \cdot x_{\text{Re}} + 0,82 \cdot x_{\text{Re}}^2;$$

в обоих полиномах  $x_{\text{Re}}$  соответствует атомной доле рения в твердом растворе.

Система Ir—Re – единственная из рассмотренных в работе – требует отдельного описания ГПУ и ГЦК твердых растворов. Путем дифференцирования уравнений зависимости атомных объемов от состава для кубических и гексагональных твердых растворов удастся оценить структурные коэффициенты сжимаемости иридия и рения.

При анализе данных по фазовому составу металлических продуктов Ir—Re и Rh—Re, полученных при термоллизе двойных комплексных солей различного состава, оказалось, что многие из них не соответствуют известным в литературе равновесным фазовым диаграммам. Одним из методов построения моделей фазовых диаграмм при наличии ограниченного набора экспериментальных данных, которые могут быть частично недостоверными, является термодинамическое моделирование диаграмм с использованием подхода *CALPHAD* путем решения прямой задачи, т.е. построение диаграмм по известным параметрам смешения. При противоречивости экспериментальных данных и отсутствии надежно измеренных энтропий и энтальпий смешения для твердых и жидких растворов металлов, приходится решать обратную задачу, а именно подбирать согласованные параметры смешения, которые позволяют получить модель диаграммы состояния, корректно описывающую экспериментальные факты.

Для системы Rh—Re расчет фазовой диаграммы в приближении идеальных твердых растворов с использованием *SGTE* термодинамической базы данных для чистых элементов дает диаграмму, которая в целом хорошо соответствует известным однофазным твердым растворам. Линия ликвидуса при этом выгнута в сторону линии солидуса, что термодинамически невозможно. Этого удастся избежать, приняв в расчет регулярные параметры смешения:

$${}^0L_{\text{Re,Rh}}^{\text{ж}} = -{}^0L_{\text{Re,Rh}}^{\text{ГПУ}} = {}^0L_{\text{Re,Rh}}^{\text{ГЦК}} = 3000.$$

Расчитанная таким образом диаграмма (рисунок 8) согласуется с экспериментальными данными и может служить удовлетворительной моделью для дальнейшего уточнения.

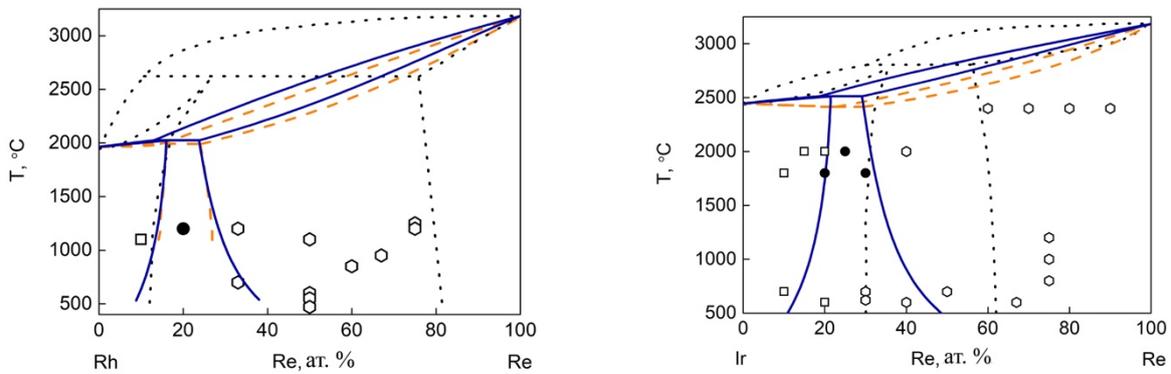


Рисунок 8 Фазовые диаграммы систем Re—Rh (слева) и Ir—Re (справа): экспериментально определенные Савицким и сотрудниками (точки), рассчитанные в приближении идеальных растворов (пунктир), рассчитанные в приближении регулярных растворов ( ${}^0L_{\text{Re,Rh}}^{\text{жс}} = 3000$  и  ${}^0L_{\text{Ir,Re}}^{\text{жс}} = 8000$ , сплошная линия). Черными кружками показаны двухфазные образцы

Аналогично была рассмотрена система Ir—Re. При моделировании двухкомпонентной фазовой диаграммы принимались во внимание известные значения энтропий и энтальпий смешения для ГЦК и ГПУ твердых растворов, позволяющих оценить близкие параметры смешения, которые близки к идеальным и зависят от температуры:

$${}^0L_{\text{Ir,Re}}^{\text{ГПУ}} = -652.2 + 0.83T \text{ и } {}^0L_{\text{Ir,Re}}^{\text{ГЦК}} = -1070.3 + 1.03T.$$

Построенная таким образом фазовая диаграмма оказывается эвтектической с более низкой, чем для случая идеальных растворов температурой инвариантного равновесия, равной 2414 °С. Все известные двойные равновесные фазовые диаграммы в ГЦК—ГПУ системах являются перитектическими, поэтому можно с уверенностью предположить, что и диаграмма системы Ir—Re также, скорее всего, относится к перитектическому, а не к эвтектическому типу. Оптимизация параметра  ${}^0L_{\text{Ir,Re}}^{\text{жс}}$  дает возможность скорректировать не только ход ликвидуса, но и получить реалистичную диаграмму перитектического типа (рисунок 8).

Таким образом, проведенный расчет дает реалистичные модели для построения фазовых диаграмм двойных систем Ir—Re и Re—Rh. Обе системы можно рассматривать близкими к идеальным, а известные однофазные твердые растворы, полученные в последнее время путем термолиза соединений-предшественников, согласуются с этими модельными диаграммами состояния. Тем не менее, необходимо достоверное измерение температур инвариантных равновесий для построения более точных диаграмм состояния, а также конструирования термодинамических баз данных.

Отдельно стоит остановиться на двухкомпонентной системе Ir—Os, которая была изучена достаточно подробно. Система описывается диаграммой перитектического типа, которая была изучена несколькими независимыми

группами и может быть признана корректной как минимум в области солидуса. Тем не менее, для этой системы не было проведено кристаллохимического анализа твердых растворов Ir—Os, и, несмотря на важность этой системы для материаловедения и геологии минералов группы осмистого иридия, до сих пор для нее не известны термодинамические параметры смешения.

Таблица 1 Кристаллографические данные для твердых растворов Ir—Os

Состав	$a, \text{Å};$ $c, \text{Å}$	$V/Z, \text{Å}^3 \cdot \text{атом}^{-1}$	Условия приготовления
ГЦК—Ir	3,83998(1)	14,1556(5)	Эталон
ГЦК—Ir <sub>0,80</sub> Os <sub>0,20</sub>	3,8358(7)	14,11(4)	Отжиг в вакууме (2000 °С, 1 ч) <sup>a</sup>
ГЦК—Ir <sub>0,80</sub> Os <sub>0,20</sub>	3,836(2)	14,112(2)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Ir <sub>0,80</sub> Os <sub>0,20</sub> Cl <sub>6</sub> ] (H <sub>2</sub> , 600 °С, 1 ч)
ГЦК—Ir <sub>0,75</sub> Os <sub>0,25</sub>	3,836(2)	14,11(4)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Ir <sub>0,75</sub> Os <sub>0,25</sub> Cl <sub>6</sub> ] (H <sub>2</sub> , 800 °С, 48 ч)
ГПУ—Ir <sub>0,55</sub> Os <sub>0,45</sub> (А)	2,728(2) 4,373(3)	14,092(2)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Ir <sub>0,55</sub> Os <sub>0,45</sub> Cl <sub>6</sub> ] (H <sub>2</sub> , 600 °С, 1 ч)
ГПУ—Ir <sub>0,50</sub> Os <sub>0,50</sub> (Б)	2,729(2) 4,361(3)	14,06(4)	[Ir(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl][OsBr <sub>6</sub> ] (H <sub>2</sub> , 650 °С, 1 ч)
ГПУ—Ir <sub>0,50</sub> Os <sub>0,50</sub>	2,729(2) 4,363(3)	14,07(2)	[Ir(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl][OsCl <sub>6</sub> ] (H <sub>2</sub> , 550 °С, 3 ч)
ГПУ—Ir <sub>0,50</sub> Os <sub>0,50</sub>	2,729(2) 4,363(3)	14,07(4)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Ir <sub>0,50</sub> Os <sub>0,50</sub> Cl <sub>6</sub> ] (H <sub>2</sub> , 450 °С, 1 ч)
ГПУ—Ir <sub>0,50</sub> Os <sub>0,50</sub>	2,730(2) 4,356(3)	14,058(2)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Ir <sub>0,50</sub> Os <sub>0,50</sub> Cl <sub>6</sub> ] (H <sub>2</sub> , 600 °С, 1 ч)
ГПУ—Ir <sub>0,40</sub> Os <sub>0,60</sub>	2,733(2) 4,350(3)	14,069(2)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Ir <sub>0,40</sub> Os <sub>0,60</sub> Cl <sub>6</sub> ] (H <sub>2</sub> , 600 °С, 1 ч)
ГПУ—Ir <sub>0,35</sub> Os <sub>0,65</sub>	2,7361(7) 4,3417(12)	14,07(4)	Отжиг в вакууме (2400 °С, 1 ч) <sup>a</sup>
ГПУ—Ir <sub>0,30</sub> Os <sub>0,70</sub>	2,7347(7) 4,3380(3)	14,05(4)	Отжиг в вакууме (2500 °С, 1 ч) <sup>a</sup>
ГПУ—Ir <sub>0,25</sub> Os <sub>0,75</sub>	2,733(7) 4,331(12)	14,01(8)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Ir <sub>0,25</sub> Os <sub>0,75</sub> Cl <sub>6</sub> ] (H <sub>2</sub> , 450 °С, 1 ч)
ГПУ—Ir <sub>0,25</sub> Os <sub>0,75</sub>	2,733(2) 4,331(3)	14,01(4)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Ir <sub>0,25</sub> Os <sub>0,75</sub> Cl <sub>6</sub> ] (H <sub>2</sub> , 800 °С, 48 ч)
ГПУ—Ir <sub>0,20</sub> Os <sub>0,80</sub>	2,731(2) 7,329(3)	13,981(2)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Ir <sub>0,20</sub> Os <sub>0,80</sub> Cl <sub>6</sub> ] (H <sub>2</sub> , 600 °С, 1 ч)
ГПУ—Ir <sub>0,20</sub> Os <sub>0,80</sub>	2,7332(7) 4,3272(12)	14,00(8)	Отжиг в вакууме (2500 °С, 1 ч) <sup>a</sup>
ГПУ—Ir <sub>0,10</sub> Os <sub>0,90</sub>	2,7332(7) 4,4324(12)	13,98(8)	Отжиг в вакууме (2500 °С, 1 ч) <sup>a</sup>
ГПУ—Os	2,7341(2) 4,3197(5)	13,982(1)	Эталон

a) Rudman P.S. // J. Less-Common Metals.— 1967.— V. 12.— P. 79

Для получения твердых растворов Ir—Os во всем интервале составов в качестве соединений-предшественников использовались как двойные комплексные соли, так и смешанные соли состава  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}_x\text{Os}_{1-x}\text{Cl}_6]$ . Термическое разложение  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}_x\text{Os}_{1-x}\text{Cl}_6]$  в атмосфере водорода при температурах ниже 800 °С также приводит к образованию металлических порошков. В таблице 1 и на рисунке 9 обобщены характеристики твердых растворов Ir—Os, полученных путем высокотемпературного отжига смесей порошков металлов (литературные данные) и термолизом соединений-предшественников (оригинальные данные). Зависимость атомных объемов от атомной доли осмия ( $x_{\text{Os}}$ ) имеет положительное отклонение от линейности и может быть выражена полиномом второй степени или приближена линейно:

$$(V/Z) = 14,151(8) - 0,14(3) \cdot x_{\text{Os}} - 3(3) \cdot 10^{-2} \cdot x_{\text{Os}}^2 \text{ и } (V/Z) = 14,157(6) - 0,18(1) \cdot x_{\text{Os}}.$$

Металлические твердые растворы, полученные при 450–600 °С путем термолиза соединений-предшественников, подвергались дополнительному отжигу при высоких температурах. ГЦК—Ir<sub>0,80</sub>Os<sub>0,20</sub> и ГПУ—Ir<sub>0,40</sub>Os<sub>0,60</sub> не изменяют фазовый состав при отжиге, что говорит об их стабильности. Параметры их элементарных ячеек не изменились. Образцы, по составу попавшие внутрь области расслоения, изначально оказались однофазными, а после отжига расслоились на две фазы, что говорит об их метастабильной природе. Для всех двухфазных образцов были оценены параметры кристаллических ячеек и относительное соотношение фаз согласно зависимости атомных объемов твердых растворов от состава (рисунок 9). При термолизе соединений-предшественников удалось получить метастабильные ГПУ твердые растворы в области расслоения (рисунок 9), хотя в области устойчивости ГЦК фаз (30–40 ат.% Os) образуются две фазы. Это может быть связано с механизмом термического разложения или размерными эффектами.

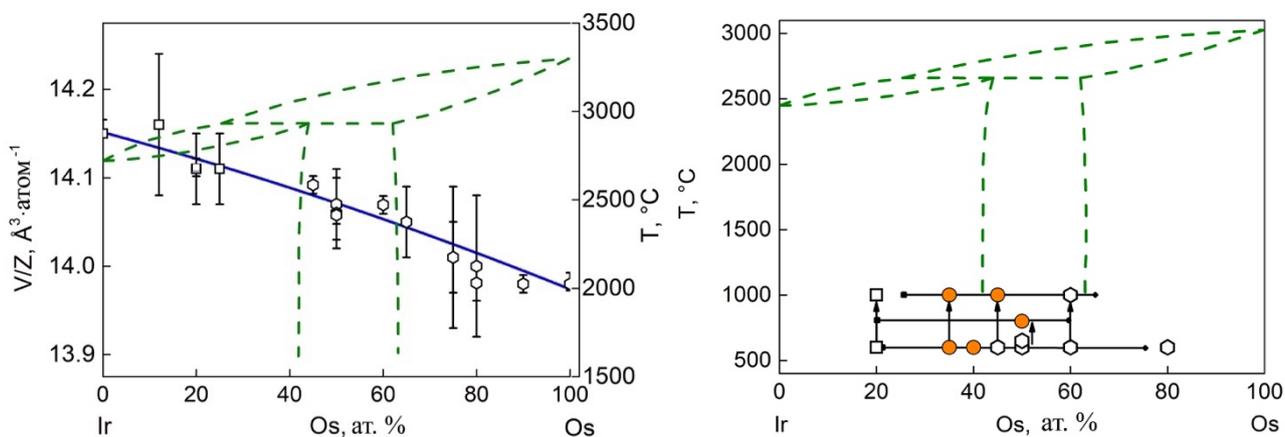


Рисунок 9 Фазовая диаграмма и зависимость атомного объема от состава для системы Ir—Os (слева) и схема расслоения неравновесных твердых растворов при их длительном отжиге (справа,  $P = 1$  бар)

Зависимость атомных объемов от состава для образцов, полученных различными способами (высокотемпературный отжиг смесей порошков и термоллиз соединений-предшественников), для всех двойных систем может быть описана одной кривой, что косвенно говорит о соответствии этих значений одной выборке. Путем термического разложения солей в мягких условиях удалось получать не только термодинамически стабильные металлические системы. В случае системы Ir—Os однофазные ГПУ твердые растворы, попадающие в область расслоения фазовой диаграммы, являются метастабильными и недоступны для получения другими способами.

Длительный отжиг однофазных метастабильных ГПУ—Ir<sub>0,55</sub>Os<sub>0,45</sub> и ГПУ—Ir<sub>0,50</sub>Os<sub>0,50</sub> твердых растворов (образцы А и Б) приводит к их распаду на две фазы. Приблизительная оценка составов, сделанная на основании зависимости атомного объема от состава (рисунок 9, таблицы 1 и 2), говорит о том, что все образцы распадаются на твердые растворы, лежащие вплотную к границам расслоения, экспериментально определенным для двойной системы Ir—Os. Двухфазные металлические системы номинального состава Ir<sub>0,65</sub>Os<sub>0,35</sub> (два образца В), хоть и находятся в области устойчивости ГЦК твердых растворов, в результате длительного высокотемпературного отжига не меняют своего фазового состава. Отжиг образцов при температуре 800–1000 °С в течение 40–80 часов приводит к их распаду на смесь ГЦК и ГПУ фаз, что говорит о лабильности фазовых равновесий в рассматриваемых системах, возможно, на такие равновесия влияют размеры частиц (50–100 нм), образующиеся в результате разложения соединений-предшественников.

Продукты термического разложения солей [Ir<sub>x</sub>Ru<sub>1-x</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl][Ir<sub>y</sub>Os<sub>1-y</sub>Cl<sub>6</sub>] относятся к тройной системе Ir—Os—Ru. Из 5 составов только крайние точки являются однофазными ГПУ—Ir<sub>0,20</sub>Ru<sub>0,40</sub>Os<sub>0,40</sub> и ГЦК—Ir<sub>0,80</sub>Ru<sub>0,10</sub>Os<sub>0,10</sub> твердыми растворами с параметрами элементарных ячеек  $a = 2,721(2)$ ,  $c = 4,316(3)$  Å,  $V/Z = 13,832(4)$  Å<sup>3</sup>·атом<sup>-1</sup> и  $a = 3,832(2)$  Å,  $V/Z = 14,067(4)$  Å<sup>3</sup>·атом<sup>-1</sup>, соответственно, а составы, попадающие между ними, оказались двухфазными смесями ГЦК и ГПУ фаз (рисунок 1). Фазовый состав полученных трехкомпонентных сплавов соответствует модели фазовой диаграммы системы Ir—Os—Ru, построенной с использованием модели регулярных растворов (рисунок 1). Такой подход может быть перенесен и на многокомпонентные системы. Так, при термоллизе двойной комплексной соли удалось получить однофазные ГПУ—Ru<sub>0,20</sub>Rh<sub>0,18</sub>Ir<sub>0,24</sub>Re<sub>0,16</sub>Os<sub>0,21</sub> ( $a = 2,728(1)$ ,  $c = 4,338(2)$  Å,  $V/Z = 13,979(2)$  Å<sup>3</sup>·атом<sup>-1</sup>) и ГЦК—Ir<sub>0,26</sub>Os<sub>0,05</sub>Pt<sub>0,31</sub>Rh<sub>0,23</sub>Ru<sub>0,15</sub> ( $a = 3,838(1)$  Å,  $V/Z = 14,134(2)$  Å<sup>3</sup>·атом<sup>-1</sup>). Эти твердые растворы, полученные из соединений-предшественников, являются примером однофазных устойчивых как минимум до 1500 К высокоэнтропийных сплавов и единственными примерами высокоэнтропийных сплавов, полученных на основе платиновых металлов.

Таблица 2 Кристаллографические характеристики для твердых растворов Ir—Re и Ir—Os, полученных в условиях высоких температур и давлений

Номинальный состав до отжига	Соотношение и состав фаз после отжига	$a, \text{Å}$ $c, \text{Å}$	$V/Z,$ $\text{Å}^3 \cdot \text{атом}^{-1}$	Условия эксперимента
Система Ir—Re				
0,80Ir+0,20Re	ГЦК—Ir <sub>0,80</sub> Re <sub>0,20</sub>	3,845(2)	14,21(2)	4 ГПа, 2000 °С, 5 мин
0,75Ir+0,25Re	68 ат.% ГЦК—Ir <sub>0,87</sub> Re <sub>0,13</sub>	3,842(2)	14,18(2)	4 ГПа, 2000 °С, 15 мин
	32 ат.% ГПУ—Ir <sub>0,68</sub> Re <sub>0,32</sub>	2,741(1) 4,377(2)	14,24(4)	
ГПУ—Ir <sub>0,70</sub> Re <sub>0,30</sub>	ГПУ—Ir <sub>0,70</sub> Re <sub>0,30</sub>	2,736(2) 4,390(3)	14,23(1)	1 атм., 800 °С, 1 ч
ГПУ—Ir <sub>0,70</sub> Re <sub>0,30</sub>	ГЦК—Ir <sub>0,70</sub> Re <sub>0,30</sub>	3,846(2)	14,22(1)	1 ГПа, 1900 °С, 5 мин
ГПУ—Ir <sub>0,70</sub> Re <sub>0,30</sub>	80 ат.% ГЦК—Ir <sub>0,75</sub> Re <sub>0,25</sub>	3,848(2)	14,245(5)	9 ГПа, 1900 °С, 10 мин
	20 ат.% ГПУ—Ir <sub>0,65</sub> Re <sub>0,35</sub>	2,742(2) 4,374(3)	14,241(5)	
ГПУ—Ir <sub>0,70</sub> Re <sub>0,30</sub>	47 ат.% ГЦК—Ir <sub>0,73</sub> Re <sub>0,27</sub>	3,849(3)	14,255(5)	26,5 ГПа, 2000 °С, 10 мин
	53 ат.% ГПУ—Ir <sub>0,64</sub> Re <sub>0,36</sub>	2,739(2) 4,375(3)	14,212(5)	
ГПУ—Ir <sub>0,70</sub> Re <sub>0,30</sub>	ГЦК—Ir <sub>0,74</sub> Re <sub>0,26</sub>	3,848(1)	14,250(2)	48,3 ГПа, 2000-2500 °С, 1 мин
	ГПУ—Ir <sub>0,65</sub> Re <sub>0,35</sub>	2,742(2) 4,376(3)	14,244(1)	
0,60Ir+0,40Re	ГЦК—Ir <sub>0,60</sub> Re <sub>0,40</sub>	2,725(1) 4,371(2)	14,33(4)	4 ГПа, 2000 °С, 5 мин
Система Ir—Os				
Двухфазный Ir <sub>0,65</sub> Os <sub>0,35</sub> (В)	65 ат.% ГЦК—Ir <sub>0,72</sub> Os <sub>0,18</sub>	3,828(2)	14,125(2)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Ir <sub>0,65</sub> Os <sub>0,35</sub> Cl <sub>6</sub> ] (H <sub>2</sub> , 600 °С, 1 ч)
	35 ат.% ГПУ—Ir <sub>0,26</sub> Os <sub>0,74</sub>	2,729(2) 4,380(3)	14,024(2)	
Двухфазный Ir <sub>0,65</sub> Os <sub>0,35</sub> (В)	90 ат.% ГЦК—Ir <sub>0,75</sub> Os <sub>0,25</sub>	3,836(2)	14,112(2)	Вакуум, 1000 °С, 40 ч
	10 ат.% ГПУ—Ir <sub>0,36</sub> Os <sub>0,64</sub>	2,724(2) 4,370(3)	14,041(2)	
ГПУ—Ir <sub>0,55</sub> Os <sub>0,45</sub> (А)	68 ат.% ГЦК—Ir <sub>0,75</sub> Os <sub>0,25</sub>	3,836(2)	14,112(2)	Вакуум, 1000 °С, 40 ч
	32 ат.% ГПУ—Ir <sub>0,35</sub> Os <sub>0,65</sub>	2,725(2) 4,366(3)	14,040(2)	
ГПУ—Ir <sub>0,50</sub> Os <sub>0,50</sub> (Б)	53 ат.% ГЦК—Ir <sub>0,81</sub> Os <sub>0,19</sub>	3,837(2)	14,123(2)	Вакуум, 800 °С, 72 ч
	47 ат.% ГПУ—Ir <sub>0,41</sub> Os <sub>0,59</sub>	2,729(2) 4,357(3)	14,051(2)	
ГПУ—Ir <sub>0,55</sub> Os <sub>0,45</sub> (А)	79 ат.% ГЦК 21 ат.% ГПУ	—	—	11,2 ГПа, 2700 °С, 5 мин
ГПУ—Ir <sub>0,50</sub> Os <sub>0,50</sub> (Б)	19 ат.% ГЦК 81 ат.% ГПУ	—	—	26,5 ГПа, 2000 °С 5 мин
ГПУ—Ir <sub>0,55</sub> Os <sub>0,45</sub> (А)	10 ат.% ГЦК 90 ат.% ГПУ	—	—	80 ГПа, 2000 °С 5 мин

а) Образцы А и Б, отмеченные в таблице 1, отжигались в вакууме

**Поведение бинарных и многокомпонентных металлических твердых растворов в условиях высоких температур и давлений.** Металлические твердые растворы в условиях высоких температур и давлений изучали *in situ* в алмазных наковальнях с внешним лазерным нагревом (ID09A и ID15B ESRF/Франция, 13id-D APL/США, Р.02.2 PETRA III/ФРГ) и *MAVO* многопуассонном прессе (ID06A–LVP ESRF/Франция). *Ex situ* эксперименты были проведены в камере высокого давления типа «Тороид» с быстрой закалкой образца до комнатной температуры и нормального давления (ИХХТ УрО РАН). Эксперименты, выполненные в алмазных наковальнях, в первую очередь преследовали цель получить кривые сжимаемости, как при комнатной температуре, так и при нагревании. Эксперименты, выполненные в камере высокого давления, позволили получить компактные образцы для микроскопических исследований. Для изучения поведения материалов, обладающих экстремально высокими температурами плавления и низкими сжимаемостями, были выбраны системы Ir—Os и Ir—Re. Обе выбранные системы имеют область расслоения между ГПУ и ГЦК твердыми растворами, поэтому дают возможность изучить положение границ расслоения на фазовых диаграммах в зависимости от давления и таким образом приблизиться к построению фазовых диаграмм при высоких давлениях. Обе системы с одной стороны являются модельными для изучения минералов группы осмистого иридия, а с другой стороны относятся к двум кардинально отличным ситуациям: паре Ir—Re металлы имеют практически одинаковые модули объемной упругости, но заметно отличающиеся атомные объемы, а в паре Ir—Os, наоборот, при различных сжимаемостях их атомные объемы близки.

Для ГПУ–Ir<sub>0,70</sub>Re<sub>0,30</sub>, ГЦК–Ir<sub>0,80</sub>Os<sub>0,20</sub> и трех ГПУ твердых растворов Ir—Os была изучена изотермическая сжимаемость при комнатной температуре до давлений 50 ГПа. На рисунке 10 показаны зависимости удельных атомных объемов твердых растворов Ir—Os от давления. Модули объемной упругости были получены из уравнения состояния Бёрча-Мурнагана (*BM–EoS*):

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\},$$

где  $V$  – атомный объем при давлении  $P$ ,  $V_0$  – атомный объем при нормальном давлении,  $B_0$  – модуль объемной упругости; производная модуля объемной упругости ( $B'_0$ ) в некоторых случаях была принята равной 4, что характерно для плохосжимаемых фаз (таблица 3 и рисунок 10).

С увеличением давления твердые растворы платиновых металлов не претерпевают фазовых превращений, а их модули объемной упругости возрастают с увеличением атомной доли иридия ( $x_{Ir}$ ) согласно уравнению:

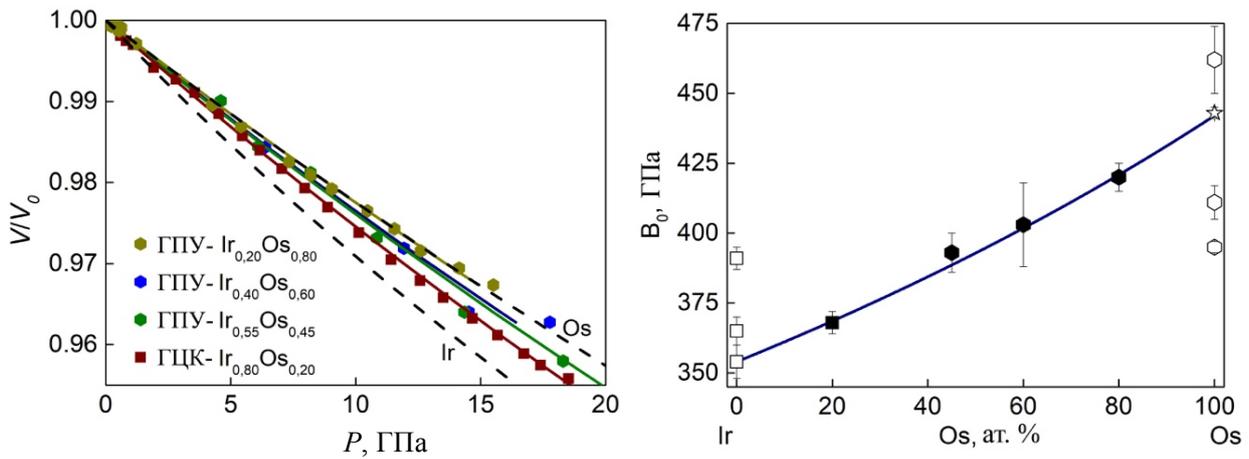


Рисунок 10 Зависимости удельных атомных объемов от давления (слева; точками показаны экспериментальные данные) и модулей объемной упругости от состава (справа) для твердых растворов Ir—Os

$$B_0(x_{Ir}) = B_{Os} \left[ \frac{1+x_{Ir}(\frac{V_{Ir}}{V_{Os}}-1)}{1+x_{Ir}(\frac{B_{Os}V_{Ir}}{B_{Ir}V_{Os}}-1)} \right],$$

где  $B_{Ir}$  и  $B_{Os}$  (ГПа) – модули объемной упругости для чистых металлов,  $V_{Ir}$  и  $V_{Os}$  ( $\text{\AA}^3 \cdot \text{атом}^{-1}$ ) – их атомные объемы.

В рамках работы также были получены зависимости параметров элементарных ячеек от температуры, что позволило изучить термическое расширение твердых растворов в системах Ir—Os, Ir—Re, Ir—Rh, а также ГЦК и ГПУ тройных и многокомпонентных твердых растворов. Термическое расширение описывали следующим интегральным уравнением:

$$\frac{v(T)}{z} = \frac{v(T_0)}{z} \exp \left[ \int_{T_0}^T \alpha(T) dT \right],$$

где коэффициент термического расширения записывали в форме  $\alpha(T) = \alpha_0 + \alpha_1 T$ , а  $v(T_0)/z$  – атомный объем при  $T = 293$  К (таблица 3). Для ГПУ–Ir<sub>0,55</sub>Os<sub>0,45</sub> при давлении 1 атм.  $\alpha(273) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (рисунок 11), а при 80 ГПа  $\alpha(273) = 0,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

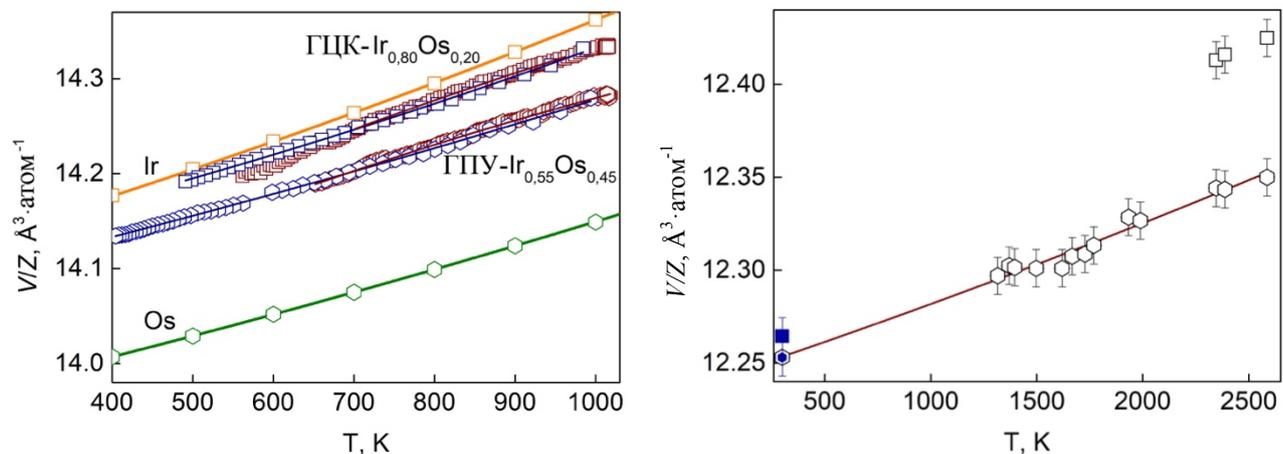


Рисунок 11 Зависимость атомного объема ГПУ–Ir<sub>0,55</sub>Os<sub>0,45</sub> и ГЦК–Ir<sub>0,80</sub>Os<sub>0,20</sub> от температуры при давлении 1 атм. (слева) и ГПУ–Ir<sub>0,55</sub>Os<sub>0,45</sub> при 80 ГПа (справа). Точки при 300 К – закаленный образец

Таблица 3 Коэффициенты термического расширения и параметры  $BM-EoS$  металлических твердых растворов в сравнении с чистыми металлами

Твердый раствор	$V_0/Z, \text{\AA}^3 \cdot \text{атом}^{-1}$	$\alpha_0 \cdot 10^5, \text{K}^{-1}$	$\alpha_1 \cdot 10^9, \text{K}^{-2}$	$B_0, \text{ГПа}/B_0'$
ГЦК-Ir <sub>0,80</sub> Os <sub>0,20</sub>	14,112(2)	1,3(1)	9(1)	368(4) / 4
ГПУ-Ir <sub>0,55</sub> Os <sub>0,45</sub>	14,092(2)	1,36(6)	4,8(9)	395(5) / 4
ГПУ-Ir <sub>0,40</sub> Os <sub>0,60</sub>	14,06(2)	—	—	403(32) / 4
ГПУ-Ir <sub>0,20</sub> Os <sub>0,80</sub>	14,00(1)	—	—	420(5) / 4
ГПУ-Ir <sub>0,23</sub> Re <sub>0,77</sub>	14,502(1)	1,12(4)	5,7(3)	—
ГПУ-Ir <sub>0,71</sub> Re <sub>0,29</sub>	14,184(2)	1,32(6)	5,2(4)	—
ГПУ-Ir <sub>0,70</sub> Re <sub>0,30</sub>	14,184(1)	—	—	340(3) / 7,6(2)
ГЦК-Ir <sub>0,50</sub> Rh <sub>0,50</sub>	13,93(1)	0,33(5)	7,5(2)	—
ГЦК-Pt <sub>0,50</sub> Pd <sub>0,50</sub>	14,967(1)	6(3)	5,3(4)	—
ГПУ-Ir <sub>0,24</sub> Ru <sub>0,36</sub> Os <sub>0,40</sub>	13,851(1)	1,1(2)	2,7(5)	—
ГЦК-Ir <sub>0,84</sub> Ru <sub>0,06</sub> Os <sub>0,10</sub>	14,089(2)	0,55(1)	5(2)	—
ГПУ-Ru <sub>0,20</sub> Rh <sub>0,18</sub> Ir <sub>0,24</sub> Re <sub>0,16</sub> Os <sub>0,21</sub>	13,979(2)	1,98(5)	1,5(2)	317(2) / 4,9(1)
ГЦК-Ir <sub>0,26</sub> Os <sub>0,05</sub> Pt <sub>0,31</sub> Rh <sub>0,23</sub> Ru <sub>0,15</sub>	14,105(2)	0,48(3)	10,7(6)	—
ГЦК-Rh	13,750(2)	2,07(2)	13,6(1)	269 / 4,5
ГЦК-Ir	14,155(2)	1,50(2)	9,6(3)	354(6) / 4
ГЦК-Pt	15,094(2)	2,24(2)	10,3(2)	274(2) / 5,23(3)
ГЦК-Pd	14,718(2)	10,8(1)	4,8(1)	183 / 5,28
ГПУ-Ru	13,575(2)	1,57(2)	12,8(1)	348(18) / 3,3(8)
ГПУ-Re	14,730(5)	1,58(1)	-0,08(1)	353(3) / 5,80(7)
ГПУ-Os	13,971(4)	1,36(1)	4,7(2)	399(6) / 4,04(4)

В таблице 3 приведены данные по термическому расширению и изотермической сжимаемости многокомпонентных твердых растворов. В общем случае, твердые растворы имеют меньшие коэффициенты термического расширения по сравнению с чистыми металлами. Нагревание ГПУ-Ru<sub>0,20</sub>Rh<sub>0,18</sub>Ir<sub>0,24</sub>Re<sub>0,16</sub>Os<sub>0,21</sub> и ГЦК-Ir<sub>0,26</sub>Os<sub>0,05</sub>Pt<sub>0,31</sub>Rh<sub>0,23</sub>Ru<sub>0,15</sub> до 1500 К, а также их сжатие при комнатной температуре до 45 ГПа не приводит к изменению их фазового состава, что говорит об их исключительной стабильности.

Одновременно они обладают высокой гомогенностью как на макроскопическом, так и на микроскопическом уровнях.

В ГПУ твердых растворах Ir—Re и ГПУ— $\text{Ru}_{0,20}\text{Rh}_{0,18}\text{Ir}_{0,24}\text{Re}_{0,16}\text{Os}_{0,21}$  соотношение  $c/a$  увеличивается и с температурой, и с давлением, что характерно для большинства ГПУ металлов. Тем не менее, согласно уравнению состояния чистого рения, соотношение  $c/a$  уменьшается с температурой и практически не зависит от давления.

Изучение стабильности твердых растворов Ir—Re и Ir—Os в экстремальных условиях было проведено для установления границ устойчивости ГЦК и ГПУ фаз при высоких давлениях. Эксперименты проводили *in situ* и *ex situ*. Поведение в условиях высоких температур и давлений нескольких твердых растворов было предпринято. ГПУ— $\text{Ir}_{0,70}\text{Re}_{0,30}$  получали путем разложения соли  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}_{0,70}\text{Re}_{0,30}\text{Cl}_6]$  ( $\text{H}_2$ , 800 °С, 1 ч). Образец, согласно уточненной равновесной фазовой диаграмме, соответствует границе устойчивости ГЦК фаз. При обработке ГПУ— $\text{Ir}_{0,70}\text{Re}_{0,30}$  ( $P = 1$  ГПа,  $T = 2000$  °С, 5 мин) был выделен однофазный ГЦК твердый раствор с  $a = 3,846(2)$  Å,  $V/Z = 14,22(1)$  Å<sup>3</sup>·атом<sup>-1</sup>. Таким образом, для ГПУ— $\text{Ir}_{0,70}\text{Re}_{0,30}$  твердого раствора удалось провести превращение ГПУ→ГЦК с сохранением атомного объема и состава образца.

Термобарическая обработка ГПУ— $\text{Ir}_{0,70}\text{Re}_{0,30}$  при давлениях 9 и 26,5 ГПа и температуре 2000 °С приводит к образованию смеси ГЦК и ГПУ фаз (таблица 2). Термобарическая обработка при давлении 4 ГПа и температуре 2000 °С в течение 5 минут смесей порошков чистых иридия и рения достаточна для образования твердых растворов, близких к равновесным. В таких условиях удастся получить ГЦК— $\text{Ir}_{0,60}\text{Re}_{0,40}$  и ГПУ— $\text{Ir}_{0,80}\text{Re}_{0,20}$ . Состав и соотношение фаз в двухфазных системах, полученных при термобарической обработке ГПУ— $\text{Ir}_{0,70}\text{Re}_{0,30}$  и смеси 0,75Ir+0,25Re, позволяет заключить, что область расслоения на фазовой диаграмме смещается в сторону рения (рисунок 12).

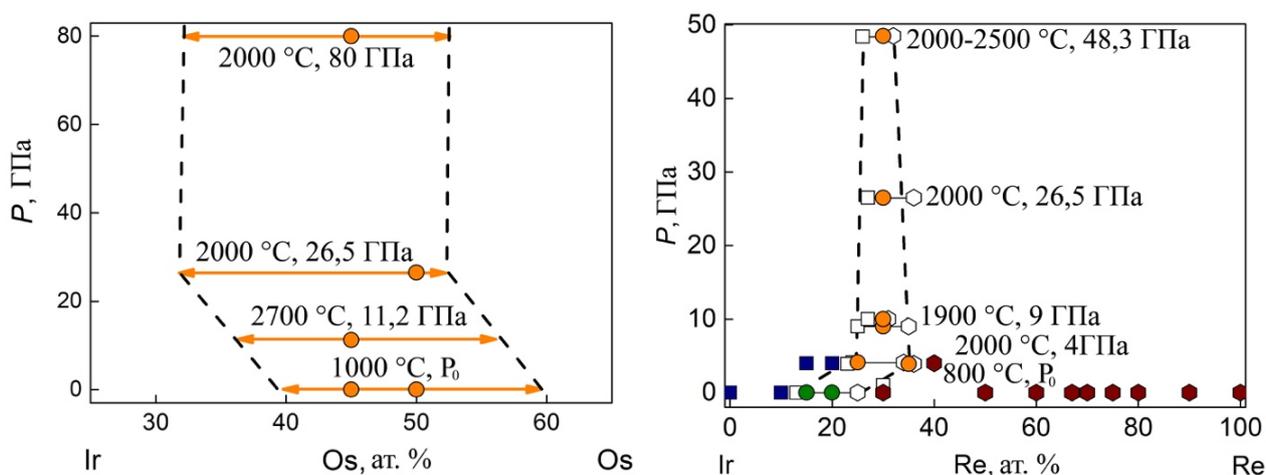


Рисунок 12 Схема расслоения ГПУ— $\text{Ir}_{0,50}\text{Os}_{0,50}$ , ГПУ— $\text{Ir}_{0,55}\text{Os}_{0,45}$  (слева) и ГПУ— $\text{Ir}_{0,70}\text{Re}_{0,30}$  (справа) при их термобарической обработке

Система Ir—Os была изучена до 80 ГПа и 2700 °С как *in situ*, так и *ex situ* после закалки (таблица 2). ГПУ—Ir<sub>0,50</sub>Os<sub>0,50</sub> и ГПУ—Ir<sub>0,55</sub>Os<sub>0,45</sub> попадают в область расслоения, а метастабильная природа этих твердых растворов дает возможность при их распаде уточнить границы двухфазной области при различных температурах и давлениях (рисунок 12). При нагревании однофазные твердые растворы распадаются на смесь ГПУ и ГЦК, что позволяет определить границы области расслоения до давления 80 ГПа, опираясь на знание зависимости атомного объема сплава от состава.

Анализ фазового и элементного состава фаз, полученных при термобарической обработке твердых растворов Ir—Os и Ir—Re, а также смесей чистых металлов, позволяет уточнить изменение границ расслоения твердых растворов при изменении давления (рисунок 12). В общем случае, повышение давления должно приводить к смещению области расслоения на равновесной фазовой диаграмме в сторону металла в бóльшим атомным объемом (Re в случае системы Ir—Re и Ir в случае системы Ir—Os), увеличивая таким образом протяженность области устойчивости ГЦК твердых растворов и уменьшая область устойчивости ГПУ фазы в случае Ir—Re (в системе Ir—Os наоборот увеличивается протяженность области устойчивости ГПУ твердых растворов). При повышении давления область расслоения в системе Ir—Os закономерно смещается в сторону иридия (таблица 3). Такое смещение происходит достаточно быстро с увеличением давления до 25 ГПа, дальнейшее увеличение давления уже не приводит к заметному смещению границ устойчивости ГЦК и ГПУ фаз (рисунок 12). В системе Ir—Re происходит аналогичное смещение двухфазной области в сторону рения – металла с бóльшим атомным объемом: устойчивый при 1 атм. ГПУ—Ir<sub>0,70</sub>Re<sub>0,30</sub> выше 9 ГПа переходит в смесь ГЦК и ГПУ фаз.

**Электрокаталитическое окисление метанола в кислой среде на поверхности металлических многокомпонентных твердых растворов.** В последнее десятилетие двойные комплексные соли рассматриваются как предшественники нанесенных гетерогенных биметаллических катализаторов. Для расширения спектра возможных применений многокомпонентных металлических твердых растворов было проведено исследование электрокаталитической активности 4 бинарных твердых растворов Ir—Re, 5-ти и 6-тикомпонентных высокоэнтропийных сплавов. Для доказательства электрокаталитической активности полученных твердых растворов была использована реакция окисления метанола в кислой водной среде. Водную суспензию нескольких миллиграмм твердого металлического порошка наносили на печатный электрод из стеклообразного углерода ( $S = 0,12 \text{ см}^2$ ). Электрод с образцом помещали в водный раствор, содержащий 1 М метанола и 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Активность в реакции окисления метанола оценивали по положению пика окисления

на кривой циклической вольтамперометрии при комнатной температуре. Значения сравнивали с данными для чистых металлов, которые получали термическим разложением в атмосфере водорода  $(\text{NH}_4)_2[\text{MCl}_6]$  ( $M = \text{Ir}, \text{Re}, \text{Os}, \text{Pt}$ ) и  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  ( $M = \text{Rh}, \text{Ru}$ ), которые наносили на электрод аналогично.

Чистые иридий, рений, а также ГПУ– $\text{Ir}_{0,70}\text{Re}_{0,30}$  не имеют заметной активности в реакции электроокисления метанола. Потенциалы окисления метанола (относительно стандартного водородного электрода) в присутствии порошков Ir—Re оказались следующими:

$$\begin{aligned} & \text{двухфазный } \text{Ir}_{0,85}\text{Re}_{0,15} (0,470 \text{ В}) < \text{ГПУ–Ir}_{0,23}\text{Re}_{0,77} (0,476 \text{ В}) < \\ & < \text{ГПУ–Ir}_{0,40}\text{Re}_{0,60} (0,490 \text{ В}) < \text{ГПУ–Re} (0,510 \text{ В}) < \text{ГЦК–Ir} (0,521 \text{ В}) \approx \\ & \approx \text{ГПУ–Ir}_{0,70}\text{Re}_{0,30} (0,521 \text{ В}) \text{ (рисунок 13)}. \end{aligned}$$

Как видно из значений окислительного потенциала, электрокаталитическая активность нелинейно зависит от состава и в целом увеличивается при увеличении содержания рения в твердом растворе (хотя рений активностью не обладает), в то же время наибольшую электрокаталитическую активность показывает двухфазный образец  $\text{Ir}_{0,85}\text{Re}_{0,15}$  (это эквивалентно наименьшему окислительному потенциалу). Это может быть связано с высокой концентрацией структурных дефектов в образце. Двухфазный образец номинального состава  $\text{Ir}_{0,18}\text{Os}_{0,18}\text{Pt}_{0,16}\text{Re}_{0,17}\text{Rh}_{0,16}\text{Ru}_{0,15}$  имеет меньший потенциал окисления метанола (0,503 В) в сравнении с однофазным ГПУ– $\text{Ir}_{0,19}\text{Os}_{0,22}\text{Re}_{0,21}\text{Rh}_{0,20}\text{Ru}_{0,19}$  (0,505 В), а оба значения меньше значений для чистых металлов:

$$\text{Re} (0,510), \text{Ru} (0,516), \text{Os} (0,516), \text{Ir} (0,521), \text{Rh} (0,550) \text{ и } \text{Pt} (0,935 \text{ В}).$$

Таким образом, многокомпонентные твердые растворы обладают более высокой электрокаталитической активностью в реакции окисления метанола по сравнению с чистыми металлами и потенциально могут использоваться в качестве электрокатализаторов в топливных элементах. Особенно перспективными кажутся двухфазные металлические системы так и системы с высокой концентрацией структурных дефектов.

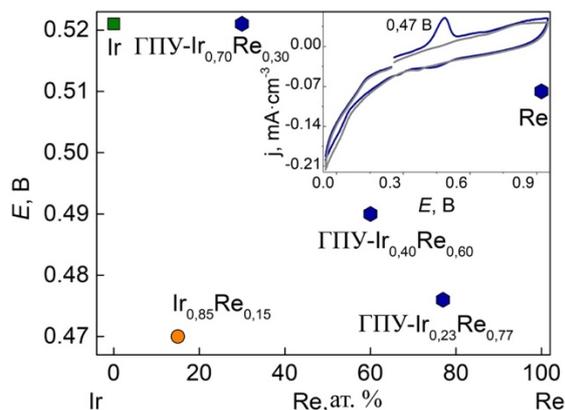


Рисунок 13 Потенциалы окисления метанола в кислой среде в присутствии порошков Ir—Re различного состава. На вставке показаны кривые циклической вольтамперометрии (первый и второй циклы) окисления метанола в присутствии двухфазного  $\text{Ir}_{0,85}\text{Re}_{0,15}$

## ВЫВОДЫ

1. Получены и охарактеризованы физико-химическими методами более 100 индивидуальных соединений, относящихся к классу двойных комплексных солей. Установлено, что в случае солей состава  $[M^I(NH_3)_5Cl][M^{II}Cl_6]$  в зависимости от условий кристаллизации возможно образование солей другой стехиометрии, а именно  $[M^I(NH_3)_5Cl]_2[M^{II}Cl_6]Cl_2$ . Фактором, направляющим кристаллизацию, является концентрация свободного хлорид-иона в водном растворе. На основании изоструктурности солей состава  $[M^I(NH_3)_5Cl][M^{II}Cl_6]$  предложена методика синтеза фаз с варьируемым составом как в катионной (например,  $[Ir_xRu_{1-x}(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$ ), так и в анионной (например,  $[Ir(NH_3)_5Cl][Ir_xM_{1-x}Cl_6]$ , где  $M = Re, Os$ ) частях. Показано, что при совместной кристаллизации из водных растворов не происходит обогащения твердой фазы одним из металлов. Такой подход позволил получить смешанные соли, содержащие пары металлов Ir/Ru, Ir/Re, а также Ir/Os, во всем интервале возможных соотношений.
2. Разработаны методики синтеза солей с одновременным варьированием катионной и анионной частей, что позволило получить соединения-предшественники для многокомпонентных металлических систем тугоплавких металлов. При термическом разложении в атмосфере водорода  $[Ir_xRu_{1-x}(NH_3)_5Cl][Ir_yOs_{1-y}Cl_6]$  получены трехкомпонентные металлические продукты состава  $Ir_{(x+y)/2}Ru_{(1-x)/2}Os_{(1-y)/2}$ . Также были получены пяти- и шести-компонентные металлические твердые растворы путем термического разложения соединений-предшественников состава  $[Ir_xRh_yRu_{1-x-y}(NH_3)_5Cl][Os_zPt_pRe_{1-z-p}Cl_6]$ . Впервые получен однофазный пятикомпонентный ГПУ– $Ir_{0,19}Os_{0,22}Re_{0,21}Rh_{0,20}Ru_{0,19}$ , относящийся к высокоэнтропийным сплавам и обладающий стабильностью до температуры как минимум 1200 °С и давления 45 ГПа.
3. Проведен кристаллохимический анализ кристаллических структур синтезированных соединений. Показано, что изоформульные гексахлорометаллаты являются изоструктурными с близкими параметрами элементарных ячеек, а гексабромометаллаты в ряду  $[PtBr_6]^{2-}$ ,  $[IrBr_6]^{2-}$ ,  $[ReBr_6]^{2-}$  не являются изоструктурными за счет формирования цепочек анионов с укороченными контактами Br...Br.
4. Изучено термическое разложение солей в атмосфере гелия и водорода. Установлено, что термическое превращение солей с гексабромометаллатами в анионной части и хлоропентаминами родия и иридия в катионе характеризуется образованием  $RhBr_3$  или  $IrBr_3$  в смеси с металлом, находящимся в анионной части. Термическое разложение солей

$[M^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][M^{II}\text{Cl}_6]$  протекает по-другому и сопровождается восстановлением металла в катионе и образованием  $(\text{NH}_4)_2[M^{II}\text{Cl}_6]$  в качестве единственного кристаллического промежуточного продукта.

5. Показано, что конечными продуктами термического разложения изученных соединений-предшественников являются металлические твердые растворы, фазовый состав которых в большинстве случаев соответствуют равновесным фазовым диаграммам. В случае системы Ir—Os продукты термолиза не отвечают равновесным состояниям, то есть являются однофазными метастабильными твердыми растворами, хотя по составу соответствуют области расслоения на фазовой диаграмме. Показано что металлические продукты, относящиеся по составу к однофазным областям на фазовых диаграммах, полученные в восстановительной атмосфере, в основном однофазны, а при разложении в инертной атмосфере содержат смеси как минимум двух твердых растворов металлов.
6. Для металлических систем с участием ГЦК и ГПУ металлов проанализированы зависимости атомных объемов от состава. Зависимость, как правило, линейна с небольшим отрицательным отклонением для систем Os—Re, Os—Ru, Re—Ru, Ir—Re и Re—Rh и положительным для систем Ir—Os и Ir—Ru. В случае Ir—Re, зависимости атомных объемов ГЦК и ГПУ фаз от состава описываются двумя полиномами второй степени.
7. Изучены изобарическое термическое расширение при нормальном давлении и давлении 80 ГПа, а также изотермическая сжимаемость при комнатной температуре для ГЦК и ГПУ твердых растворов в системах Ir—Os и Ir—Re. Показана устойчивость твердых растворов до давлений 140 ГПа при комнатной температуре. Значения модулей объемной упругости плавно изменяются с составом и лежат между значениями, характеризующими чистые металлы. Выявлена аналитическая зависимость модулей объемной упругости твердых растворов в системах Ir—Os от состава.
8. Изучена стабильность ряда ГПУ и ГЦК твердых растворов Ir—Os и Ir—Re в условиях высоких давлений (до 80 ГПа) и температур (до 2000 °С). Показано, что твердый раствор ГПУ—Ir<sub>0,70</sub>Re<sub>0,30</sub>, находящийся близко к границе двухфазной области на равновесной фазовой диаграмме со стороны металла с бóльшим атомным объемом (в данном случае Re), может претерпевать ГПУ→ГЦК фазовое превращение, которое не сопровождается изменением атомного объема и состава.
9. Изучена зависимость положения области расслоения между ГПУ и ГЦК фазами в двухкомпонентных системах Ir—Os и Ir—Re от давления до 80 и 26,5 ГПа, соответственно. Экспериментально показано, что с увеличением давления при давлениях 10–25 ГПа область расслоения смещается в сторону металла с бóльшим атомным объемом (Re в системе Ir—Re

и Ir для Ir—Os), а при дальнейшем повышении давления становится уже по составу и не меняет своего положения на фазовой диаграмме.

10. Для систем Os—Re, Os—Ru, Re—Ru, Ir—Re, Re—Rh, Ir—Os и Ir—Ru проведено моделирование равновесных двойных фазовых диаграмм в приближениях идеальных и регулярных твердых растворов. Показано, что системы в хорошем приближении могут рассматриваться близкими к идеальным, а регулярные параметры смешения, как в жидкой, так и в твердой фазах как правило не превышают 10000–30000. Полученные модели диаграммы согласуются с экспериментальными данными и могут служить моделями для описания двойных и многокомпонентных систем. Впервые проведено термодинамическое моделирование трехкомпонентной фазовой диаграммы Ir—Os—Ru. Полученная модель удовлетворительно описывает фазовый состав металлических продуктов, полученных при термическом разложении  $[\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_y\text{Os}_{1-y}\text{Cl}_6]$ .
11. Изучена электрокаталитическая активность Ir—Re твердых растворов и высокоэнтропийных многокомпонентных сплавов в реакции окисления метанола в кислой водной среде. В зависимости от состава электрокаталитическая активность меняется нелинейно, а наиболее активными электрокатализаторами оказались двухфазные металлические порошки номинального состава  $\text{Ir}_{0,85}\text{Re}_{0,15}$  и  $\text{Ir}_{0,18}\text{Os}_{0,18}\text{Pt}_{0,16}\text{Re}_{0,17}\text{Rh}_{0,16}\text{Ru}_{0,15}$ .

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### А. Обзорные статьи

1. Yusenko, K.V. Phase diagram of the iridium—rhenium metallic system / K.V. Yusenko // *Platinum Metals Review*.— 2013.— V. 57, № 1.— P. 57—65.
2. Yusenko, K.V. Phase diagram of the rhenium—rhodium system: State of the art / K.V. Yusenko // *Platinum Metals Review*.— 2011.— V. 54, № 3.— P. 188—194.

### Б. Статьи в рецензируемых журналах

3. Yusenko, K.V. First hexagonal close packed high-entropy alloy with outstanding stability under extreme conditions and high electrocatalytic activity in methanol oxidation / K.V. Yusenko, S. Riva, P.A. Carvalho, M.V. Yusenko, S. Arnaboldi, A. Sukhikh, M. Hanfland, S.A. Gromilov // *Scripta Materialia*.— 2017.— V. 138.— P. 22—27.
4. Yusenko, K.V. Ir—Re binary alloys under extreme conditions and their electrocatalytic activity in methanol oxidation / K.V. Yusenko, E. Bykova, M. Bykov, S. Riva, W.A. Crichton, M.V. Yusenko, A.S. Sukhikh, S. Arnaboldi, M. Hanfland, L.S. Dubrovinsky, S.A. Gromilov // *Acta Materialia*.— 2017.— V. 139.— P. 236—243.

5. Yusenko, K.V. High-pressure high-temperature stability of *hcp*-Ir<sub>x</sub>Os<sub>1-x</sub> ( $x = 0.50$  and  $0.55$ ) alloys / K.V. Yusenko, E. Bykova, M. Bykov, S.A. Gromilov, A.V. Kurnosov, C. Prescher, V. Prakapenka, W.A. Crichton, M. Hanfland, S. Margadonna, L.S. Dubrovinsky // *Journal of Alloys Compounds*.— 2017.— V. 700.— P. 198—207.
6. Asanova, T.I. Thermal decomposition of ammonium hexachloroosmate / T.I. Asanova, I.P. Asanov, I. Kantor, S.V. Korenev, K.V. Yusenko // *Physical Chemistry Chemical Physics*.— 2017.— V. 18, № 48— P. 33134—33141.
7. Yusenko, K.V. Compressibility of Ir—Os alloys under high pressure / K.V. Yusenko, E. Bykova, M. Bykov, S.A. Gromilov, A.V. Kurnosov, C. Prescher, V.B. Prakapenka, M. Hanfland, S. van Smaalen, S. Margadonna, L.S. Dubrovinsky // *Journal of Alloys and Compounds*.— 2015.— V. 622.— P. 155—161.
8. Храненко, С.П. [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](MoO<sub>4</sub>)Cl·3H<sub>2</sub>O и [M(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O ( $M = \text{Ru, Ir}$ ). Синтез и кристаллическая структура / С.П. Храненко, Е.А. Быкова, К.В. Юсенко, А.П. Тютюнник, С.А. Громилов // *Журнал структурной химии*.— 2013.— Т. 54, № 5.— С. 893—899.
9. Gromilov, S.A. Thermobaric synthesis of the Ir<sub>x</sub>Re<sub>1-x</sub> ( $0,2 \leq x \leq 0,4$ ) solid solutions / S.A. Gromilov, T.V. Diachkova, E.A. Bykova, N.V. Tarakina, Yu.G. Zainylin, K.V. Yusenko // *International Journal of Material Science*.— 2013, № 5.— P. 476—482.
10. Корольков, И.В. Двойные комплексные соли с катионом [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sup>2+</sup> и [OsCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> в качестве аниона: синтез и свойства. Кристаллическая структура [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sub>2</sub>[OsCl<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> / И.В. Корольков, С.А. Мартынова, К.В. Юсенко, С.В. Корнев // *Журнал неорганической химии*.— 2010.— Т. 55, № 9.— С. 1429—1433.
11. Юсенко, К.В. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов [M<sup>I</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>][M<sup>II</sup>Br<sub>6</sub>] ( $M^I = \text{Rh, Ir}$ ;  $M^{II} = \text{Re, Ir}$ ) / К.В. Юсенко, Е.А. Шушарина, С.А. Громилов // *Журнал структурной химии*.— 2010.— Т. 51, № 5.— С. 963—969.
12. Громилов, С.А. Изучение продуктов термобарической обработки Re<sub>0,50</sub>Rh<sub>0,50</sub> / С.А. Громилов, Т.В. Дьячкова, К.В. Юсенко, И.Б. Киреенко, А.П. Тютюнник, Ю.Г. Зайнулин // *Журнал структурной химии*.— 2009.— Т. 50, № 2.— С. 320—324.
13. Мартынова, С.А. 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 термолитиза. Кристаллохимический анализ системы Ru—Re / С.А. Мартынова, К.В. Юсенко, И.В. Корольков, И.А. Байдина, С.В. Корнев // *Журнал структурной химии*.— 2009.— Т. 50, № 1.— С. 126—132.
14. Шушарина, Е.А. Мотив трехслойной плотнейшей укладки кластерных анионов в структуре [RhPy<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>4</sub>[Re<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(CN)<sub>6</sub>]·1,5H<sub>2</sub>O / Е.А. Шушарина,

- К.В. Юсенко, Н.В. Куратьева, И.А. Байдина, С.А. Громилов // Журнал структурной химии.— 2008.— Т. 49, № 2.— С. 387—389.
15. Юсенко, К.В. Псевдогексагональный мотив укладки комплексных анионов в структуре  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  / К.В. Юсенко, И.А. Байдина, Е.А. Шушарина, С.А. Громилов // Журнал структурной химии.— 2008.— Т. 49, № 1.— С. 178—181.
16. Громилов, С.А. Изучение фазовых превращений псевдогексагональной фазы  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  при термолизе / С.А. Громилов, К.В. Юсенко, Е.А. Шушарина // Журнал структурной химии.— 2007.— Т. 48, № 5.— С. 957—962.
17. Мартынова, С.А. Изучение твердых растворов состава  $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}$ , приготовленных путем термолиза координационных соединений / С.А. Мартынова, К.В. Юсенко, И.В. Корольков, С.А. Громилов // Журнал неорганической химии.— 2007.— Т. 52, № 11.— С. 1843—1848.
18. Юсенко, К.В. Синтез и исследование двойных комплексных солей  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$ ) / К.В. Юсенко, Д.Б. Васильченко, А.В. Задесенец, И.А. Байдина, Ю.В. Шубин, С.В. Коренев // Журнал неорганической химии.— 2007.— Т. 52, № 10.— С. 1589—1593.
19. Юсенко, К.В. Исследование дигидрата перрената хлоропентамина платины(IV) / К.В. Юсенко, И.А. Байдина, С.А. Громилов, С.В. Коренев // Журнал структурной химии.— 2007.— Т. 48, № 3.— С. 618—622.
20. Юсенко, К.В. Синтез, структура и исследование продуктов термолиза  $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$  / К.В. Юсенко, И.В. Корольков, С.А. Громилов, С.В. Коренев // Журнал структурной химии.— 2007.— Т. 48, № 2.— С. 385—388.
21. Мартынова, С.А. Синтез, свойства и продукты термического разложения  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$  и  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$  / С.А. Мартынова, К.В. Юсенко, И.В. Корольков, С.А. Громилов // Координационная химия.— 2007.— Т. 33, № 7.— С. 541—545.
22. Юсенко, К.В. Уточнение кристаллической структуры и исследование термолиза соли Чугаева,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$  / К.В. Юсенко, А.В. Задесенец, И.А. Байдина, Ю.В. Шубин, Д.Б. Васильченко, С.В. Коренев // Журнал структурной химии.— 2006.— Т. 47, № 4.— С. 745—749.
23. Корольков, И.В. Кристаллическая структура  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$ . Кристаллохимический анализ системы иридий—осмий / И.В. Корольков, С.А. Громилов, К.В. Юсенко, И.А. Байдина, С.В. Коренев // Журнал структурной химии.— 2005.— Т. 46, № 6.— С. 1095—1102.
24. Громилов, С.А. Фазовые превращения твердого раствора  $\text{Re}_{0,3}\text{Ir}_{0,7}$  / С.А. Громилов, И.В. Корольков, К.В. Юсенко, С.В. Коренев, Т.В. Дьячкова,

- Ю.Г. Зайнулин, А.П. Тютюнник // Журнал структурной химии.— 2005.— Т. 46, № 3.— С. 487—491.
25. Юсенко, К.В. Синтез, кристаллическая структура и свойства  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$  / К.В. Юсенко, С.А. Громилов, И.А. Байдина, И.В. Корольков, С.В. Коренев // Журн. структурной химии.— 2005.— Т. 46, № 1.— С. 111—117.
26. Юсенко, К.В. Синтез и кристаллическая структура двойных комплексных солей  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$  ( $M = \text{Re}, \text{Os}$ ) / К.В. Юсенко, С.А. Громилов, И.В. Корольков, И.А. Байдина, Г.В. Романенко, С.В. Коренев // Журнал неорганической химии.— 2004.— Т. 49, № 4.— С. 568—573.
27. Громилов, С.А. Синтез неравновесных твердых растворов  $\text{Ir}_x\text{Re}_{1-x}$ . Кристаллическая структура  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$  / С.А. Громилов, С.В. Коренев, И.В. Корольков, К.В. Юсенко, И.А. Байдина // Журнал структурной химии.— 2004.— Т. 45, № 3.— С. 508—515.
28. Юсенко, К.В. Кристаллическое строение двойных комплексных солей состава  $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) / К.В. Юсенко, С.А. Громилов, И.А. Байдина, И.В. Корольков, В.В. Живонитко, А.Б. Венедиктов, С.В. Коренев // Журнал структурной химии.— 2003.— Т. 44, № 1.— С. 74—82.
29. Юсенко, К.В. Синтез и кристаллическая структура  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$  / К.В. Юсенко, С.А. Громилов, С.В. Коренев, И.А. Байдина, И.В. Корольков, Т.Н. Дребущак // Журнал структурной химии.— 2002.— Т. 43, № 4.— С. 749—751.
30. Юсенко, К.В. Синтез, структура и исследование термолитза гексабромоплатината(IV) хлоропентаамминродия(III) / К.В. Юсенко, С.А. Громилов, И.А. Байдина, Ю.В. Шубин, И.В. Корольков, Т.Н. Дребущак, Т.Н. Басова, С.В. Коренев // Журнал структурной химии.— 2002.— Т. 43, № 4.— С. 699—705.
31. Громилов, С.А. Синтез  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$  ( $M = \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}$ ), изучение продуктов их термолитза. Кристаллическая структура  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$  / С.А. Громилов, С.В. Коренев, И.А. Байдина, И.В. Корольков, К.В. Юсенко // Журнал структурной химии.— 2002.— Т. 43, № 3.— С. 527—533.

**В. Материалы конференций, опубликованные в приложениях  
к рецензируемым журналам**

32. Yusenko, K.V. Ru—Re, Ru—Os and Re—Os solid solutions — preparation under mild conditions, powder XRD investigation and phase diagrams analysis / K.V. Yusenko, I.V. Korolkov, S.A. Martynova, S.A. Gromilov // Zeitschrift für Kristallographie.— 2009.— V. 30, Supp.— P. 269—275.
33. Filatov, E.Yu. XRD investigation and thermal properties of the  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  — precursors for the

- Co<sub>0.50</sub>Ir<sub>0.50</sub> / E.Yu. Filatov, K.V. Yusenko, E.S. Vikulova, P.E. Plyusnin, Yu.V. Shubin // Zeitschrift für Kristallographie.— 2009.— V. 30, Supp.— P. 263—268.
34. Korolkov, I.V. Double complex salts with [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sup>2+</sup> cation and [OsCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> anion: synthesis and properties. Crystal structure of the [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]<sub>2</sub>[OsCl<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> / I.V. Korolkov, S.A. Martynova, K.V. Yusenko, S.A. Gromilov // Acta Crystallographica.— 2009.— V. A65, Supp.— P. C284—C285.
35. Yusenko, K.V. Crystal structures and properties of [M(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 / K.V. Yusenko, E.A. Shusharina, I.A. Baidina, S.A. Gromilov // Acta Crystallographica.— 2007.— V. A63, Supp.— P. C158—C159.
36. Korolkov, I.V. X-ray study of the iridium—osmium system / I.V. Korolkov, S.A. Gromilov, K.V. Yusenko // Acta Crystallographica.— 2005.— V. A61, Supp.— P. C372.
37. Korolkov, I.V. Synthesis and X-ray study of non-equilibrium solid solution Os<sub>0.5</sub>Ir<sub>0.5</sub> / I.V. Korolkov, K.V. Yusenko, S.A. Gromilov // Materials Structure.— 2004.— V. 11.— P. 170.
38. Yusenko, K.V. Precursors for preparation of noble metal phases with a 2:1 ratio / K.V. Yusenko, S.A. Gromilov, I.A. Baidina, S.V. Korenev // Acta Crystallographica.— 2002.— V. A58, Supp.— P. C152.

#### **Г. Заявка на патент**

39. Yusenko, K.V. First hexagonal close packed high-entropy alloy with outstanding stability under extreme conditions and high electrocatalytic activity for methanol oxidation / K.V. Yusenko, S. Riva // 2017.— GB 1702902.6.— 28 p.

*Важнейшим стимулом довести данную работу до завершения была бесконечная поддержка со стороны моей семьи. Только благодаря родным и близким, вклад которых в успех данного исследования трудно переоценить, амбициозные планы могли быть претворены в жизнь.*

*Автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю признательность коллегам из Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирского национального исследовательского государственного университета, Института химии твердого тела УрО РАН, Рур-Университета Бохума, Университета в г. Осло, Баварского геологического института, Университета Свонзи, Миланского Университета, Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, г. Гренобль) и Немецкого электронного синхротрона (PETRA III, г. Гамбург) за участие в проведении исследований. Без их помощи эта работа не могла бы быть выполнена на высоком экспериментальном уровне.*

*Трудно перечислить всех, кто принимал участие в этом большом по объему и продолжительном по времени исследовании, поэтому автор предпочитает не выделять ни одного имени, что ни в коем случае не умаляет неоценимого и эквивалентного вклада каждого из соавторов и коллег.*