

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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”

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант
доктор физико-математических наук, доцент
Сергей Александрович Громилов

Екатеринбург — 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
Оглавление	2
Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	12
Глава 2. Экспериментальная часть	26
2.1. Приборы, материалы и использованные методики.....	26
2.2. Синтез соединений.....	30
Глава 3. Особенности кристаллизации двойных комплексных солей из водных растворов	38
Глава 4. Кристаллические структуры двойных комплексных солей	52
Глава 5. Термические свойства двойных комплексных солей ..	75
Глава 6. Металлические продукты термолиза двойных комплексных солей	96
6.1. Os—Re, Re—Ru и Os—Ru.....	104
6.2. Ir—Rh, Ir—Pt и Rh—Pt.....	110
6.3. ГЦК—ГПУ бинарные системы: (Pt—Ru, Ir—Ru, Ir—Re, Ir—Os, Re—Rh и Os—Rh).....	113
6.3.1. Ir—Re и Re—Rh.....	114
6.3.2. Ir—Os и Ir—Ru.....	120
6.3.3. Pt—Ru и Rh—Os.....	128
Глава 7. Металлические твердые растворы платиновых металлов в условиях высоких температур и давления	133
Глава 8. Термодинамический анализ фазовых диаграмм бинарных и многокомпонентных металлических систем	149
8.1. Os—Re—Ru.....	166
8.2. Ir—Re—Rh.....	174
8.3. Ir—Os—Ru.....	183

Заключение	187
Выводы	203
Список литературы	207
Приложение I. Кристаллографические характеристики солей $[M^I(NH_3)_5Cl]_2[M^{II}Cl_6]Cl_2$, $[M^I(NH_3)_5Cl][M^{II}Cl_6]$ и $[M^I(NH_3)_5Cl][M^{II}Br_6]$	235
Приложение II. Анализ структур соединений $[M^I(NH_3)_5Cl]_2[M^{II}Cl_6]Cl_2$ методом катионных подрешеток	247

ВВЕДЕНИЕ

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 даже получило название «*ренийевый 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 неременным условием прогресса в материаловедении и металлургии. В последнее время все более важным способом получения металлических порошков заданного состава в мягких условиях становится термическое 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 металлических порошков 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 отжигов в условиях, когда практически невозможно предотвратить загрязнение конечных смесей металлическими и неметаллическими примесями и особенно 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 существующих экспериментальных данных о металлических фазах, содержащих металлы платиновой группы и рений, оказалось, что многие бинарные и тройные металлические системы изучены недостаточно подробно. Особенно это касается бинарных систем с участием рения и осмия. В связи с этим, важным этапом на пути практического использования многокомпонентных металлических систем является критический анализ экспериментальных данных 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 $[M^I(NH_3)_5Cl]^{2+}$ ($M^I = Rh, Ir, Ru, Co, Os$), $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$, $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$ и анионами $[M^{II}\Gamma_6]^{2-}$ ($M^{II} = Ir, Pt, Re, Os$; $\Gamma = Cl, Br$), $[M^{II}(C_2O_4)_3]^{3-}$ ($M^{II} = Fe, Co, Cr$), и ReO_4^- ;
- ii) изучение их кристаллических структур 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 «*Toroid*» с последующей закалкой);
- v) получение кривых изотермической сжимаемости и изобарного термического расширения для гексагональных и кубических бинарных и многокомпонентных твердых растворов тугоплавких плохосжимаемых металлов в условиях высоких температур (3000 °C) и давлений (140 ГПа).

Научная новизна. Впервые получены более 100 двойных комплексных солей и их твердых растворов. Уточнены кристаллические структуры и проведен кристаллохимический анализ кристаллических структур 42 двойных комплексных солей. Показано, что изоформульные соли 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 $RhBr_3$, $IrBr_3$. 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, что совместно с термодинамическим моделированием, позволило уточнить модели для некоторых двойных фазовых диаграмм металлов платиновой группы между собой и рением, в том числе для 5 двойных систем впервые оценены термодинамические параметры смещения 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 низкими коэффициентами сжимаемости. 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 2, 3 и более металлов. Предложен подход к получению солей одновременным варьированием, как катионной, так и анионной части. Термическое разложение солей, содержащих несколько металлов в своем составе, позволяет получать 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 в приближениях идеальных и регулярных растворов, позволили уточнить модели фазовых диаграмм состояния и оценить термодинамические параметры смещения 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. Тема, задачи работы и пути их решения даны лично автором. Автором проведен анализ и обобщение всех результатов и сформулированы выводы, все статьи были написаны либо самим автором, либо при его непосредственном участии.

Степень достоверности. Достоверность выводов работы обеспечивается использованием стандартных и сертифицированных методов физико-химического анализа. Все результаты самосогласованы и дополняются согласованностью данных, полученных комплементарными методами. Все данные также согласуются с данными других авторов.

Апробация работы. Материалы работы обсуждались 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 координационной 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 в том числе и как нанесенные гетерогенные катализаторы. Одновременно изучаются их магнитные и спектроскопические характеристики. В каждой главе при обсуждении результатов проводится их сопоставление с современными данными, что дополняет литературный обзор.

Во **второй главе** дано краткое описание основных синтетических и аналитических методов исследования (инфракрасная спектроскопия и спектроскопия КР, рентгенофазовый, рентгеноструктурный и дифференциальный термический методы анализа, сканирующей электронной микроскопии). 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 бинарных системах Ir—Os и Ir—Re в условиях высоких температур и давлений.

В восьмой главе проведен анализ фазовых равновесий в избранных двойных системах. 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 современные экспериментальные данные.

В заключении подведен итог исследования и даны рекомендации для последующего развития работ в направлении синтеза и исследования многокомпонентных металлических систем. 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.

ГЛАВА 1. Литературный обзор

Двойные комплексные соли (ДКС) – соединения, содержащие в своем составе одновременно координационный катион и координационный анион. Соли такого типа привлекают к себе внимание исследователей в течение как минимум ста последних лет. До появления методов порошковой дифракции и рентгеноструктурного анализа двойные комплексные соли в основном служили в качестве промежуточных продуктов при выделении платиновых металлов из раствора (например, в платины в виде соли Магнуса, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$) или при установлении строения координационных частиц, путем осаждения нерастворимых солей из раствора. С появлением методов термического анализа двойные комплексные соли стали объектами пристального внимания как соединения, показывающие различного рода перегруппировки в твердой фазе. Такие перегруппировки сопровождаются обменом лигандами или последовательным изменением степеней окисления центральных атомов под действием координированных лигандов. Ранние термические исследования позволили установить важные закономерности превращений координационных соединений в твердой фазе и определить термическую устойчивость многих соединений различного строения и состава. Рентгеноструктурный анализ позволил установить строение огромного количества двойных комплексных солей различного состава, содержащих частицы различного строения, геометрии и симметрии. Анализ кристаллических структур двойных комплексных солей позволил установить закономерности построения плотных и плотнейших упаковок координационных частиц, а также влияние на их топологию водородных связей и специфических взаимодействий различного рода. В последнее время появился ряд обзорных статей, охватывающих способы синтеза, строение и термические свойства двойных комплексных солей. Наиболее полными обзорами, посвященными строению и свойствам и отражающими современное состояние химии двойных комплексных солей, стали работы [1, 2],

где соли классифицированы согласно геометрии координационных частиц, образующих соль.

В последнее время двойные комплексные соли стали все больше рассматриваться как соединения-предшественники при получении полиметаллических порошков в мягких условиях при их термолизе в восстановительной или инертной атмосферах. В связи с этим, возродился интерес к изучению процессов их термического разложения. Подробно изучается зависимость фазового состава и морфологии конечных продуктов термолиза от состава соли, атмосферы, а также режима термического разложения. Для многих соединений установлены основные стадии термического разложения и промежуточные продукты.

Некоторые двойные комплексные соли обладают магнитной активностью, причем замена центральных атомов часто приводит к изменению магнитных свойств, а изоморфное замещение позволяет их мягко регулировать.

Для успешного развития способов получения металлических фаз, исходя из двойных комплексных солей, важно иметь фундаментальную информацию об их строении, свойствах и реакционной способности как в растворе, так и особенно в твердой фазе. Информация об изоструктурности солей определяет возможность синтеза предшественников, содержащих более двух различных металлов, и плавно варьировать их соотношение. Изучение их термической устойчивости в различных газовых атмосферах обеспечивает возможность правильно подбирать условия получения конкретной металлической фазы, что крайне важно при использовании таких солей для приготовления нанесенных катализаторов.

На данный момент сложилась определенная схема изучения двойных комплексных солей. В первую очередь, синтез соединений должен быть проведен с максимальным выходом, а образовавшаяся соль должна быть представлена индивидуальной фазой без каких-либо примесей. Состав соединения устанавливается с помощью элементного анализа, особое внимание уделяется псевдоморфизму, то есть важно установить наличие в составе соли молекул кристаллизационной воды или других растворителей, а также некомплексных

ионов, таких как хлорид, оксалат и так далее. Если удастся получить двойные комплексные соли в виде монокристаллов, то их кристаллическое строение легко установить с помощью рентгеноструктурного анализа с высокой достоверностью. Однако часто такие соли обладают крайне низкой растворимостью, что приводит к их быстрой кристаллизации даже в вязких средах таких как агарозный гель и невозможности получить их в виде монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа. В этом случае строение солей часто удается установить методом порошковой дифракции. Здесь индцирование дифрактограммы становится важнейшим и определяющим успех этапом, который можно упростить, используя данные для известных ранее изоструктурных двойных комплексных солей.

На данный момент наиболее полно изучены представительные ряды солей $[M^I(\text{NH}_3)_4][M^{II}\Gamma_6]$ ($M^I = \text{Pt, Pd, Cu, Zn, Ni}$; $M^{II} = \text{Pt, Ir, Re, Os}$; $\Gamma = \text{F, Cl, Br}$) и $[M^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][M^{II}\Gamma_4]$ ($M^I = \text{Co, Rh, Ir, Ru, Cr}$; $M^{II} = \text{Pt, Pd, Ni}$; $\Gamma = \text{Cl, Br}$) [1–4]. Соединения с другими катионами и анионами, в частности $[M(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$, $[M(\text{NO}_2)_{4/6}]^{2-/3-}$, $[\text{AuCl}_4]^-$, изучались спорадически без получения систематических знаний о представительных рядах изоформульных соединений с близкой кристаллохимией и химической устойчивостью, а экспериментальные сведения, доступные для них, несмотря на наличие важной информации, не позволяют сделать выводов, применимых к целым классам соединений или предсказать стехиометрию, свойства, строение и термическое поведение солей с этими ионами. До недавнего времени основное внимание уделялось двойным комплексным солям с благородными металлами, что объясняется доступностью их соединений. Позднее появилось большое число работ, посвященных изучению солей с металлами платиновой группы и рением, это связано с тем, что координационные частицы металлов платиновой группы обладают повышенной устойчивостью как в растворе, так и в твердой фазе, к тому же к настоящему времени накоплен огромный опыт синтеза таких соединений практически любой функциональности, заряда и геометрии. В последнее время в связи с поиском новых гетерогенных катализаторов, способных заменить металлы платиновой

группы, наблюдается некоторый ренессанс в изучении двойных комплексных солей, содержащих неблагородные металлы, а также развивается химия солей, содержащих Ru, Cu, Zn, Au, Co, одновременно предпринимаются попытки получения соединений, в состав которых входит серебро.

Сравнение экспериментальных данных, полученных для представительных рядов ДКС, позволили выявить ряд закономерностей в их строении и особенно термических свойствах. Остановимся подробно на двух рядах соединений, упомянутых выше $[M^I(\text{NH}_3)_4][M^{II}\Gamma_6]$ ($M^I = \text{Pt, Pd, Cu, Zn, Ni}$; $M^{II} = \text{Pt, Ir, Re, Os}$; $\Gamma = \text{F, Cl, Br}$) и $[M^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][M^{II}\Gamma_4]$ ($M^I = \text{Co, Rh, Ir, Ru, Cr}$; $M^{II} = \text{Pt, Pd}$; $\Gamma = \text{Cl, Br}$) [2, 3]. В состав этих соединений входят одновременно октаэдрические и квадратные координационные частицы в соотношении 1:1. Изоформульные соли во всех случаях изоструктурны. При переходе от одного металла к другому или от одного галогена к другому не происходит смены структурного типа или заметных искажений кристаллических структур. Как будет показано ниже, эта очевидная закономерность выполняется не для всех соединений, особенно при переходе от гексахлорометаллатов к гексабромометаллатам. Кристаллические структуры этих соединений островные, катионы и анионы изолированы и не связаны сильными водородными связями или специфическими взаимодействиями. Кристаллические структуры имеют искаженный структурный тип NaCl, таким образом, что каждый катион окружен 6 анионами и наоборот. Углы между осями координат во всех случаях прямые. Так как кристаллические структуры связаны только электростатическими силами, то параметры ячеек находятся в линейной зависимости от размеров катионов и анионов, что характерно и для таких координационных соединений как $A_2[M^2\Gamma_6]$ ($A =$ катион щелочного металла или аммоний; $M = \text{Pt, Ir, Re, Os}$; $\Gamma = \text{F, Cl, Br, I}$) или $[M(\text{NH}_3)_5\Gamma]\Gamma_2$ ($M = \text{Co, Rh, Ir, Ru, Cr, Os}$; $\Gamma = \text{Cl, Br}$).

Так как соединения в описываемых рядах изоструктурны, то для установления кристаллического строения солей в рядах достаточным оказалось установить кристаллические структуры типичных представителей рядов, а структуры остальных солей затем были уточнены методом

рентгеноструктурного анализа по порошку. К сожалению, основное внимание было уделено уточнению метрик элементарных ячеек, а полное уточнение структур методом Ритвельда проведено только для некоторых солей, поэтому бóльшая часть структурной информации, которая могла бы быть легко получена практически в автоматическом режиме, оказалась недоступна для анализа.

Большинство и других двойных комплексных солей обладают островными структурами, где катионы и анионы образуют плотные или плотнейшие упаковки, таким образом, что частицы одного знака образуют слои, чередующиеся между собой. Такие слои являются плотноупакованными и нередко в той или иной мере следуют гексагональному мотиву. Частицы между собой связаны не только электростатически, но и слабыми водородными связями или специфическими взаимодействиями. Наиболее отчетливо такие взаимодействия проявляются в солях, имеющих бримодные лиганды, а также нитрат или нитрит.

Соли в ряду $[M^1(\text{NH}_3)_4][M^2\Gamma_6]$ обладают плотнейшей упаковкой и не допускают образование кристаллогидратов или полиморфных модификаций, хотя направленное исследование возможного полиморфизма при низких или высоких температурах в двойных комплексных солях на сколько известно из литературы до сих пор не проводилось. Это связано в первую очередь с тем, что по большому счету, термические свойства соединений при нагревании не зависят от полиморфной модификации соединения–предшественника, а определяются координационным окружением центральных атомов. Тем не менее, исследование возможного полиморфизма в двойных комплексных солях и родственных соединений поможет более детально понять свойства и строение плотных и плотнейших упаковок координационных частиц, а также установить влияние на взаимное расположение частиц в структурах солей водородных связей и специфических взаимодействий.

Важно отметить, что фторидные анионы, по-видимому, обладают потенциалом как к полиморфизму, так и псевдополиморфизму. Так, при кристаллизации солей с изозарядными катионом $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и анионом $[\text{IrF}_6]^{2-}$ выделены несколько соединений [3]: α - $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$,

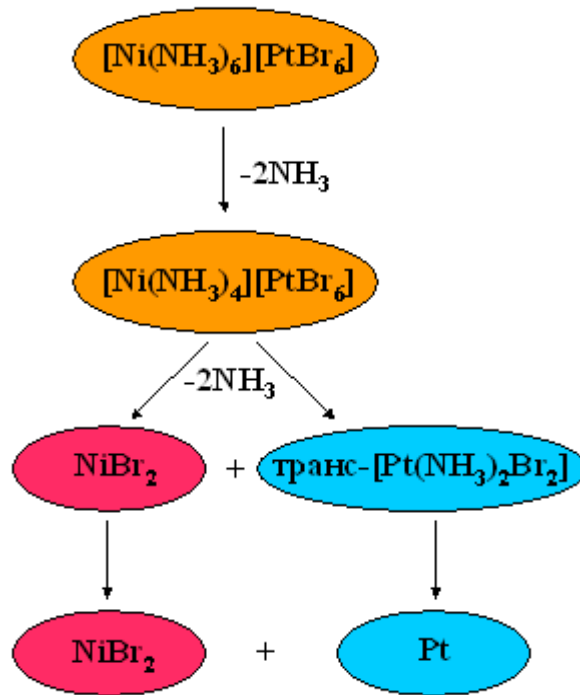
β -[Pd(NH₃)₄][IrF₆]·H₂O, [Pd(NH₃)₄]₃[IrF₆]₂Cl₂·H₂O и [Pd(NH₃)₄]₂[IrF₆]NO₃. Этот пример позволяет надеяться, что направленный поиск новых модификаций и структурно подвижных кристаллических структур позволит выявить целые классы двойных комплексных солей с полиморфизмом и псевдополиморфизмом и установить влияние полиморфных модификаций на их термические и спектроскопические свойства.

Несмотря на достаточно плотную упаковку частиц в кристаллических структурах солей [M^I(NH₃)₅Cl][M^{II}Γ₄], хлоридные соли все-таки обладают псевдополиморфизмом. Так, в зависимости от условий синтеза возможна кристаллизация безводной соли [M^I(NH₃)₅Cl][M^{II}Γ₄] (кристаллизация при 0 °С) либо моногидрата [M^I(NH₃)₅Cl][M^{II}Γ₄]·H₂O (кристаллизация из горячего раствора при 60 °С). Эти соли является наиболее полноизученным примером псевдополиморфизма, т.е. наличия кристаллогидратов, среди двойных комплексных солей [4].

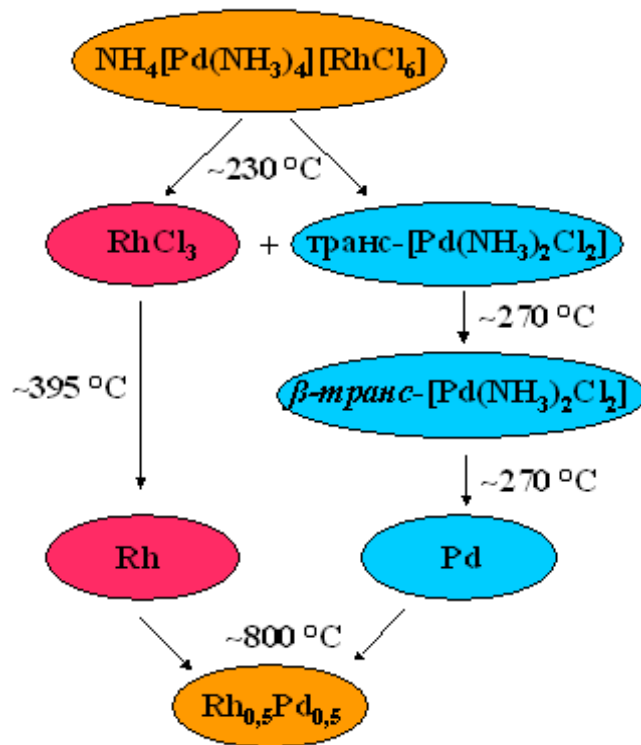
Методом дифференциального термического анализа возможно детально изучить термическое разложение двойных комплексных солей с установлением промежуточных продуктов, которые могут быть выделены и изучены методами рентгеновской, ИК- и КР-спектроскопии, а также рентгенофазовым анализом *ex situ* или *in situ* [5, 6]. Общей закономерностью термического разложения двойных комплексных солей является раздельное восстановление металлов на различных стадиях термолиза с последующей рекристаллизацией с образованием твердых растворов. В некоторых случаях такие твердые растворы не являются термодинамически равновесными фазами. Фазовый состав конечных металлических продуктов термолиза зависит от температурного режима разложения и атмосферы, в которой проходит термолиз. В монографии д.х.н., проф. В.А. Логвиненко [7] для самого общего случая показано, что термолиз координационных соединений часто приводит к образованию рентгеноаморфных продуктов. Это связано с тем, что скорость развития процесса контролирует не стадия образования и роста зародышей новой фазы, а скорость химической реакции в слое на межфазной границе. Другими словами, химическая

реакция протекает быстрее, чем происходит кристаллизация новой фазы, образующейся в результате этой реакции, поэтому продукты реакции не успевают закристаллизоваться. Однако достаточно часто все-таки удается получить продукты, дающие характерную рентгеновскую дифракционную картину. Это достигается либо выдерживанием промежуточных продуктов при определенной температуре длительное время — от 30 минут до нескольких часов, либо подбором соответствующей скорости нагревания. В результате, химическая реакция дальше не развивается, а происходит кристаллизация образовавшейся фазы.

Термическое разложение ряда солей состава $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_6] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtBr}_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_6]$ [8–10] было детально изучено методами термического анализа, причем был выделен ряд промежуточных продуктов, что позволило установить характер процессов, протекающих при нагревании солей в различных газовых атмосферах. Промежуточные соединения и конечные продукты были идентифицированы методом рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопически. Термическое разложение начинается удалением кристаллизационной воды, затем, в случае солей состава $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_6] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtBr}_6]$ наблюдается их деградация с отщеплением попарно четырех молекул NH_3 и дальнейшее восстановление платины до металлического состояния согласно следующей схеме, которая была получена на основании детального анализа кривых потери массы и термического анализа, а также важная информация была получена исходя из спектроскопического и дифракционного анализа промежуточных продуктов, выделенных на основных стадиях термического разложения [8, 9]:



Дифференциальным термическим анализом и рентгенографически было установлено, что термическое разложение солей состава $\text{NH}_4[\text{M}(\text{NH}_3)_4][\text{RhCl}_6]$, где $M = \text{Pt}, \text{Pd}$ [11] включает дезамминирование катионной части с удалением двух молекул аммиака с одновременным переносом такого же количества хлоридных лигандов из анионной части соли и образованием превращение *транс*- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ или *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ и RhCl_3 . При разложении соли с катионом $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ образованию металлического палладия предшествует превращение *транс*- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ в β -*транс*- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Восстановление до металлов протекает с участием координированного аммиака, сначала образуется двухфазная смесь металлов, а при температурах $\sim 800^\circ\text{C}$ – однофазные $\text{Pd}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$ или $\text{Pt}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$ согласно следующей схеме, которая также была сформулирована на основании не только анализа кривых потери массы и термического анализа, но и доказана путем выделения промежуточных продуктов:



Наиболее продуктивным способом изучения термического разложения твердых соединений является *in situ* рентгеновская дифракция, особенно подкрепленная спектроскопическими методами и дифференциальным термическим анализом. На сегодняшний день проведено исследование разложения нескольких двойных комплексных солей с использованием *in situ* рентгенофазового анализа, в том числе с использованием синхротронного излучения [12]. В целом, данные *in situ* и *ex situ* экспериментов совпадают, однако в некоторых случаях закаленные образцы, изученные *ex situ*, могут претерпевать рекристаллизацию либо разлагаться со временем и давать артефакты, которые не характерны для реакции самой по себе, а лишь отражать деградацию промежуточных продуктов, а также их взаимодействие с кислородом, водой или CO_2 воздуха [5, 6].

Особенный интерес вызывают конечные продукты термического разложения двойных комплексных солей, которые как правило являются металлическими порошками не только при термолизе в восстановительной или инертной атмосфере, но и иногда даже в окислительной среде. Такие металлические продукты могут быть получены при достаточно низких

температурах порядка 300–600 °С и состоят из частиц размером от нескольких до нескольких десятков нанометров. Частицы объединены в агломераты, которые повторяют своей формой форму кристаллов исходной двойной комплексной соли, такие агломераты обладают определенной пористостью. Так, порошки, полученные при термолизе соли состава $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{AuCl}_4]_2$, образуются нанопористые агломераты, состоящие из твердых растворов Pd—Au, с размером кристаллитов порядка 14–15 нм [13].

Синтез фаз двойных комплексных солей можно проводить непосредственно в фазе носителя, что делает возможным получение полиметаллических наноразмерных частиц, нанесенных на различные пористые материалы [14–16]. Двойные комплексные соли могут быть нанесены на пористые носители путем последовательной пропитки сначала соединением, содержащим координационный катион, а затем соединением, в состав которого входит координационный анион, либо одновременной пропиткой, в случае высокой растворимости соли в воде или органическом растворителе. Термолиз нанесенной соли позволяет получить полиметаллические нанесенные частицы, которые можно использовать в качестве гетерогенных катализаторов [17–18].

В последние годы появилось некоторое количество работ, посвященных синтезу, установлению строения, термических свойств, а также магнитных свойств как самих двойных комплексных солей, так и продуктов их термолиза, в состав которых входят одновременно платиновые и цветные металлы или даже железо [1, 2]. В силу небольшого числа стабильных координационных частиц с атомами золота в качестве центрального атома, были предприняты успешные попытки получения лишь солей состава $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{AuCl}_4]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Cr}$) или $[\text{Au}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)\text{Cl}][\text{MCl}_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ir}, \text{Pt}$) [19, 20].

В последнее время была изучена магнитная восприимчивость некоторых двойных комплексных солей. Так, магнитная восприимчивость соли $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$ ранее впервые полученной, изученной автором структурно и термически показывает заметное магнитное упорядочение ниже 11 К [20a]. Это исследование пока не дает надежды на практическое применение

двойных комплексных солей в качестве магнитно-активных материалов, однако изучение магнитного обмена в данном классе соединений несомненно должно выявить связь между составом, структурой и магнитными свойствами островных координационных соединений.

Анализ современной литературы показывает, что несмотря на огромное количество двойных комплексных солей, описанных в литературе [1, 2], за небольшим исключением их состав ограничивается катионами и анионами одинакового заряда, что дает соотношение катионов и анионов 1:1, при этом двойные комплексные соли все чаще рассматриваются как соединения-предшественники для металлических или гибридных порошков, что требует расширения возможных составов, как за счет привлечения катионов и анионов различного заряда, так и получения солей с непрерывно варьируемым составом.

Двойные комплексные соли, в состав которых входят хлоропентамминные катионы родия(III), иридия(III), кобальта(III), хрома(III), рутения(III) и осмия(III) позволяют синтезировать двойные комплексные соли с двухзарядными и однозарядными анионами, хлоропентамминплатины(IV) позволяет также вовлекать трехзарядные анионы. Хлоропентаммины легкодоступны, могут быть синтезированы в том числе промышленно, устойчивы как в растворе, так и в твердой фазе, что упрощает получение двойных комплексных солей и их исследование. Наличие как координированной молекулы аммиака, так и хлорид-иона позволяет ожидать определенной структурной подвижности и наличия большего разнообразия структурных типов, чем в случае “скучных” правильных октаэдров гексамминов и гексагалогенометаллатов, которые имеют кубические высокосимметричные кристаллические структуры даже при наличии кристаллизационной воды. Наличие в ряду хлоропентамминов как платиновых металлов (Ru, Rh, Ir) так неблагородных (Co и Cr) со сходными структурными и термическими свойствами позволяет дополнительно разнообразить палитру соединений путем изоморфного замещения катионов.

Гексагалогенометаллаты являются классическими анионами, устойчивыми в растворе и твердой фазе, они доступны как для платиновых металлов

(таких как Pt, Ir, Os), так и для рения, что позволяет получать соли, содержащие не только металлы платиновой группы, но и рений. Для расширения знаний об упаковках координационных частиц, а также для изучения термической устойчивости координационных катионов в качестве аниона интересен и перренат, способный образовывать плохо растворимые соли с большинством координационных катионов. Трисоксалатометаллаты Co, Cr, Fe, Ir и Rh, которые имеют заряд $3+$ и могут образовывать соли состава 1:1 с катионами $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]^{3+}$.

Таким образом, в задачу исследования входило получение двойных комплексных солей различного дискретного состава на основе хлоропентаминов и гексамминов металлов VIII группы с хлоридными, оксалатными и кластерными анионами переходных металлов с зарядом $1-$, $2-$ и $3-$. Систематическая оптимизация методик синтеза соединений из водных растворов с целью увеличения их выхода и получения чистых продуктов с высокой степенью кристалличности или совершенных монокристаллов. Подробное изучение кристаллических структур полученных соединений методами порошковой рентгеновской дифракции и рентгеноструктурного анализа монокристаллов, а также проведение кристаллохимического анализа рядов изоформульных соединений с целью выявления их изоструктурности. Отдельной задачей исследования было изучение процессов термического разложения солей различного состава в инертной или восстановительной атмосферах и детальная характеристика фазового состава и морфологии металлических порошков, являющихся продуктами их термического разложения.

На момент начала данной работы сведения о синтезе, строении и свойствах двойных комплексных солей были отрывочными и не отличались полнотой и систематичностью. За последние 10–15 лет эта область развилась в крупное направление, находящееся на стыке координационной химии и химии твердого тела. На данном этапе успешно решаются задачи направленного синтеза соединений, в состав которых входят координационные частицы различного состава, геометрии и заряда. Основной упор делается на синтез соединений в

состав, которых входят металлы платиновой группы [2] и переходные металлы первого ряда Периодической Системы [1] с целью получения металлических порошков различного состава и морфологии и гетерогенных катализаторов на их основе. Использование дискретных катионов и анионов позволяет получить соединения дискретного состава, что не всегда отвечает практическим потребностям. Основной задачей данной работы была разработка методов синтеза соединений различного состава в рамках выбранной пары металлов путем варьирования катионов и анионов, условий синтеза, а также путем получения изоморфнозамещенных твердых растворов солей путем их совместной кристаллизации. В рамках работы необходимо было не только разработать оптимальные методики синтеза солей, приводящие к получению продуктов высокой фазовой чистоты и высоким выходом, но и разработать способы их получения как в виде порошков, так и в виде монокристаллов. Изучение термических свойств соединений позволяет подходить к выбору условий их термического разложения с целью контроля фазового состава и морфологии металлических порошков. Изучение представительных рядов металлических порошков различного состава и морфологии дает экспериментальный материал для установления закономерностей в свойствах металлических систем, труднодоступных для получения другими способами.

Термическое разложение соединений, содержащих тугоплавкие металлы, приводит к образованию твердых растворов этих металлов. Простота такого способа приготовления делает твердые растворы тугоплавких металлов легкодоступными для изучения в лабораторных условиях, поэтому эти металлические системы стали удобными моделями для изучения многих свойств тугоплавких систем, таких как термическое расширение, сжимаемость и устойчивость в экстремальных условиях, каталитическая и электрокаталитическая активность в различных реакциях, следование правилам Зена и Вегарда, искажения решеток при кристаллизации твердых растворов атомов различной химической природы и размера. Все эти характеристики являются важными

свойствами металлических систем и могут быть в дальнейшем использованы при создании новых материалов с заданными свойствами.

Поведению металлических систем под воздействием экстремальных температур и давлений в работе было уделено особое внимание в силу важности исследования низкосжимаемых тугоплавких систем под воздействием экстремальных условий. Разработанный метод синтеза многокомпонентных металлических твердых растворов из соединений-предшественников позволил получить сплавы, пригодные для исследования в экстремальных условиях, что заметно ускорило и упростило высокобарические исследования.

ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

2.1. Приборы, материалы и использованные методики

Синтезированные соединения изучали спектроскопически (ИК: «Bruker» IFS—85, 400–4000 cm^{-1} в KBr; КР: CCD Triplemate, SPEX с лазером 488 нм; УФ: SPECORD—M40 в кварцевой кювете; отнесение полос спектров проводили, сравнивая с [21]). дифракционно (рентгенофазовый анализ порошков: ДРОН—3М и ДРОН—SEIFERT—RM4, $R = 192$ мм, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр; рентгеноструктурный анализ монокристаллов: *AXS P4* или *STADI-4* с $\text{MoK}\alpha$ -излучением, графитовым монохроматором, $\theta/2\theta$ -сканирование в области углов θ 1,5–30,0°, при комнатной температуре) и термически (дериватограф Q—1000, в токе гелия или азота с навеской ~10–100 мг в Pt-тигле с крышкой, скорость нагрева была 5 или 10 °C/мин и прибор термического анализа STA 449 F1 Jupiter с QMS 403D Aëolos квадрупольным масс-спектрометром формы NETZSCH (Германия), прибор был соединен кварцевым капилляром, нагретым до 280°C, измерения проводили в токе гелия (30 мл/мин.) со скоростью 10 К/мин. в закрытом алюминиевом или платиновом тигле).

Металлические порошки изучали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM—6700F с приставкой для энергодисперсионного анализа EX—23000BU и на просвечивающем электронном микроскопе JEM—100CX. Плотность монокристаллов определяли методом тяжелой жидкости [22].

Исследования в условиях высоких давлений проводили в алмазных наковальнях с лазерным нагревом. Эксперименты проводили на линии ID-09A Европейского синхротронного центра (ESRF) при длине волны 0,4145 Å с размером пучка 10x15 μm^2 . Детектирование проводили на детекторе плоском MAR 555. Образец $\text{Ir}_{0,55}\text{Os}_{0,45}$ был изучен на линии 13id-D APS (длина волны была выбрана 0,31 Å, детектор CCD MAR 345, размер пучка 2x4 μm^2).

В экспериментах использовали кулету размером 250 или 120 μm . Рениевую гasketу продавливали до толщины 20 μm , а затем в центре просверливали отверстие размером $\frac{1}{2}$ кулеты. В качестве передающей давление среды использовали минеральное масло или неон при начальном давлении 1,3 атм. Давление оценивали путем определения положений дифракционной линии золота, используемого в качестве внутреннего стандарта [23]. Для этого в камеру между алмазами помещали отрезок золотой проволоки диаметром 5 и длиной 10 μm . Нагревание до температуры 3200 К проводили с помощью лазеров с двух сторон. Дифрактограммы были получены путем интегрирования двумерных картин. Параметры ячеек уточняли используя полный дифракционный профиль, одновременно для образца и золотого внутреннего стандарта уточнялись параметры ячеек, профильные параметры и параметры фона в виде полинома Чебышева 5-ой степени, используя пакет программ *Jana2006* [24].

Эксперименты при давлениях до 10 ГПа проводили в камере высокого давления типа “*Toroid*” (аналог наковален Бриджмена) в ИХТТ УрО РАН [25]. Смесь свежеприготовленных восстановлением в водороде рения и иридия или свежий образец их твердого раствора компактировали внутри графитового стаканчика, изолированного нитридом бора. Графитовый стаканчик помещали в центр держателя образца, сделанного из литографского камня. Эксперименты проводили при давлениях 2–9 ГПа и температуре 2000 °С в течение 2–15 минут. После окончания реакции и окончания образца, графитовый стаканчик аккуратно разламывали, а компактный образец истирали в ступке для проведения рентгенофазового анализа.

Эксперименты в области давлений 5–15 ГПа проводили на многопуассонном 2000 тонном прессе MAVO 6/8(x32) с кубическими элементами из карбида вольфрама [26], установленном на линии ID06–LVP Европейского синхротронного центра (ESRF) при длине волны 0,2296 Å с использованием линейного детектора GOS. Образец металлического порошка перемешивали с *h*-BN в объемном соотношении 1:1 и помещали в капсулу из *h*-BN (Goodfellow), которую помещали в 10/4 октаэдр из Cr:MgO с нагревателем из рениевой фольги.

Давление оценивали по уравнению состояния *h*-BN [27, 28], а температуру по уравнению состояния MgO [29, 30]. Образцы сжимали до давления 11–12 ГПа и нагревали до температуры 3100 К.

Дифрактограммы солей при нагревании получали на дифракционной линии BM–01A (Швейцарско-Норвежская станция, SNBL–ESRF), $\lambda = 0,68894 \text{ \AA}$. Образец помещали в кварцевый капилляр диаметром 0,5 мм (Hilgenberg GmbH, Germany) и записывали диафрактограммы каждые 20 секунд (каждые 3 К в температурной шкале) на плоский двумерный детектор PILATUS 2D. Длину волны ($\lambda = 0,68894 \text{ \AA}$) и расстояние между образцом и детектором калибровали по порошку LaB₆ (NIST SRM 660c) в качестве внешнего стандарта. Через образец пропускали ток 2-об.-%-H₂ в He (0,1–0,5 мл/мин), температуру поднимали со скоростью 10 К/мин до 1000 К. Температура калибровалась путем предварительной записи кривой термического расширения порошка серебра в качестве внешнего стандарта. Двумерные дифрактограммы интегрировали в одномерные с помощью компьютерной программы *SNBL software toolbox* [31]. Температурные зависимости дифрактограмм строились с помощью программы *Powder3D* [32]. Уточнение параметров ячеек, профильных параметров и соотношение фаз проводили параметрически в автоматическом режиме с помощью программы TOPAS v.5 [33]. Кривые охлаждения конечных металлических продуктов использовали для уточнения кривых термического расширения металлических твердых растворов. Таким образом изучали термическое разложение солей [Ir(NH₃)₅Cl][OsCl₆], (NH₄)₂[Ir_xOs_{1-x}IrCl₆], (NH₄)₂[Ir_{0,70}Re_{0,30}IrCl₆]. Термическое разложение в вакууме соли [Ru(NH₃)₅Cl][PtCl₆] изучали сходным образом на лабораторном приборе фирмы BRUKER, детали эксперимента приведены в тексте главы 5.

Электрокаталитическую активность порошков металлов оценивали в реакции окисления метанола в кислой среде. Для этого суспензию нескольких миллиграмм твердого металлического порошка наносили на печатный электрод из стеклообразного углерода площадью 0,12 см² (GC–SPEs, DropSens C110). Электрод с образцом помещали в водный раствор, содержащий 1 М метанола

и 1 М H_2SO_4 . Активность в реакции окисления метанола оценивали по положению пика окисления на кривой циклической вольтамперометрии, записанных при комнатной температуре на потенциостате Autolab PGSTAT (Eco-Chemie) после 5 минут кондиционирования. Печатный электрод из стеклообразного углерода имеет встроенный серебряный электрод, который позволяет скалировать потенциалы относительно стандартного водородного электрода после записи пары ферроцианид/феррицианид в качестве внутреннего стандарта.

2.2. Синтез соединений

Исходными соединениями являлись соли $A_2[MG_6]$ ($A = K, Na, NH_4$; $M = Re, Os, Pt, Ir$; $G = Cl, Br$), $[Ir(NH_3)_6]Cl_3$, $[Os(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $K_3[M(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ ($M = Fe, Co, Cr$), полученные по стандартным методикам [34–38]; $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $[Ir(NH_3)_5Cl]Cl_2$, синтезировали по усовершенствованным нами методикам [39, 40], а $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ – по оригинальной методике [41]. $[RhPy_4Cl_2]Cl$ синтезировали согласно [42], а $Cs_3K[Re_6S_8(CN)_6] \cdot 2H_2O$ – [43]. Соль $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 \cdot H_2O$ была также получена по усовершенствованной методике в виде монокристаллов, что позволило уточнить ее кристаллическую структуру [44], дополнительно было детально изучено ее термическое разложение.

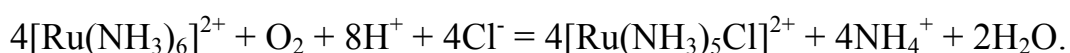
$[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Методика синтеза $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ была существенно усовершенствована по сравнению с [45–47]. Так как окислительный потенциал пары $Br^-/Br_2 = -1,065$ В и меньше, по сравнению с парой O_2/H_2O в кислой среде ($-1,229$ В), а пара $[Ru(NH_3)_6]^{3+}/[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ дает потенциал $+0,095$ В [48, 49], это делает возможным проводить реакцию окисления $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ до $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ не окислением бромной водой, как в классической методике, с выделением промежуточного полупродукта $[Ru(NH_3)_6][ZnCl_4]$, а путем прямого окисления $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$ воздухом в водном растворе в кислой среде.

Для синтеза к раствору 1 г $RuCl_3 \cdot 4H_2O$ добавляли 15 мл HCl (конц.) и порциями 15 мл аммиачного буферного раствора с $pH \sim 10$. Мгновенно образовывался черный осадок, представляющий собой гидроксид рутения. К кипящей смеси добавляли небольшими порциями 0,4 г цинковой пыли, при этом черный осадок растворялся, а раствор по мере добавления восстановителя из фиолетового становился зеленым, а затем желтым, что показывало окончание реакции:



pH раствора может быть при необходимости скорректирован до 11–12 добавлением порций концентрированного раствора аммиака или аммиачного

буфера. После охлаждения реакционную смесь фильтровали. Затем холодный отфильтрованный раствор $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ нейтрализовывали при охлаждении добавлением соляной кислоты до $\text{pH} = 3$. Раствор должен быть постоянно холодным во время нейтрализации. При достижении $\text{pH} = 3$ из раствора мгновенно выпадали игольчатые и шестигранные кристаллы. Нейтрализованный кислый раствор перемешивали в течение суток при комнатной температуре для полного протекания процесса окисления согласно общему уравнению:



Через сутки образовавшийся осадок $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ отфильтровывали, а маточник упаривали и дополнительно выделяли порцию целевого продукта. Выход в среднем составил 80 %. Чистоту соли контролировали по пороюкограмме [50] (22-1299). Электронный спектр поглощения (ν , cm^{-1}/ϵ , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$): 39160/612,34; 30520/1256,38 [49]. Элементный анализ: Ru (найдено/вычислено, %) – 34,9±0,2/34,54. ИК-спектр, cm^{-1} : 3262 с, 3159 с ($\nu(\text{NH}_3)$); 1619 ($\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$); 1300 ($\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$); 806 ($\rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$); 488, 456 ($\nu(\text{RuN})$).

RhBr₃, RuBr₃ и IrBr₃ для сравнения спектров и дифрактограмм получали согласно известным методикам путем прямого бромирования мелкокристаллических порошков металлов бромом при нагревании в кварцевых ампулах [51].

$[\text{M}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_6]$, $\text{M}^{\text{I}} = \text{Rh, Ir, Os, Ru}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Re, Os, Ir, Pt}$ [41, 52–57]: смешивали равные объемы 0,01–0,02 М, растворов нагретых до 40–50 °С, хлоридов хлоропентамминов перечисленных выше металлов и соответствующих солей гексахлорметаллатов, причем, последние брали в 5–10 % избытке. Через некоторое время из раствора образовывались мелкие кристаллы, которые отфильтровывали, промывали водой, ацетоном и сушили на воздухе. Выход 85-90 %.

$[M^I(NH_3)_5Cl][M^{II}Br_6]$, $M^I = Rh, Ir, Ru$; $M^{II} = Re, Os, Ir, Pt$ [58–61]: получали аналогично с выходом до 90 %. Для получения монокристаллов $[Rh(NH_3)_5Cl][PtBr_6]$ и $[Rh(NH_3)_5Cl][ReBr_6]$ в чашку помещали несколько мг $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$, заливали несколькими мл разбавленного раствора HBr , затем добавляли 0,1 М раствор $K_2[PtBr_6]$ или $(NH_4)_2[ReBr_6]$ в 0,1 М HBr , $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ полностью растворялся, а из раствора образовывались красные кристаллы игловидной формы.

$[M^I(NH_3)_5Cl]_2[M^{II}Cl_6]Cl_2$, $M^I = Rh, Ir, Ru, Co$; $M^{II} = Re, Os, Ir, Pt$ [41, 53–55, 62–65]. 10–20 мг $[M(NH_3)_5Cl]Cl_2$ заливали 0,01 М раствором гексахлорометаллата в 0,2 М HCl . Через неделю хлорометаммин растворялся с образованием прозрачных кристаллов в форме усеченных октаэдров с выходом до 90 %.

$[RhPy_4Cl_2]_4[Re_6S_8(CN)_6] \cdot 1,5H_2O$ [66]. Смешивали горячие насыщенные водные растворы 0,0125 г $[RhPy_4Cl_2]Cl$ (0,06 ммоль) и 0,0115 г $Cs_3K[Re_6S_8(CN)_6] \cdot 2H_2O$ (0,06 ммоль), мгновенно выпадал мелкий осадок кремового цвета, который через 30 минут отфильтровывали, промывали минимумом ледяной воды, ацетоном и сушили на воздухе. Выход 86 %. Выращивание монокристаллов соли проводили следующим образом. U-образную трубку наполовину заполняли горячим 3%-ным водным раствором агарозы и давали ему застыть. В одно колено трубки добавляли водный раствор 3–5 мг $[RhPy_4Cl_2]Cl$ в 0,5 мл воды, в другое – раствор 3–5 мг $Cs_3K[Re_6S_8(CN)_6] \cdot 2H_2O$ в 0,5 мл воды. Открытые концы трубки плотно закрывали и оставляли ее в темноте при комнатной температуре. Через 6 месяцев в результате диффузии растворов, в геле образовывались прозрачные желто-оранжевые кристаллы.

$[M(NH_3)_5Cl]_2[Re_6S_8(CN)_6] \cdot 3H_2O$, $M = Rh, Ru, Ir$ [67, 68]. Синтез проводили следующим образом. Эквимольные навески исходных $[M(NH_3)_5Cl]Cl_2$ и $Cs_3K[Re_6S_8(CN)_6] \cdot 2H_2O$ по отдельности растворяли в минимальном количестве

горячей воды, аккуратно смешивали и оставляли в темноте. Через неделю из растворов образовались кристаллы в форме красных иголок, которые отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход составил 90–95 % исходя из введенного количества кластерного анионного комплекса. Элементный анализ ($M = \text{Rh}$, вычислено/найденно), %: Rh + Re – 65,14 / 65,3±0,2. 0,026 г 0,09 ммоль). ИК-спектр ($M = \text{Ru}$), см^{-1} : 3433с, ($\nu\text{H}_2\text{O}$), 3236с, 3172с (νNH_3), 2113с (νCN), 1613ср ($\delta_d\text{HNNH} + \delta_d\text{HOH}$), 1305сл ($\delta_s\text{HNNH}$), 719сл ($\rho_r\text{NH}_3$), 403сл (νRuN). Монокристаллы отбирали из общей массы.

[Ir(NH₃)₆](ReO₄)₃·2H₂O [69]. Теплые растворы [Ir(NH₃)₆]Cl₃ и NH₄ReO₄ смешивали в мольном соотношении 1:3 и оставляли на сутки при комнатной температуре. Образовавшийся осадок в виде бесцветных иголок, пригодных для рентгеноструктурного анализа, отфильтровывали, промывали ледяной водой, ацетоном и высушивали на воздухе. Выход оказался 90–95 %.

[Pt(NH₃)₅Cl](ReO₄)₃·2H₂O [70]. Исходным соединением для синтеза служила соль Чугаева, [Pt(NH₃)₅Cl]Cl₃·H₂O, полученная фосфатным методом [34]. Для увеличения выхода к маточному раствору после фильтрации основной массы кристаллов добавляли избыток концентрированной соляной кислоты и оставляли на неделю [44]. Из раствора дополнительно образовывались бесцветные прозрачные игольчатые кристаллы, которые также отфильтровывали промывали ледяной водой, ацетоном и сушили на воздухе. Выход 70–75 %. Данные элементного анализа: для H₁₇N₅OCl₄Pt рассчитано, %: Pt 44,33; для H₁₅N₅Cl₄Pt рассчитано, %: Pt 46,22; определено, %: Pt 44,3±0,2 %. Из общей массы кристаллов также отбирали иглы, пригодные для рентгеноструктурного анализа.

Синтез **[Pt(NH₃)₅Cl](ReO₄)₃·2H₂O** проводили путем смешивания 10 мл горячих водных растворов [Pt(NH₃)₅Cl]Cl₃·H₂O (0,2 ммоль) и NaReO₄ (0,7 ммоль), через несколько минут из раствора образовывались бесцветные кристаллы в форме пластинок с размером до 0,5 мм, которые через час отфильтровывали на

стеклянном пористом фильтре, промывали ледяной водой, ацетоном и сушили на воздухе. Выход 75–80 %. Данные элементного анализа, найдено/расчитано %: Pt+Re 68,6±0,2/68,38. Из общей массы кристаллов также отбирали иглы, пригодные для рентгеноструктурного анализа.

[Pt(NH₃)₅Cl][M(C₂O₄)₃], [Ir(NH₃)₆][M(C₂O₄)₃] (M = Fe, Co, Cr) и [Co(NH₃)₆][Ir(C₂O₄)₃] [71, 72]. Синтез солей состава [Pt(NH₃)₅Cl][M(C₂O₄)₃], [Ir(NH₃)₆][M(C₂O₄)₃] (M = Fe, Co, Cr) и [Co(NH₃)₆][Ir(C₂O₄)₃] проводили следующим образом. К раствору соли [Pt(NH₃)₅Cl]Cl₃, [Co(NH₃)₆]Cl₃ или [Ir(NH₃)₆]Cl₃ добавляли эквимольное количество K₃[M(C₂O₄)₃] (M = Fe, Co, Cr, Ir), растворенных в минимуме воды. Мгновенно образовывались мелкокристаллические осадки, которые отфильтровывали, промывали водой, ацетоном и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 90–95 %. Для получения солей в виде монокристаллов использовали U-образные трубки, наполненные раствором агарозы (3 масс.%) в воде. В течение недели в середине трубок образовывались ромбические пластинчатые монокристаллы размером до 0,1 мм, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Порошковые дифрактограммы поликристаллических и монокристаллических образцов совпадали. Согласно данным элементного и рентгеноструктурного анализа, осадки представляли собой кристаллогидраты состава [Pt(NH₃)₅Cl][M(C₂O₄)₃]·4H₂O, [Ir(NH₃)₆][M(C₂O₄)₃]·3H₂O (M = Fe или Cr), [Pt(NH₃)₅Cl][Co(C₂O₄)₃]·2H₂O. В случае соли [Ir(NH₃)₆][Co(C₂O₄)₃] в зависимости от условий синтеза удается получить кристаллогидрат состава [Ir(NH₃)₆][Co(C₂O₄)₃]·H₂O в случае осаждения из горячего раствора (60 °C), либо безводную соль при осаждении из ледяного раствора (0 °C), причем, соль, полученная в виде монокристалла путем диффузии в геле, не содержит молекул кристаллизационной воды и изоструктурна с безводной солью, полученной из ледяного раствора. Изомерная соль [Co(NH₃)₆][Ir(C₂O₄)₃] не содержит молекул кристаллизационной воды.

Кристаллизация солей состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}$ или Cr) и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах не приводит к изменению их структуры или состава. Данные элементного анализа подтверждают состав полученных соединений.

$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_x\text{Re}_{1-x}\text{Cl}_6]$, $x = 0,4$ и $0,7$ [53]. К 10 мл 0,03 М раствора $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ добавляют 20 мл. солянокислого раствора, содержащего смесь $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ в заданных соотношениях. Мгновенно образовывались мелкокристаллический осадок черно-коричневого цвета, который отфильтровывали, промывали водой, ацетоном и сушили на воздухе.

$[\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$, $x = 0,5, 0,66, 0,8$ и $0,9$ [55]. Расчитанные количества $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ растворяли в воде и смешивали с раствором $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$. Осадок темно-коричневого цвета отфильтровали, промыли водой, ацетоном и высушивали на воздухе.

Две вышеперечисленные методики являются общими и могут быть применены и для совместной кристаллизации солей с другими комбинациями катионов и анионов, варьируя одновременно и катионную и анионную части удастся получить соли состава $[\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_y\text{Os}_{1-y}\text{Cl}_6]$. Состав варьировался таким образом, чтобы соотношение Ru:Os сохранялось 1:1.

На заключительном этапе работы были получены соли, содержащие в своем составе 5-ти и более металлов. Так, комбинируя все доступные хлоропентамминные катионы и гексахлорометаллатные анионы, удалось получить соли состава $[\text{Ir}_x\text{Rh}_y\text{Ru}_{1-x-y}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Os}_z\text{Pt}_p\text{Re}_{1-z-p}\text{Cl}_6]$ [73]. Составы полученных соединений приведены в таблице 1.

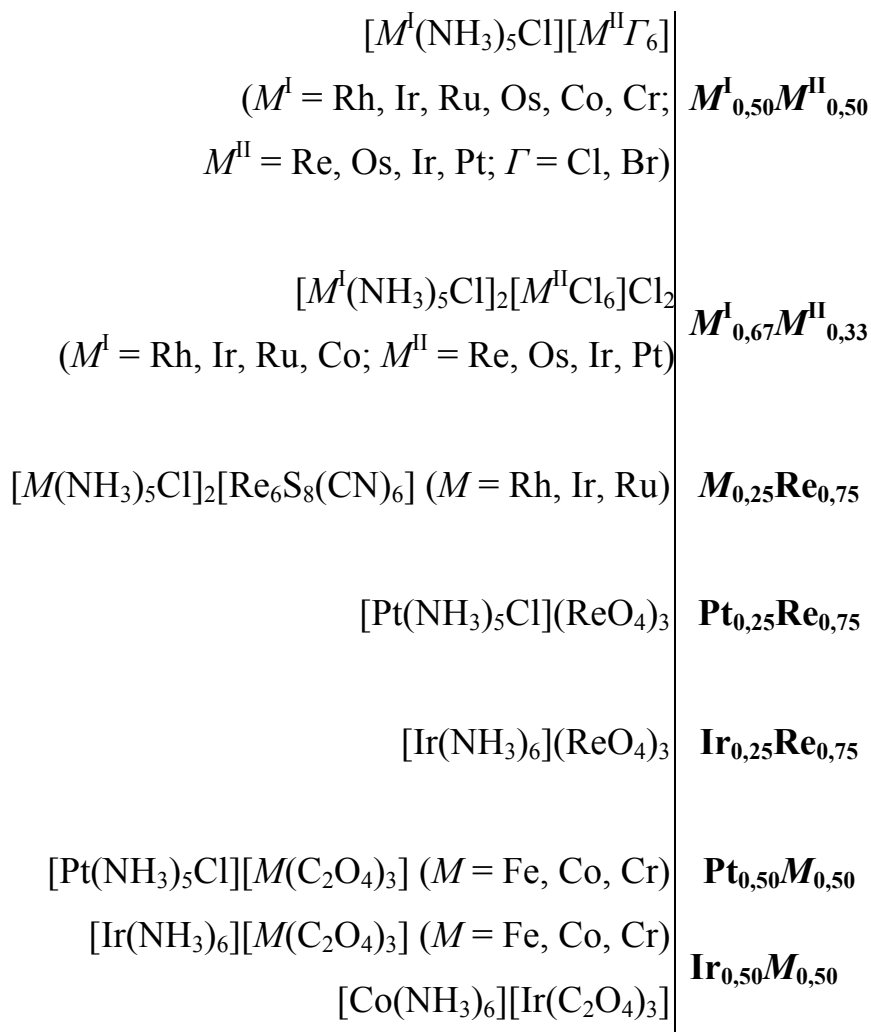
$(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}_x\text{Os}_{1-x}\text{Cl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}_x\text{Re}_{1-x}\text{Cl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}_x\text{Os}_{1-x}\text{Cl}_6]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}_x\text{Re}_{1-x}\text{Cl}_6]$ (состав варьировался во всем интервале концентраций) [53, 74–78]. В ранней работе [79] показано, что при добавлении к раствору смеси солей $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ и $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ раствора KCl образуется осадок, представляющий собой $\text{K}_2[\text{Pt}_x\text{Os}_{1-x}\text{Cl}_6]$. Соотношение металлов в анионной части строго соответствует их соотношению в исходном растворе и, таким образом, может варьироваться в широких пределах от чистой платиновой до чистой осмиевой соли. Аналогично, используя изоморфизм $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$, которые изоструктурны и образуют непрерывный ряд твердых растворов, относящихся к структурному типу $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, оказалось возможным получить соли состава $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}_x\text{Os}_{1-x}\text{Cl}_6]$, для этого в минимуме воды при нагревании растворяли $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$, в необходимом мольном соотношении, а затем добавляли насыщенный водный раствор NH_4Cl (или KCl) до полноты осаждения. Образовавшийся осадок, отфильтровали, промыли разбавленным раствором NH_4Cl (или KCl), ацетоном и высушивали на воздухе. Выход количественный. По данным рентгенофазового анализа, полученные продукты однофазны. Аналогичная методика может быть применена для широкого набора катионных и анионных координационных соединений, образующих изоструктурные ряды.

Таблица 1 Номинальный и определенный состав соединений-предшественников, содержащих 5 и 6 металлов.

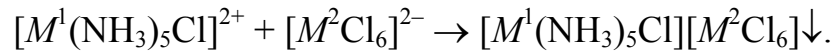
Номинальный состав соли-предшественника	Соотношение металлов согласно ЭДА
[Ir(NH ₃) ₅ Cl] _{0,20} [Rh(NH ₃) ₅ Cl] _{0,40} [Ru(NH ₃) ₅ Cl] _{0,24} [IrCl ₆] _{0,20} [ReCl ₆] _{0,40} [OsCl ₆] _{0,40}	Ir _{0,24(1)} Os _{0,21(1)} Re _{0,16(1)} Rh _{0,18(1)} Ru _{0,20(1)}
[Ir(NH ₃) ₅ Cl] _{0,33} [Rh(NH ₃) ₅ Cl] _{0,33} [Ru(NH ₃) ₅ Cl] _{0,33} [OsCl ₆] _{0,33} [PtCl ₆] _{0,33} [ReCl ₆] _{0,33}	Ir _{0,18(1)} Os _{0,25(1)} Pt _{0,14(1)} Re _{0,15(1)} Rh _{0,14(1)} Ru _{0,14(1)}
[Ir(NH ₃) ₅ Cl] _{0,20} [Rh(NH ₃) ₅ Cl] _{0,40} [Ru(NH ₃) ₅ Cl] _{0,40} [IrCl ₆] _{0,20} [OsCl ₆] _{0,40} [PtCl ₆] _{0,40}	Ir _{0,19(1)} Os _{0,16(1)} Pt _{0,22(1)} Rh _{0,17(1)} Ru _{0,26(1)}
[Ir(NH ₃) ₅ Cl] _{0,23} [Rh(NH ₃) ₅ Cl] _{0,46} [Ru(NH ₃) ₅ Cl] _{0,30} [IrCl ₆] _{0,23} [OsCl ₆] _{0,30} [PtCl ₆] _{0,46}	Ir _{0,23(3)} Os _{0,10(1)} Pt _{0,25(1)} Rh _{0,22(1)} Ru _{0,19(3)}
[Ir(NH ₃) ₅ Cl] _{0,27} [Rh(NH ₃) ₅ Cl] _{0,54} [Ru(NH ₃) ₅ Cl] _{0,20} [IrCl ₆] _{0,27} [OsCl ₆] _{0,20} [PtCl ₆] _{0,54}	Ir _{0,26(1)} Os _{0,05(1)} Pt _{0,31(1)} Rh _{0,23(1)} Ru _{0,15(1)}

ГЛАВА 3. Особенности кристаллизации двойных комплексных солей из водных растворов

Основным применением двойных комплексных солей на данный момент является получение при их термоллизе металлических наноразмерных порошков. Для получения металлических порошков в качестве соединений-предшественников можно использовать различные по составу двойные комплексные соли. К изменению состава комплекса (здесь имеется в виду соотношение металлов, входящих в состав двойной комплексной соли) приводит не только изменение заряда катиона или аниона, но и изменение условий синтеза при неизменных катионах и анионах. Использование следующих двойных комплексных солей позволяет получать композиции различного состава:



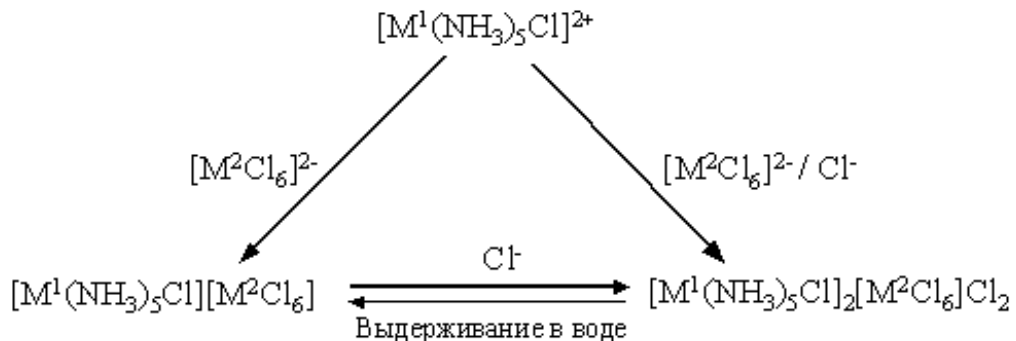
Полученные двойные комплексные соли как правило плохо растворимы в воде, не растворимы в органических растворителях и устойчивы на воздухе, все соли могут быть выделены с высоким выходом порядка 80–95 %. Осаждение из водного раствора двойной комплексной соли, содержащей в своем составе изозарядные катион и анион соответствует простейшему уравнению:



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



Общую тенденцию можно описать следующим образом:



Наличие двух возможных форм было показано для всех комбинаций хлоропентаамминнов и гексахлорометаллатов. Например, при взаимодействии растворов $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ и $K_2[PtCl_6]$ образуется соль состава $[Rh(NH_3)_5Cl][PtCl_6]$ с выходом 96 %. Однако, в присутствии соляной кислоты образуется соль состава $[Rh(NH_3)_5Cl]_2[PtCl_6]Cl_2$ с выходом 90 %. Соли $[Rh(NH_3)_5Cl]_2[PtCl_6]Cl_2$ и $[Rh(NH_3)_5Cl][PtCl_6]$ легко переходят друг в друга в воде или при добавлении соляной кислоты. Подробно кристаллизация солей $[M^1(NH_3)_5Cl][M^2Cl_6]$ и $[M^1(NH_3)_5Cl]_2[M^2Cl_6]Cl_2$ рассмотрена нами в работе [65]. Кратко суть подхода

к описанию образования солей типа $[M^1(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][M^2\text{Cl}_6]$ и $[M^1(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[M^2\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$ можно суммировать, опираясь на данные об их произведениях растворимости.

Рассматривая растворы как идеальные, на растворимость комплекса через произведение растворимости влияет концентрация ионов в растворе, поэтому, избыток одного из ионов повышает выход целевого продукта. Также, на растворимость исходных компонентов и солей типа $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$ влияет $[\text{Cl}^-]$:

$$\text{ПР}_I = [\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 9,0 \cdot 10^{-5} - [\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2;$$

$$\text{ПР}_{II} = [\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}]^2[\text{MCl}_6^{2-}][\text{Cl}^-]^2 - [\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2;$$

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

Значения ПР для солей оценивали как а) “*растворимость сверху*”: исходя из количества введенных в реакционную смесь исходных веществ и количеств выделенного продукта, можно оценить остаточные концентрации катионов и анионов в растворе, они и дадут значение $\text{ПР}_{\text{верх}}$; такой способ наиболее достоверен в случае комплексов типа $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$, так как их синтез ведется в течении долгого времени и можно считать, что достигается равновесие; б) “*растворимость снизу*”: точную навеску соли помещали в воду и после достижения равновесия, которое контролировали по электропроводности раствора, определяли количество оставшейся соли. В идеале оба значения растворимости должны совпадать, однако этого удается добиться не всегда, а истинное значение произведения растворимости лежит в промежутке между двумя значениями, которые приведены для некоторых солей в таблице 2.

В разбавленных водных растворах растворимость соли типа $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$ не зависит от концентрации хлорида. При отсутствии хлорид-иона или малой его концентрации наименее растворимым оказывается именно

этот комплекс. При повышении концентрации хлорида растворимость комплекса $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$ не изменяется, но заметно уменьшается растворимость комплекса типа $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$, что приведет к его кристаллизации. С дальнейшим увеличением концентрации хлорида наименее растворимым и будет кристаллизоваться исходный $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Описанные рассуждения можно проиллюстрировать графически с помощью логарифмической диаграммы зависимости концентрации катиона $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ от концентрации хлорида. Рассматривая растворы идеальными, а ионную силу раствора не зависящей от концентрации ионов, диаграмму удобнее строить в логарифмических координатах, тогда логарифмы концентраций будут связаны линейными уравнениями. Три линии на диаграмме описывают равновесия твердой фазы с раствором:

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

$$2\lg[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}] + \lg[\text{MCl}_6^{2-}] = \lg \text{PP}_{II} - 2\lg[\text{Cl}^-] - [\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2,$$

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

Уравнения можно преобразовать следующим образом:

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

$$\lg[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}] = 1/3\lg \text{PP}_{II} - 2/3\lg[\text{Cl}^-] - 1/3\lg A - [\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2,$$

$$\lg[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}] = 1/2\lg \text{PP}_{III} - 1/2\lg A - [\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6].$$

Таблица 2 Значения $PP_{\text{верх}}$ и $PP_{\text{низ}}$ некоторых двойных комплексных солей

<i>Соединение</i>	<i>$PP_{\text{низ}}$</i>	<i>$PP_{\text{верх}}$</i>
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$9,2 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$	—	$3,8 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$	—	$6,0 \cdot 10^{-11}$

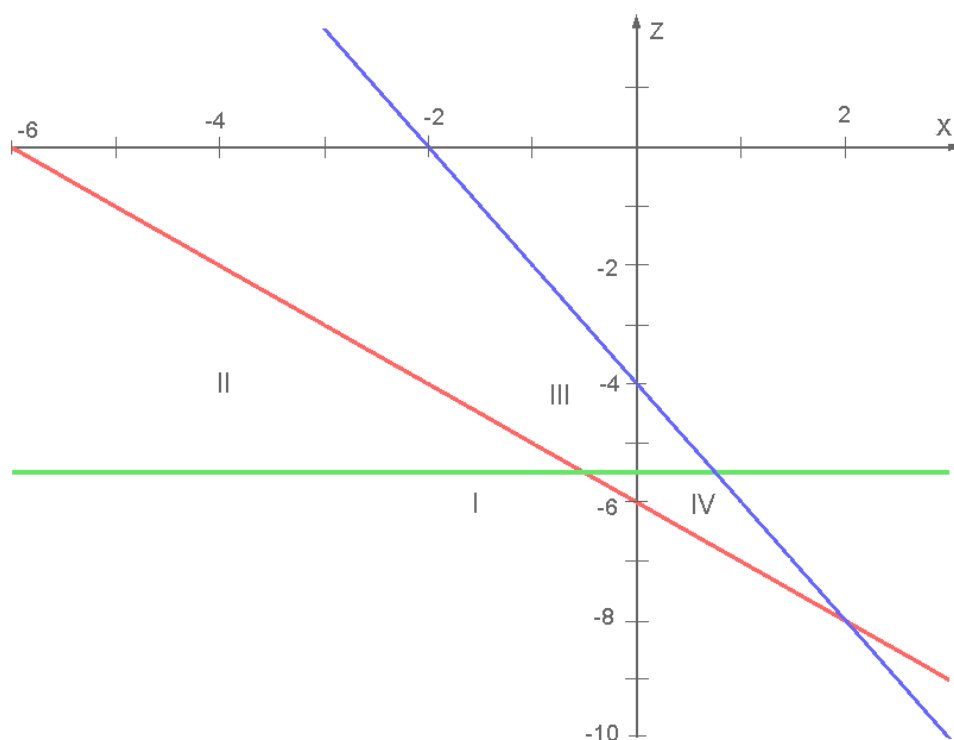


Рисунок 1 Сечение концентрационной диаграммы при $\lg[\text{MCl}_6^{2-}] = -1$ и $A = 1$. Ось X — $\lg[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}]$, ось Z — $\lg[\text{Cl}^-]$. Синим цветом показана плоскость А, зеленым — Б, красным — В

Если значения концентраций ионов попадают в область I на рисунке 1, то образование твердой фазы невозможно. При попадании в области II и III, достигаются пределы растворимости $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$ и $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$. В регионах IV и V достигается предел растворимости обеих солей, что приводит к их одновременной кристаллизации, но наименее растворимой будет $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$ или $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$, что в равновесии приведет к перераспределению между твердыми фазами и в конечном итоге образованию только одной из этих солей. Анализ таких диаграмм при различных значениях концентраций ионов позволяет определить пределы образования фаз для направленного синтеза солей обеих стехиометрий.

Соли с перренатом в анионе, а также со сложными кластерными и оксалатными анионами кристаллизуются с участием молекул воды, как правило, вода включается стехиометрически с образованием достаточно прочных кристаллогидратов. Тем не менее, кристаллизационная вода может быть легко удалена при нагревании до температуры 100–110 °С. Количество кристаллизационной воды было определено термогравиметрически и на основании данных рентгеноструктурного анализа.

Использование комбинаций катионов и анионов различного заряда и строения позволяет получать двойные комплексные соли с различным соотношением металлов. Тем не менее, все эти композиции являются дискретными и для некоторых металлов ограничены одним-двумя вариантами в силу ограниченного набора возможных устойчивых в водных растворах катионов и анионов (это, например, касается координационных соединений осмия, особенности кристаллизации двойных комплексных солей с участием хлоропентамина осмия(III) будут рассмотрены ниже). Получение тройных систем (содержащих одновременно три металла), известное для кластерных соединений, путем кристаллизации двойных комплексных солей на момент начала данной работы разработано не было.

Для того что бы выйти за рамки дискретных составов, необходимо было применить другой подход, который заключается в совместной одновременной

кристаллизации нескольких катионов или анионов в виде двойных комплексных солей аналогично синтезу солей состава $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}_x\text{Os}_{1-x}\text{Cl}_6]$.

Как будет показано ниже, изоформульные соли состава $[\text{M}^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}^{II}\text{Cl}_6]$ являются изоструктурными с близкими параметрами элементарных ячеек. Этот факт дает возможность получения путем их совместной кристаллизации твердых растворов замещения, где часть катионов или анионов изоморфно замещены. Такой подход был опробован для получения солей состава $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_x\text{M}_{1-x}\text{Cl}_6]$ ($M = \text{Re}$ или Os) или $[\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$. Состав твердых растворов двойных комплексных солей может варьироваться в пределах $0 < x < 1$, что позволяет получать при их пермолизе металлические порошки $\text{Ir}_y\text{M}_{1-y}$ ($M = \text{Os}, \text{Re}, \text{Ru}$) в интервале $0 < y < 0,5$. Состав твердых растворов двойных комплексных солей совпадает с составом раствора, из которого производится осаждение соли, что делает такой метод простым и воспроизводимым способом получения фаз с различным соотношением металлов.

Путем кристаллизации из растворов были получены катионнозамещенные соли состава $[\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$. Важным вопросом при их исследовании является сохранение соотношения металлов, введенных в раствор при осаждении и осадившихся в виде соли. Соотношение металлов для ряда солей было определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии после растворения точной навески соли или в продуктах разложения методом энерго-дисперсионного анализа (таблица 3 и рисунок 2). Кривая «введено-найдено» линейна во всем интервале концентраций, что говорит об отсутствии обогащения одним из металлов при кристаллизации твердых растворов солей типа $[\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$.

Возможность варьирования состава анионной части в двойной комплексной соли с получением бинарных металлических порошков в результате термического разложения солей подобного рода была показана и на другом примере. В работе [80] был разработан метод синтеза соли $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Ir}_x\text{Os}_{1-x}\text{Cl}_6]$. В результате термического разложения такой соли в атмосфере водорода образуется металлический порошок, относящийся к тройной системе, в данном случае,

металлический порошок оказался смесью ГЦК и ГПУ твердых растворов, тем не менее несмотря на очевидные достоинства такого синтетического подхода, его возможности систематически не изучались.

Таблица 3 Результаты элементного анализа солей и их твердых растворов

Ru/Ir Введено в раствор	Состав соли	Ru/Ir АЭС	Ru/Ir ЭДА
0,67/0,33	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$	0,67/0,33	0,64/0,36
0,40/0,60	$[\text{Ru}_{0,8}\text{Ir}_{0,2}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$	0,41 / 0,59	0,35 / 0,65
0,25/0,75	$[\text{Ru}_{0,5}\text{Ir}_{0,5}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$	0,25 / 0,75	0,20 / 0,80
0,33/0,67	$[\text{Ru}_{0,66}\text{Ir}_{0,34}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$	0,35 / 0,65	0,27 / 0,73

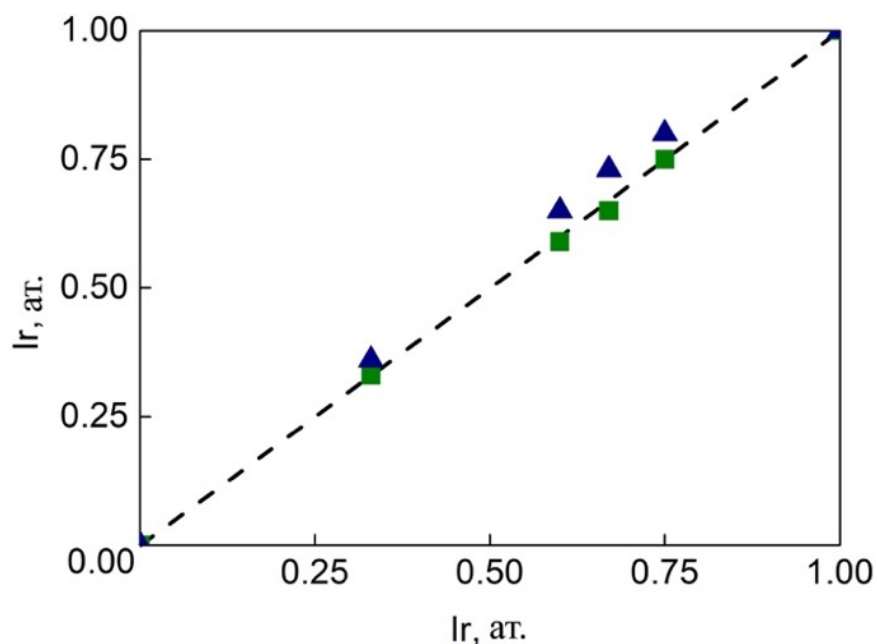


Рисунок 2 Доля иридия, введенная в раствор (ось абсцисс) и определенная (ось ординат) методами АЭС – квадраты – и ЭДА – треугольники

В рамках данной работы был разработан и систематически изучен не только синтез тройных, но и многокомпонентных систем (до 6-ти и более металлов одновременно) путем варьирования одновременно катионной и анионной частей в составе двойной комплексной соли. Так, исходя из псевдо-четырёхкомпонентной системы с участием катионов $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и анионов $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ и $[\text{OsCl}_6]^{2-}$, возможен синтез солей-предшественников для тройной металлической системы Ir—Os—Ru, которая, как будет показано ниже, имеет важное значение для геологии платиновых металлов (рисунок 3).

Составы солей в псевдо-четырёхкомпонентной системе $[\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_y\text{Os}_{1-y}\text{Cl}_6]$, описанной выше, соответствуют богатой по иридию части тройной диаграммы Ir—Os—Ru и охватывают половину фазовой диаграммы, при этом практически полностью покрывают предполагаемую область расслоения согласно литературным данным [81], как это показано на рисунке 3.

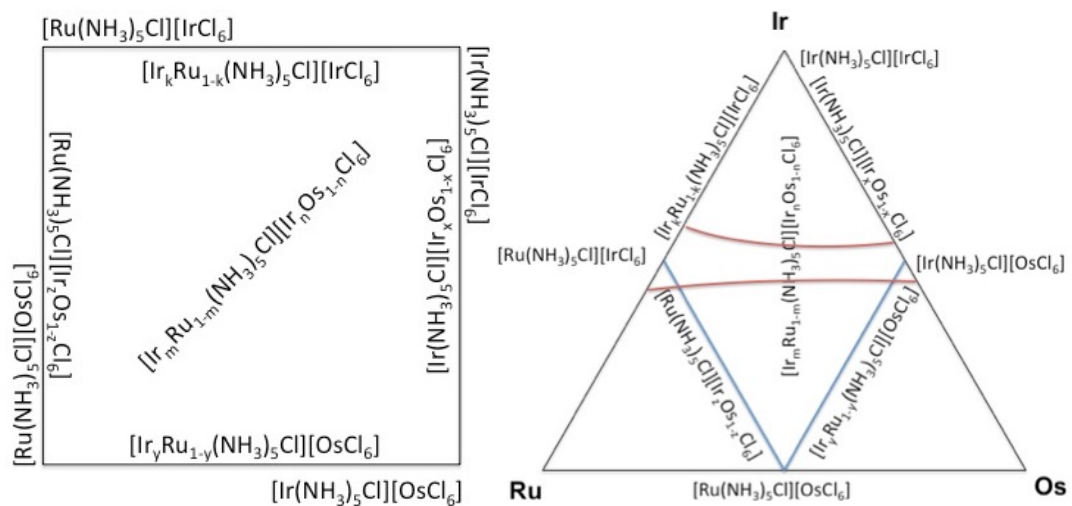


Рисунок 3 Псевдо-тройная диаграмма солей с участием катионов $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ вместе с анионами $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ и $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ (слева) и расположение металлических продуктов термолитиза, которые могут быть получены на их основе, на тройной диаграмме системы Ir—Os—Ru (справа). Красными линиями показана предполагаемая область расслоения на две фазы (ГЦК+ГПУ) твердых растворов согласно [81].

Практически, такие тройные металлические системы удается получить путем синтеза твердых растворов солей с одновременным варьированием катионной и анионной части состава $[\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_y\text{Os}_{1-y}\text{Cl}_6]$. В таблице 4 и графически на рисунке 4 приведены номинальные составы солей и составы металлических продуктов, полученных после термолиза. Также приведены фазовые составы полученных металлических продуктов и их кристаллографические характеристики. Такие металлические твердые растворы могут рассматриваться как модельные системы при исследовании металлических минералов группы осмистого иридия. Полученные твердые растворы были изучены при высоких температурах, а их коэффициенты термического расширения приведены в таблице 5.

На рисунке 5 схематически показана тройная диаграмма системы Ir—Os—Ru, построенной путем линейной экстраполяции бинарных диаграмм состояния, и составы металлических продуктов, полученных при термолизе двойных комплексных солей. Элементный анализ металлических продуктов, проведенный методом энерго-дисперсионного анализа показывает, что происходит лишь незначительное систематическое обогащение солей иридием, однако оно не выходит за пределы ошибки метода энерго-дисперсионного анализа (ЭДА) и возможно связано с различной чувствительностью ЭДА к иридию, осмию и рутению. Только крайние металлические твердые растворы оказались однофазными, что в целом соответствует фазовой диаграмме.

Закономерным развитием подхода совместной кристаллизации двойных комплексных солей является получение соединений-предшественников, содержащих одновременно 3, 4, 5 или 6 металлов. Нами был разработан способ получения соли состава $[\text{Rh}_{0,40}\text{Ir}_{0,20}\text{Ru}_{0,40}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_{0,20}\text{Os}_{0,40}\text{Re}_{0,40}\text{Cl}_6]$ при термическом разложении которой удалось получить однофазный ГПУ твердый раствор $\text{Ru}_{0,20}\text{Rh}_{0,18}\text{Ir}_{0,24}\text{Re}_{0,16}\text{Os}_{0,21}$. Это первый пример однофазного устойчивого гексагонального высокоэнтропийного сплава, полученного путем термолиза соединения-предшественника. В дальнейшем этим методом были получены

и другие 5-ти и 6-ти компонентные твердые растворы (таблица 1), более подробно описанные в заключительной 9 главе.

Твердые растворы Ir—Os удается получить во всем интервале возможных составов. Для синтеза использовалось термическое разложение не только двойных комплексных солей, но и смешанных солей состава $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}_x\text{Os}_{1-x}\text{Cl}_6]$. Такие соли удается получить путем совместной кристаллизации $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ при добавлении раствора хлорида аммония. Этот метод продуктивен не только для пары Ir—Os, но и для других систем. В частности, он был применен для получения металлических твердых растворов в двухкомпонентных системах Ir—Re, Pt—Os и Pt—Re. В этом случае аналогично кристаллизации твердых растворов двойных комплексных солей не происходит обогащения твердой фазы одним из металлов, что было проверено элементным анализом.

Невозможность получения солей с катионом $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и анионом $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ приводит к невозможности получения соединений-предшественников для богатых по рутению и осмию частей диаграммы Ir—Os—Ru, однако этого удается избежать путем синтеза солей с ионами $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и $[\text{OsCl}_6]^{2-}$. Катион $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ обладает сильными восстановительными свойствами, что затрудняет синтез солей с ним. Только взаимодействие с $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ приводит к образованию соли $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$.

Таблица 4 Результаты элементного анализа солей состава $[\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_y\text{Os}_{1-y}\text{Cl}_6]$

Номинальный состав соединения-предшественника	Состав $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Os}_{1-x-y}$ согласно ЭДА _y	$a_{\text{куб}}, \text{Å}$	$V/Z_{\text{куб}}, \text{Å}^3/\text{атом}$ ($Z = 4$)*	$a_{\text{гекс}}, \text{Å}$	$c_{\text{гекс}}, \text{Å}$	$V/Z_{\text{гекс}}, \text{Å}^3/\text{атом}$ ($Z = 2$)*	ГЦК/ГПУ % мас.
$[\text{Ir}_{0,20}\text{Ru}_{0,80}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_{0,20}\text{Os}_{0,80}\text{Cl}_6]$ $\text{Ir}_{0,20}\text{Ru}_{0,40}\text{Os}_{0,40}$	ГПУ– $\text{Ir}_{0,24}\text{Ru}_{0,36}\text{Os}_{0,40}$	—	—	2,721(2)	4,316(4)	13,832	0 / 100
$[\text{Ir}_{0,40}\text{Ru}_{0,60}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_{0,40}\text{Os}_{0,60}\text{Cl}_6]$ $\text{Ir}_{0,40}\text{Ru}_{0,30}\text{Os}_{0,30}$	$\text{Ir}_{0,44}\text{Ru}_{0,27}\text{Os}_{0,29}$ (две фазы)	3,839(2)	14,149	2,722(2)	4,339(4)	13,924	10 / 90
$[\text{Ir}_{0,50}\text{Ru}_{0,50}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_{0,50}\text{Os}_{0,50}\text{Cl}_6]$ $\text{Ir}_{0,50}\text{Ru}_{0,25}\text{Os}_{0,25}$	$\text{Ir}_{0,56}\text{Ru}_{0,19}\text{Os}_{0,25}$ (две фазы)	3,774(2)	13,437	2,719(2)	4,355(4)	13,941	20 / 80
$[\text{Ir}_{0,60}\text{Ru}_{0,40}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_{0,60}\text{Os}_{0,40}\text{Cl}_6]$ $\text{Ir}_{0,60}\text{Ru}_{0,20}\text{Os}_{0,20}$	$\text{Ir}_{0,68}\text{Ru}_{0,13}\text{Os}_{0,19}$ (две фазы)	3,824(2)	13,985	2,718(2)	4,363(4)	13,961	27 / 73
$[\text{Ir}_{0,80}\text{Ru}_{0,20}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_{0,80}\text{Os}_{0,20}\text{Cl}_6]$ $\text{Ir}_{0,80}\text{Ru}_{0,10}\text{Os}_{0,10}$	ГЦК– $\text{Ir}_{0,84}\text{Ru}_{0,06}\text{Os}_{0,10}$	3,832(2)	14,067	—	—	—	100 / 0

*) Для чистых металлов: $V/Z(\text{Ir})=14,156$, $V/Z(\text{Os})=13,983$, $V/Z(\text{Ru})=13,575 \text{ Å}^3/\text{атом}$

Таблица 5 Коэффициенты термического расширения трехкомпонентных твердых растворов в сравнении с чистыми металлами

Твердый раствор	$V_0/Z, \text{ \AA}^3$	$\alpha_0 \cdot 10^5, \text{ K}^{-1}$	$\alpha_1 \cdot 10^9, \text{ K}^{-2}$
ГПУ–Ir _{0,24} Ru _{0,36} Os _{0,40}	13,851(1)	1,1(2)	2,7(5)
ГЦК–Ir _{0,84} Ru _{0,06} Os _{0,10}	14,089(2)	0,55(1)	5(2)
ГЦК–Ir	14,155(2)	1,50(2)	9,6(3)
ГПУ–Ru	13,575(2)	1,57(2)	12,8(1)
ГПУ–Os	13,971(4)	1,36(1)	4,7(2)

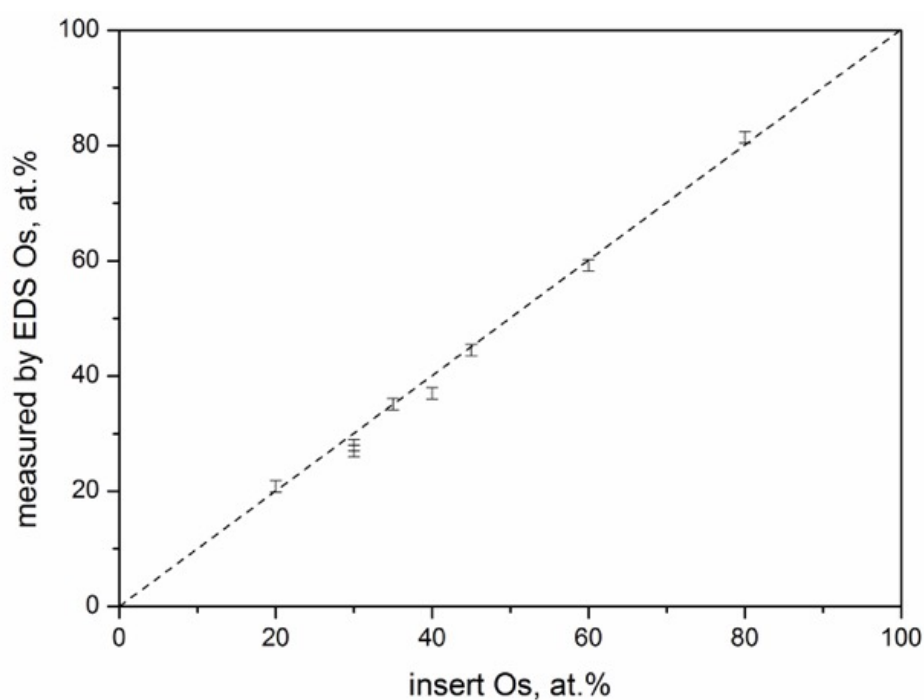


Рисунок 4 Состав бинарных сплавов Ir—Os, полученных путем термолиза смешанных солей $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}_x\text{Os}_{1-x}\text{Cl}_6]$ (состав определяли методом ЭДА в конечных металлических продуктах)

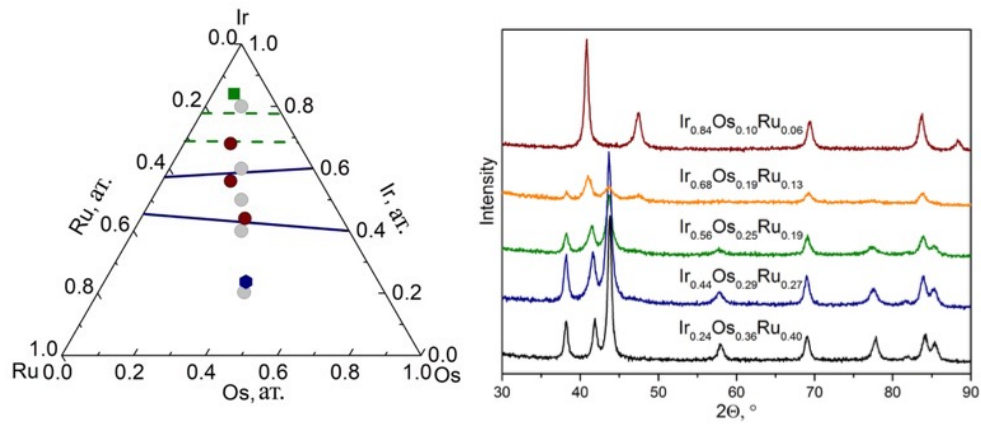


Рисунок 5 Слева: номинальные (серые кружки) и определенные методом ЭДА составы продуктов термолитза солей $[\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_y\text{Os}_{1-y}\text{Cl}_6]$ (Здесь и далее гексагон – ГПУ твердый раствор, квадрат – ГЦК, кружки – двухфазные образцы). Пунктирные линии соответствуют области расслоения на тройной фазовой диаграмме Ir—Os—Ru, полученной при моделировании в приближении идеальных растворов при температуре 2000 °C, сплошные линии соответствуют модели субрегулярных растворов Справа: Дифрактограммы полученных металлических порошков

ГЛАВА 4. Кристаллические структуры двойных комплексных солей

Установление кристаллического строения двойных комплексных солей является важным этапом их исследования. Индексирование дифрактограммы в первую очередь решает задачу установления однофазности полученных фаз, а значит и установления их индивидуальности. Так как термическое разложение смесей нескольких двойных комплексных солей различного состава и строения как правило приводит к образованию смесей нескольких фаз металлических продуктов, то для использования двойных комплексных солей в качестве соединений-предшественников при получении таких металлических фаз необходимо использовать именно фазово чистые двойные комплексные соли. Фазы солей различной стехиометрии, а также различные их полиморфные модификации подвергаются термическому разложению при разных температурах, через образование различных промежуточных продуктов, что делает многофазные смеси непригодными для использования в качестве соединений-предшественников.

Детальное исследование кристаллического строения двойных комплексных солей позволяет установить закономерности формирования плотных и плотнейших упаковок частиц различной формы (квадратные, октаэдрические или тетраэдрические) и симметрии (симметричные или искаженные квадраты или октаэдры). Исследование рядов изоформульных соединений, состоящих из частиц различного размера или функциональности (например, замена хлорида на фторид или бромид) позволяет установить зависимость между формированием водородных связей или специфических взаимодействий на образование таких плотных и плотнейших упаковок. Для анализа кристаллических структур солей удобно классифицировать их по строению координационных частиц, что было сделано в работе [2]. Ранее рядом авторов были подробно изучены закономерности кристаллического строения двойных комплексных солей,

относящихся к типам “квадрат-квадрат”, “октаэдр-октаэдр”, “квадрат-октаэдр”, а так же “искаженный октаэдр-квадрат”. В данной работе наибольшее внимание уделено анализу кристаллического строения солей типа “искаженный октаэдр-октаэдр”, “искаженный октаэдр-тетраэдр”, а так же “искаженный октаэдр-октаэдрический кластер” [1, 2].

Не все двойные комплексные соли удается получить в виде монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Именно поэтому кристаллические структуры многих из них приходится решать и уточнять на основе метода рентгеновской дифрактометрии поликристаллов. С развитием метода (как аппаратурной составляющей, так и программного обеспечения) расшифровка кристаллической структуры поликристаллических фаз из сложнорешаемой (а часто и просто нерешаемой) задачи превратилась в рутинный эксперимент. К настоящему времени, в литературе появилось достаточное число исчерпывающих руководств по установлению кристаллических структур на основании анализа только данных рентгеновской дифрактометрии поликристаллов, причем полученных на серийных лабораторных дифрактометрах. Отметим здесь основные работы, а именно появившиеся в последнее время коллективные монографии [82, 83] и обзорные статьи [84–86]. Тем не менее, несмотря на значительный прогресс в данной области, все-таки существуют ограничения в применении метода. Во-первых, требования к качеству и полноте исходных данных достаточно жесткие и не всегда удается получить массивы экспериментальных данных, пригодные для решения и уточнения неизвестной кристаллической структуры [87]. Во-вторых, практически невозможно достоверно решать структуры с большим количеством атомов в независимой части ячейки без привлечения дополнительной информации о геометрии молекул и их относительном расположении в кристаллической структуре [83].

Наиболее сложной частью установления новой структуры является индентификация, а также нахождение структурного мотива и построение полной модели, которая затем будет уточнена методом полнопрофильного анализа

по Ритвельду. Именно поэтому метод рентгеноструктурного анализа монокристалла не теряет своего значения, особенно при установлении кристаллических структур соединений, не имеющих изоструктурных аналогов.

Для уточнения положения легких атомов в кристаллических структурах двойных комплексных солей Корольковым [88] был предложен алгоритм, основанный на анализе отдельных интенсивностей, полученных при разложении дифракционного профиля. В целом, интенсивность дифракционных линий зависит от распределения электронной плотности, поэтому уточнение положения легких атомов в кристаллической структуре при наличии тяжелых фрагментов, таких как атомы металлов, может быть затруднено. Для решения этой проблемы в наборе интенсивностей выбирались такие, величина которых в большей степени зависит от положения легких атомов и таким образом только они учитывались при уточнении структурных параметров лигандов. Так были уточнены некоторые кристаллические структуры двойных комплексных солей. Этот метод в целом основан на методе интегральных интенсивностей, развитым ранее Виллем [89]. Несмотря на высокую достоверность полученных структурных параметров, этот метод обладает серьезными недостатками. Во-первых, он требует “ручного” анализа большого массива индивидуальных интенсивностей и в общем случае не может быть автоматизирован. Во-вторых, не всегда в структуре удается найти такие индивидуальные интенсивности, значения которых полностью зависят от структурных параметров легких атомов. К том уже, анализ индивидуальных интенсивностей перекрывающихся рефлексов накладывает ограничения на качество и полноту дифракционных данных.

Установление кристаллической структуры методом порошковой дифракции значительно упрощается при использовании информации о строении полиэдров или молекул, образующих кристалл, межатомных и межмолекулярных расстояний, упаковки молекул в кристалле. Одним из перспективных подходов является алгоритм, реализованный в программном комплексе FOX [90]. Основой данного подхода является метод Монте-Карло, реализованный в прямом пространстве. Если геометрия структурных блоков известна, то на первом этапе

расшифровки кристаллической структуры необходимо найти положения их центров масс в ячейке и взаимную ориентацию. Далее проводится уточнение отдельных характеристик блоков методом Ритвельда. Такой подход, первоначально разработанный для установления кристаллических структур сложных гидридов металлов, зарекомендовал себя как быстрый, эффективный и относительно простой метод установления кристаллических структур как органических, так и сложных неорганических фаз [91]. Именно этот метод показал себя в качестве наиболее эффективного при решении кристаллических структур ДКС методом порошковой дифракции, некоторые примеры которых будут приведены ниже.

Кристаллическое строение $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$ было первично установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристалла [61], качество которого, впрочем, было невысоким ($R = 14,9\%$). Тем не менее, имелись геометрические характеристики, на которые можно было ориентироваться при отработке методики расшифровки и уточнения кристаллических структур, основанных на методе порошка. $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$ кристаллизуется в триклинной сингонии. Изначально, параметры элементарной ячейки были взяты из монокристалльного эксперимента, однако в общем случае они могут быть получены и путем прямого индцирования порошковой дифрактограммы. Объем элементарной ячейки позволяет разместить 8 октаэдров (4 катиона и 4 аниона), таким образом, независимых катионов и анионов окажется по 2. Исходную модель строили с помощью комплекса программ FOX [90, 92]. 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 углами 90° , расположенными произвольно в элементарной ячейке. На нулевом цикле уточнения было проведено разложение профиля дифрактограммы на одиночные отражения методом Ле Бэйла [93], когда интенсивности рассматриваются как уточняемые параметры. Полученные профильные параметры линий в дальнейшем не уточнялись. Затем, при зафиксированной 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 (каждый цикл состоял из 10^6 шагов). В результате суммарный R-фактор составил $\sim 15\%$, что свидетельствует о правильности нахождения модели. Уточнение структурных и профильных параметров методом Ритвельда проведено с помощью комплекса программ *Jana2006* [24]. На первом этапе были уточнены параметры фона (полином 10 степени), параметры профиля линий в виде функции псевдо-Войта, параметры ячейки, сдвиг нуля и сдвиг образца относительно оси гониометра. На втором этапе были уточнены структурные параметры катионов и анионов с использованием ограничений на длины связей и углы между ними, взятые исходя из известных литературных данных. Параметры тепловых колебаний были заданы для всех атомов одинаковыми ($U_{\text{изо}} = 0,03 \text{ \AA}^2$) и на этом этапе не уточнялись. На третьем этапе уточнялись все указанные выше параметры. С помощью методики Марш-Доллазе была учтена преимущественная ориентация кристаллитов в образце в направлении $[1\ 0\ 0]$ (рисунок 6). Конечные R_p и R_b составили 4,8 и 9,5 %, соответственно. Аналогичным образом были уточнены структуры солей состава $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$ и $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$ [60].

Описанный алгоритм является универсальным для двойных комплексных солей и координационных соединений в целом. Подход позволяет “*ab initio*” определять кристаллические структуры солей, основываясь даже на дифракционных данных сравнительно низкого качества (при наличии дополнительных уширений дифракционных линий, связанных с образованием частиц малого размера или при наличии слабой предпочтительной ориентации кристаллитов в исследуемом образце) и средней полноты. В некоторых случаях такой алгоритм требует не только установления положения и взаимной ориентации тяжелых фрагментов кристаллической структуры, но и нахождения положения молекул кристаллизационной воды, что требует расчета разностных карт электронной плотности. Следующий пример показывает последовательность действий при необходимости нахождения положения молекул кристаллизационной воды, который так же может быть применен и при нахождении кристаллической структуры двойной комплексной соли, изначально известной лишь частично.

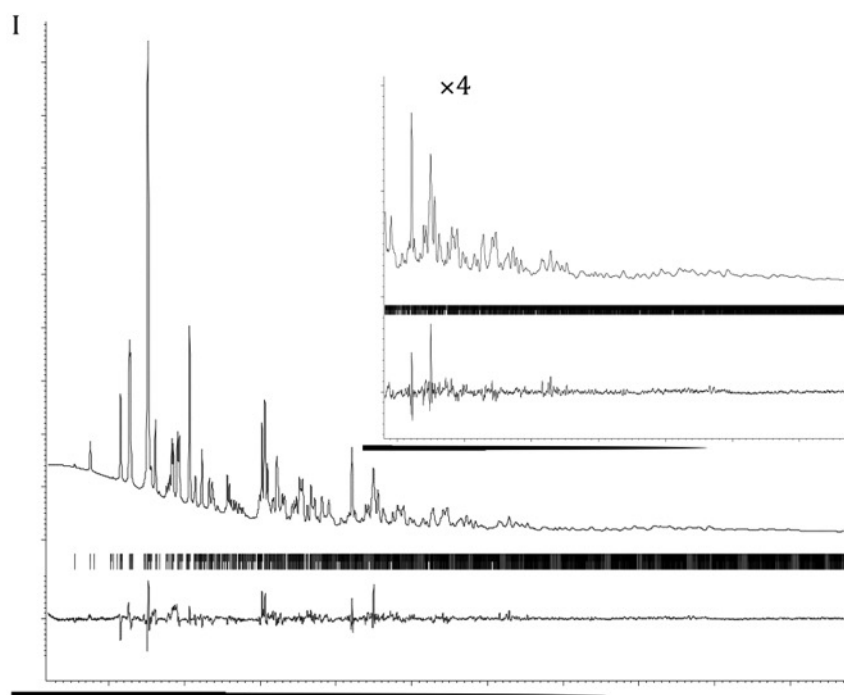


Рисунок 6 Результат уточнения методом Ритвельда кристаллической структуры $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$: экспериментальная кривая (*вверху*); разность между экспериментальной и рассчитанной кривыми по результатам уточнения (*внизу*); рассчитанные положения рефлексов обозначены вертикальными отрезками

Монокристаллы соли $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получить не удалось. Уточнение кристаллической структуры также проводилось по схеме, описанной выше. Исходную модель строили с помощью комплекса программ FOX. Дифрактограмму индицировали по аналогии с $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [94], затем уточняли параметры элементарной ячейки и профильных параметров методом Ле Бэйла с помощью комплекса программ *Jana2006*. Для решения кристаллической структуры в качестве стартовой модели использовали правильный октаэдр IrN_6 с расстояниями $\text{Ir}-\text{N}$ 2,05 и правильный тетраэдр ReO_4 с расстояниями $\text{Re}-\text{O}$ 1,75 Å, которые располагали произвольно в элементарной ячейке. На нулевом цикле уточнения было проведено разложение профиля дифрактограммы на одиночные отражения методом Ле Бэйла. Полученные профильные параметры линий в дальнейшем не уточнялись. Затем, при фиксированной геометрии

октаэдров (межатомные расстояния варьировались в пределах $\pm 0,02 \text{ \AA}$, а валентные углы $\pm 0,1^\circ$), было проведено 5 независимых циклов поиска модели методом Монте-Карло (каждый цикл состоял из 10^6 шагов). В результате суммарный R -фактор составил $\sim 10 \%$, что свидетельствует о правильности нахождения модели. Уточнение структурных и профильных параметров методом Ритвельда проводили с помощью комплекса программ *Jana2006*. На первом этапе были уточнены параметры фона (полином Чебышева 6 степени), параметры профиля линий в виде функции псевдо-Войта, параметры ячейки, сдвиг нуля гониометра и сдвиг образца относительно оси гониометра. На втором этапе были уточнены структурные параметры катионов и анионов с использованием указанных ранее ограничений на длины связей и валентные углы. Параметры тепловых колебаний были заданы для всех атомов одинаковыми ($U_{\text{изо}} = 0,03 \text{ \AA}^2$) и на этом этапе не уточнялись. Положение молекул кристаллизационной воды было определено путем анализа разностной карты Фурье. Наиболее интенсивные пики электронной плотности были выбраны в качестве атомов кислорода молекул воды. Их параметры также уточнялись на последнем этапе, где уточнялись все указанные выше параметры одновременно. С помощью функции March-Dollase была учтена преимущественная ориентация кристаллитов в образце в направлении $[1\ 0\ 1]$. В результате уточнения R_p и R_b составили 6,33 и 12,77 %, соответственно.

Как указывалось выше, соль $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ изоструктурна солям состава $[\text{M}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ru}, \text{Co}, \text{Rh}$). Катион $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ часто используется для кристаллизации молекул ДНК или белков [95–97], но кристаллические структуры солей с участием этого катиона кроме $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [72] до сих пор изучены не были, хотя известны кристаллические структуры солей с участием других гексамминных катионов. Соль $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является первым примером достаточно простого соединения с участием катиона $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, охарактеризованного структурно.

Соль кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/c$ с $Z = 4$, $a = 10,061(2)$, $b = 12,818(4)$, $c = 14,938(4) \text{ \AA}$, $\beta = 102,73(1)^\circ$, $V = 1879,22 \text{ \AA}^3$,

$d_{\text{выч}} = 3,821 \text{ г/см}^3$. Структура депонирована в базе данных ICSD под номером 424948. Расстояния Ir—N составляют 1,97–2,05 Å при значениях углов $\angle \text{N—M—N}$ 88–92°. Катионы $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ находятся на плоскости симметрии таким образом, что лиганды связаны попарно, а два аксиальных атома азота лежат на плоскости. Детальный кристаллохимический анализ кристаллических структур солей $[\text{M}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ru}, \text{Co}, \text{Rh}$) был проведен ранее в [69, 94], однако авторами не была отмечена важная особенность этих структур, а именно их неизоструктурность с изоформульными перхлоратными солями. В работах [98, 99] определена кристаллическая структура соли состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$. Соль кристаллизуется без молекул кристаллизационной воды, что связано с меньшим размером аниона и возможностью более плотной упаковки частиц. Соль обладает определенной структурной подвижностью – соединение имеет обратимый фазовый переход при температуре около 100 К. Изоформульная ей соль состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обратимо теряет кристаллизационную воду при температуре около 100 °С. Безводный псевдополиморф неизоструктурен перхлоратному аналогу и его дифрактограмма может быть проиндексирована в группе симметрии $P 2/m$. Термическое поведение солей состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3$ было изучено дифференциальной сканирующей калориметрией, однако они не имеют полиморфных превращений в интервале 77–570 К, что и отличает их от перхлоратных аналогов. Такое поведение может быть связано с размерными эффектами.

Отдельно стоит остановиться на описании кристаллической структуры соли состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 7). Соль содержит хлоропентаминный катион, как и соли состава $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$ ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Cr}, \text{Os}$), но заряд катиона не 2+, а 3+, что вызывает изменение стехиометрии соли и как следствие изменение ее строения. Кристаллическая структура соли была установлена и уточнена методом рентгеноструктурного анализа монокристалла в группе симметрии $P2_1/n$ с параметрами элементарной ячейки $a = 10,3476(2)$, $b = 12,8955(2)$, $c = 14,3536(3)$ Å, $\beta = 105,241(1)^\circ$, $V = 1847,94(6)$ Å³, $Z = 4$, $d_x = 3,962 \text{ г/см}^3$, $\mu = 27,3 \text{ мм}^{-1}$ в полноматричном приближении, используя

8116 независимых отражений до $R = 0,0438$ (для 6406 отражений с $I > 2\sigma(I)$ до $R = 0,0291$). Структура депонирована в банке данных ICSD под номером 416499.

Общий вид кристаллической структуры соли состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показан на рисунке 7. Кристаллическая структура состоит из катионов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$, трех кристаллографически независимых анионов ReO_4^- и двух кристаллографически независимых молекул кристаллизационной воды. Все частицы занимают общие положения. Средние расстояния внутри катионов и анионов составляют $\text{Re}-\text{O}$ $1,71 \pm 0,03$ и $\text{Pt}-\text{N}$ $2,05 \pm 0,02$ Å. Углы не отличаются от идеальных (тетраэдрических для анионов и октаэдрических для катионов) не более чем на $2,6^\circ$. В кристаллической структуре обнаруживается сеть водородных связей с участием молекул кристаллизационной воды. Каждый катион окружен 12 анионами, а каждый анион окружен 4 катионами, образующими практически идеальный тетраэдр. Частицы образуют слои, перпендикулярные направлению $[1\ 0\ 1]$, при этом гексагональный слой, образованный катионами $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$, следует за двумя гексагональными слоями, образованными анионами. Кристаллизационная вода занимает тетраэдрические пустоты между анионными слоями (рисунок 8). Такая упаковка отличается от упаковки частиц в $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, так как ReO_4^- крупнее Cl^- .

Для получения двойной комплексной соли состава 1:1 с катионами $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ и $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ необходимо использовать трехзарядные анионы. В качестве таких анионов были выбраны оксалатные комплексы $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$). Соли с такими анионами позволяют, во-первых, расширить представления о кристаллическом строении солей с октаэдрическими катионами, а, во-вторых, получить соли, которые могут быть предшественниками металлических порошков, содержащих вместе с платиновым металлом благородный металл, такой как Fe, Co или Cr. Оксалатные комплексы как правило обладают низкой термической устойчивостью и чувствительностью к свету, что позволяет также расширить представления о характере термического разложения солей.

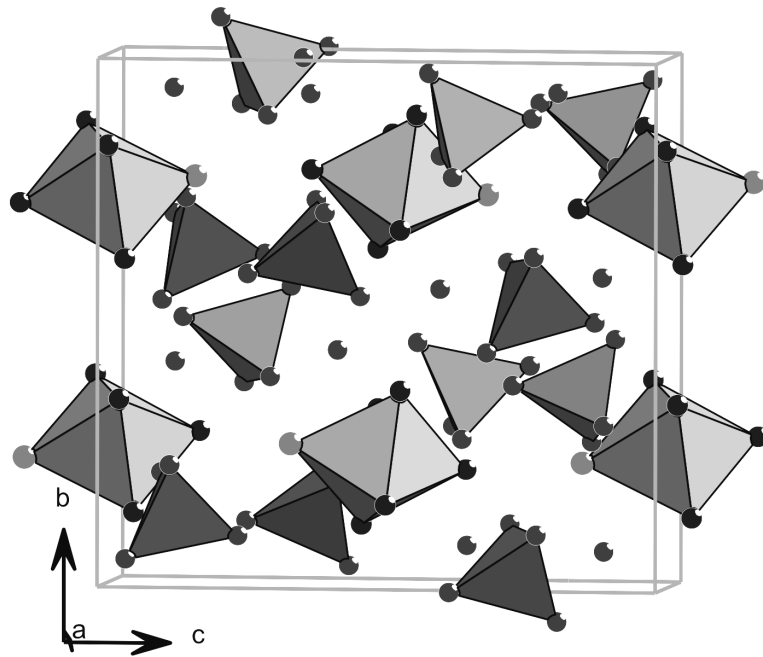


Рисунок 7 Общий вид кристаллической структуры $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

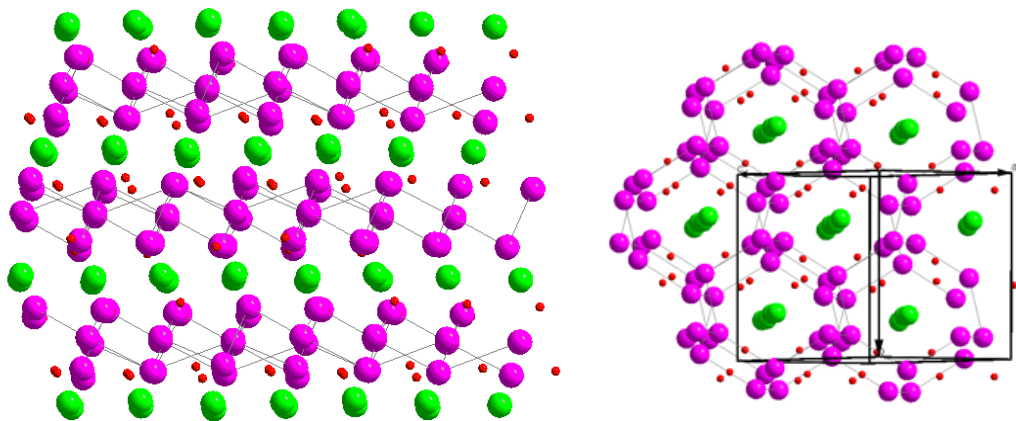


Рисунок 8 Общий вид кристаллической структуры соли состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вдоль (слева) и перпендикулярно (справа) оси x . Показаны только центральные атомы Pt (светлые кружки) Re (темные кружки) и молекулы кристаллизационной воды (точки)

Соли состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}$ или Cr) изоструктурны между собой, тогда как соль состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет кристаллическую структуру отличную от аналогов (таблица 6). Аналогичная ситуация наблюдается и в случае калийных солей состава $\text{K}_3[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ соли с $M = \text{Fe}$ или Cr изоструктурны, но соль с $M = \text{Co}$ имеет отличную от них структуру.

Геометрические характеристики катионов и анионов в кристаллических структурах всех трех солей не отличаются от значений для других соединений, содержащих эти катионы и анионы. В связи с этим, наибольший интерес представляет взаимное расположение катионов и анионов в кристаллических структурах. В кристаллических структурах солей $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}$ или Cr) катионы и анионы образуют слои, расположенные по типу AB , с расстояниями 4,8–4,9 Å, между слоями можно выделить каналы с диаметром 4,5–5,5 Å, заполненные молекулами кристаллизационной воды (рисунок 9). Расстояния между металлами варьируются от 5,48–5,88 для $\text{Pt} \dots \text{Fe}$ до 7,20–7,78 для $\text{Pt} \dots \text{Pt}$, расстояния $\text{Fe} \dots \text{Fe}$ в пределах 6,28–7,58 Å. Для соли состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ характерны меньшие расстояния между плоскими слоями, равные 2,6–3,6 Å, с расстояниями $\text{Pt} \dots \text{Co}$ 5,41–6,00 Å, которые расположены друг над другом по типу AB .

Аналогично, соли состава $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Cr}$) изоструктурны между собой и не изоструктурны с солями $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, причем дифрактограмма безводной соли $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, полученной путем нагревания $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ до 70 °С, не совпадает с дифрактограммой рассчитанной для безводной соли, полученной в виде монокристалла. Моногидрат и безводная соль, полученная в виде монокристалла, также неизоструктурны между собой. Важно отметить, что изомерные соли $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ изоструктурны между собой.

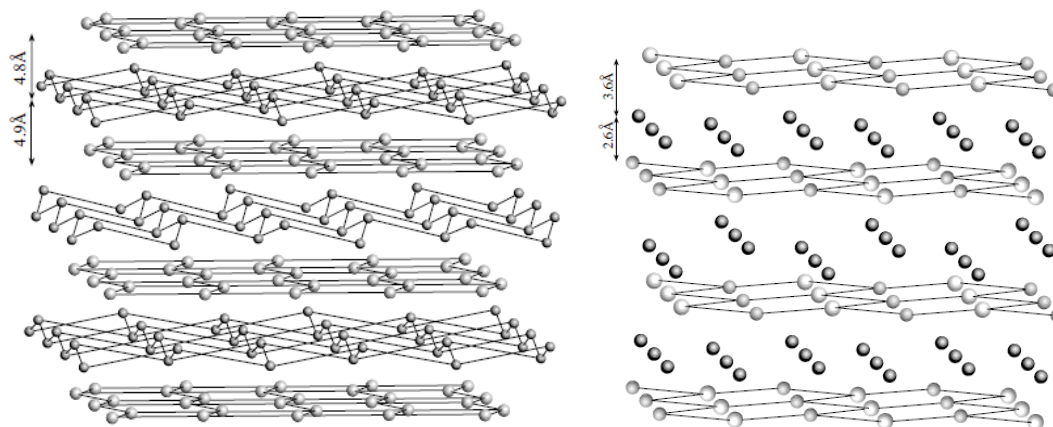


Рисунок 9 Взаимное расположение катионов и анионов в кристаллических структурах солей $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}$ или Cr) и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (справа). Позиции атомов Pt показаны светлым, атомов Fe, Co или Cr – серым

Таблица 6 Рентгенографические характеристики полученных соединений, параметры эксперимента рентгеноструктурного анализа монокристалла и некоторые геометрические характеристики катиона $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$

Состав	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
M_r	575,39	571,54	542,48
ПГС	<i>Pccn</i>	<i>P2₁</i>	<i>Pccn</i>
$a, \text{Å}$	39,0123(2)	8,5158(2)	38,901(2)
$b, \text{Å}$	13,7232(7)	12,6409(4)	13,7267(7)
$c, \text{Å}$	14,8990(8)	8,5726(3)	14,9141(8)
$\beta, ^\circ$	90	105,000(3)	90
$V, \text{Å}^3$	7976,5(4)	891,38(24)	7963,9(7)
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	2,33	2,50	2,30
Z	16	2	16
R_1 для $I > 2\sigma_I$	0,0509	0,0218	0,0511

Определенный интерес представляет взаимное расположение катионов и анионов в структурах солей состава $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Cr}$) и $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Кристаллографические характеристики солей приведены в таблице 7. Общей особенностью строения рассматриваемых соединений является слоистое расположение катионов и анионов. Структуру каждого из них можно рассматривать как упаковку гексагональных слоев, построенных из катионов и анионов. Слои, заполненные катионами, чередуются со слоями, заполненными анионами. Такие слои показаны на рисунках 10 и 11. Молекулы кристаллизационной воды в структуре $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ располагаются в пустотах между слоями катионов и анионов. Так как размеры пустот достаточно велики по сравнению с размерами молекул воды, то вода может легко удаляться из них и входить обратно, что мы и наблюдали в экспериментах по обезвоживанию данной соли при 140°C в течение двух часов или при комнатной температуре в эксикаторе над кристаллическим КОН. При этом образец из салатово-зеленого становился желтым, потеря массы составляла 7 %. При непродолжительном стоянии на воздухе (~ 30 мин) обезвоженные комплексы вновь поглощают воду. По этой причине съемку дифрактограммы образца обезвоженной соли $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ проводили в кювете, закрытой фторопластовой пленкой, при этом была получена дифрактограмма, отличающейся от водной соли. Проиндицировать полученную дифрактограмму не удалось возможно в следствие быстрого вхождения молекул воды в структуру соли с образованием многофазных смесей промежуточных кристаллогидратов, что косвенно свидетельствует о чрезвычайной гигроскопичности безводного образца и о легкости вхождения молекул воды в каркас соединения $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

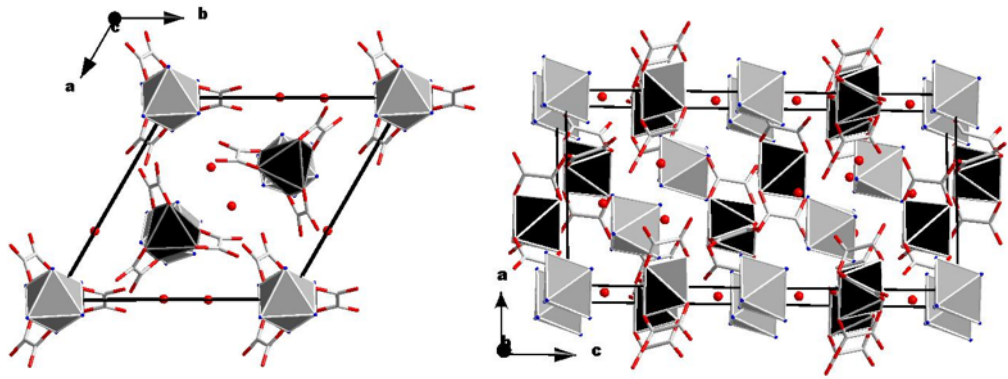


Рисунок 10 Общий вид элементарной ячейки в кристаллической структуре $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в направлении оси c (слева) и оси b (справа)

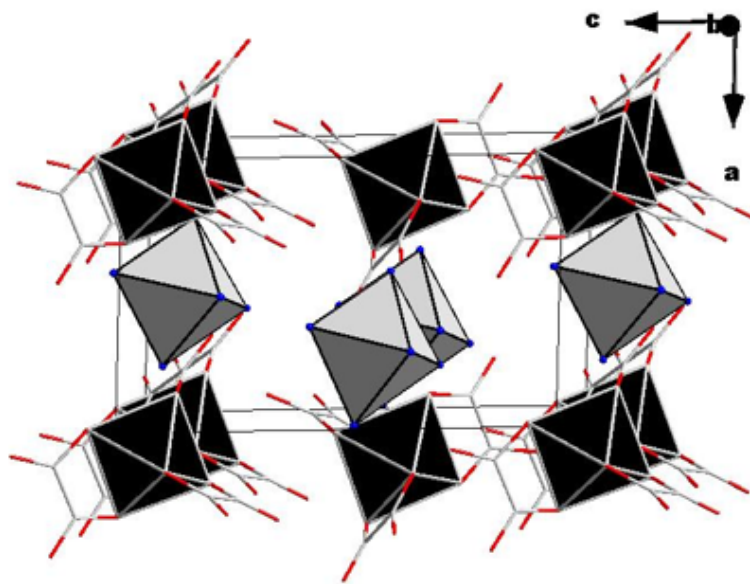


Рисунок 4.6 Общий вид элементарной ячейки в кристаллической структуре $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ в направлении оси c

Таблица 7 Рентгенографические характеристики полученных соединений, параметры эксперимента рентгеноструктурного анализа монокристаллов и геометрические характеристики катиона $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
M_r	668,35	617,39	617,39
ПГС	$P \bar{3}c1$	$P1$	$P \bar{1}$
$a, \text{Å}$	12,6128(7)	7,5630(2)	7,4030(4)
$b, \text{Å}$	12,6128(7)	9,6046(3)	9,7055(6)
$c, \text{Å}$	20,8480(22)	11,8116(4)	11,7530(6)
$\alpha, ^\circ$	90	84,7950(10)	84,615(2)
$\beta, ^\circ$	90	87,6100(10)	88,117(2)
$\gamma, ^\circ$	120	71,7670(10)	69,8680(10)
$V, \text{Å}^3$		811,47(4)	789,36(8)
$d_{\text{выч}}, \text{Г/см}^3$		2,527	2,598
Z	6	2	2
R_1 для $I > 2\sigma_I$	0,0532	0,0149	0,0294
Длины связей и углы в катионе $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$			
Ir—N, Å	2,091 - 2,096	2,016 – 2,163 (2,08)	
Среднее Ir—N, Å	2,093	2,080	
N—Ir— N, °	91,24	90,24	
N—Ir— N, °	179,9	177,0	
Номер в базе данных CSD	—	419315	420455

Все соли $[M^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[M^{II}\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$ удалось получить в виде монокристаллов, они оказались изоструктурны друг другу и $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$ [100] (рисунок 12). Кристаллографические данные для них приведены в Приложении I. Структуры солей содержат катионы $[M(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и анионы — $[\text{MCl}_6]^{2-}$ (они лежат в позиции $2/m$ и окружены 6 катионами по деформированному октаэдру) и Cl^- (лежат в позиции с симметрией m и окружены 4 катионами по слегка деформированному тетраэдру). Линейные параметры анионов $[\text{MCl}_6]^{2-}$ незначительно изменены в сравнении с идеальным октаэдром в $A_2[\text{MCl}_6]$, а длины связей $\text{M}-\text{Cl}$ несколько короче [101]. Катионы $[M(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ имеют геометрию, аналогичную катионам в $[M(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ [102] причем во всех случаях Cl и N лежат на плоскости симметрии, а валентные углы практически не отличаются. Каждый ион $[M(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ окружают 3 Cl^- и 3 $[\text{IrCl}_6]^{2-}$. Особенностью кристаллических структур является наличие чередующихся слоев катионов и анионов. Такие слои хорошо видны на рисунке 4.7. В целом структуру $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$ можно отнести к структурному типу PtS_2 , где катионы формируют гексагональные слои перпендикулярно оси z (аналогично сере в PtS_2), $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ занимают $\frac{1}{2}$ октаэдрических пустот (как Pt), а Cl^- — $\frac{1}{2}$ тетраэдрических. Хлорид-лиганды катиона ориентированы в сторону слоев, образуемых внешнесферными хлорид-ионами, и дополняют плотную упаковку до двух гексагональных слоев.

Относительные размеры катионов и анионов в солях $[M^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[M^{II}\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$ изменяются незначительно, поэтому для их анализа можно воспользоваться методом катионных подрешеток, изложенным в [105-107]. Подробно анализ приведен в Приложении II.

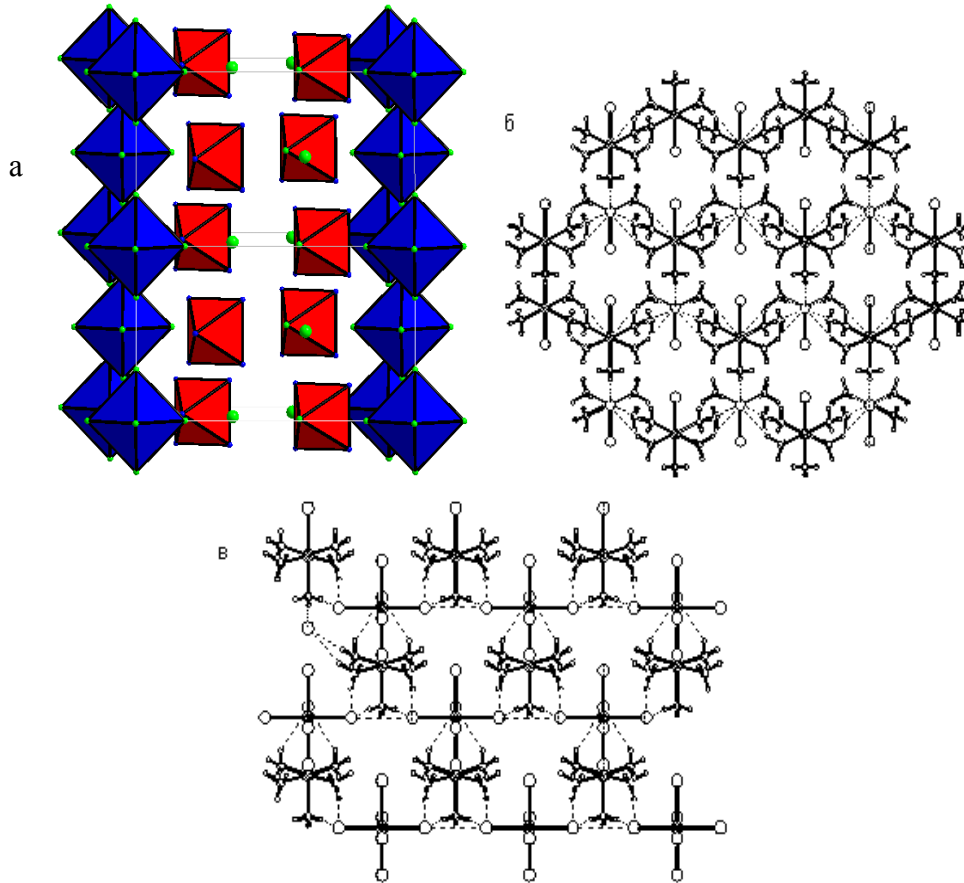


Рисунок 12 а) Структура $[M(NH_3)_5Cl]_2[MCl_6]Cl_2$ (ось y направлена перпендикулярно плоскости рисунка) синие октаэдры – анионы, красные – катионы; б) два слоя катионов $[M(NH_3)_5Cl]^{2+}$ и два слоя анионов Cl^- ; в) слой катионов $[M(NH_3)_5Cl]^{2+}$ и слой анионов $[MCl_6]^{2-}$ (ось z направлена перпендикулярно плоскости рисунка)

Все соли $[M^I(NH_3)_5Cl][M^{II}Cl_6]$ изоструктурны родоначальнику этого ряда $[Rh(NH_3)_5Cl][OsCl_6]$ (рисунок 13). Кристаллографические данные для солей также представлены в Приложении I. Их островные структуры построены из изолированных ионов $[M^{II}Cl_6]^{2-}$ и $[M^I(NH_3)_5Cl]^{2+}$. Катионы формируют деформированный октаэдр вокруг анионов и наоборот, что в целом напоминает структуру NaCl. Изоформульные $[M^I(NH_3)_5Cl][M^{II}Cl_6]$ бромидные аналоги состава $[M^I(NH_3)_5Cl][M^{II}Br_6]$ при явном общем сходстве имеют в своих структурах и отличия, которые не позволяют говорить об их изоструктурности. В структуре $[Rh(NH_3)_5Cl][OsCl_6]$ можно выделить чередующиеся слои катионов и анионов, в которых расстояния Cl...Cl равны 3,72–3,91, а N—H...Cl — 3,30–3,50 Å. В структурах $[Rh(NH_3)_5Cl][PtBr_6]$ и $[Rh(NH_3)_5Cl][ReBr_6]$ слои нарушаются за счет сближения анионов $[M^{II}Br_6]^{2-}$ (рисунки 13 и 14). Общий вид их упаковки также показан на рисунках 15 и 16. Такие нарушения регулярной упаковки ассоциировать со специфическими взаимодействиями $\Gamma...Г$. Наличие таких взаимодействий можно предполагать, если расстояния Br...Br, Br...Cl и Cl...Cl меньше 3,69; 3,62 и 3,55 Å, соответственно [103]. Таким образом три соли $[Rh(NH_3)_5Cl][PtBr_6]$, $[Rh(NH_3)_5Cl][ReBr_6]$ и $[Rh(NH_3)_5Cl][IrBr_6]$ имеют существенные отличия в упаковке анионов и не изоструктурны ни между собой, ни с солью $[Rh(NH_3)_5Cl][OsCl_6]$.

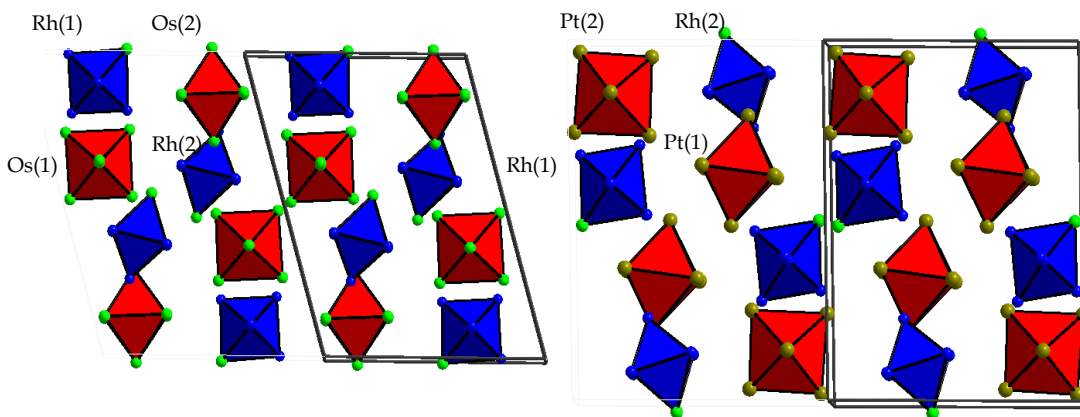


Рисунок 13 Структуры $[Rh(NH_3)_5Cl][OsCl_6]$ (слева) и $[Rh(NH_3)_5Cl][PtBr_6]$

(справа).

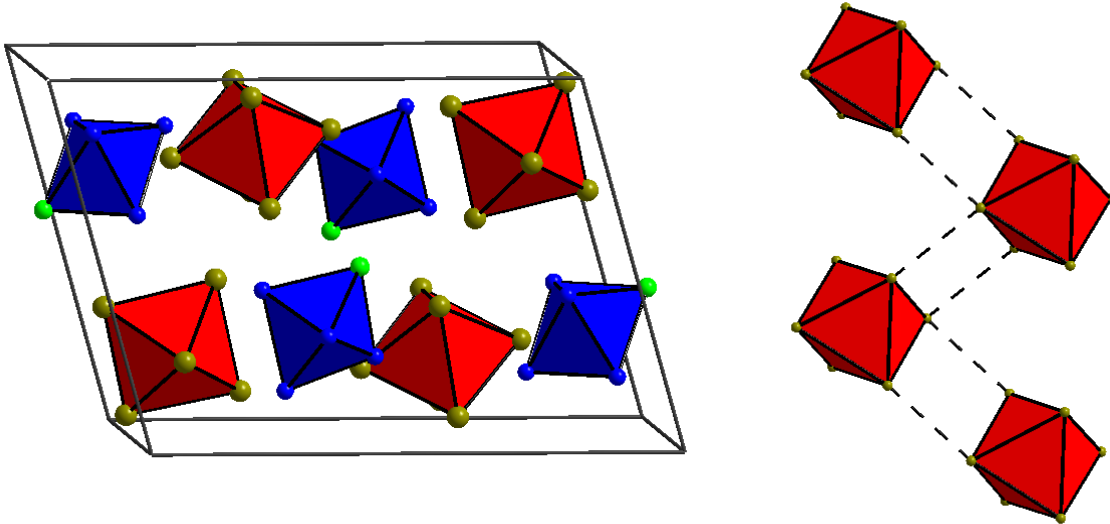


Рисунок 14 Структура $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$ (ось направлена перпендикулярно плоскости рисунка, *слева*), *справа* — взаимное расположение анионов

Соль состава $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$ относится к триклинной сингонии, в отличие от солей с анионами $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ и $[\text{IrBr}_6]^{2-}$, которые кристаллизуются в моноклинных ячейках. Анализ полученных структур на возможное присутствие элементов симметрии более высокого порядка, выполненный по комплексу программ PLATON [104] все-таки выявил для $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$ возможную моноклинную псевдосимметрию ($P2_1/m$, $a = 12.093$, $b = 8.578$, $c = 16.584 \text{ \AA}$, $\beta = 106.2^\circ$, $V = 1652 \text{ \AA}^3$), что еще раз говорит об определенной схожести кристаллических структур с гексабромометаллатами в анионе. Тем не менее, попытка определения кристаллической структуры в пространственной группе $P2_1/m$ не привела к уменьшению R-факторов, к тому же некоторые дифракционные линии остались непроиндексированными.

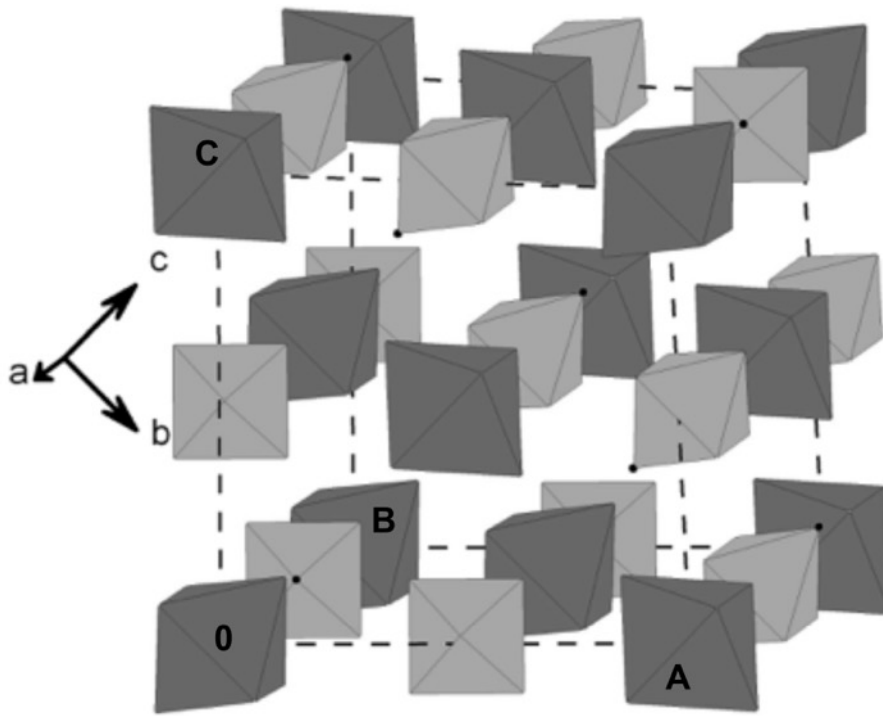


Рисунок 14 Мотив расположения катионов и анионов в структуре $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$. Атомы хлора показаны черными точками. Индексы плоскостей: АВ – $(0\ -1\ 2)$, ВС – $(0\ 1\ 2)$, АС – $(2\ 0\ 0)$

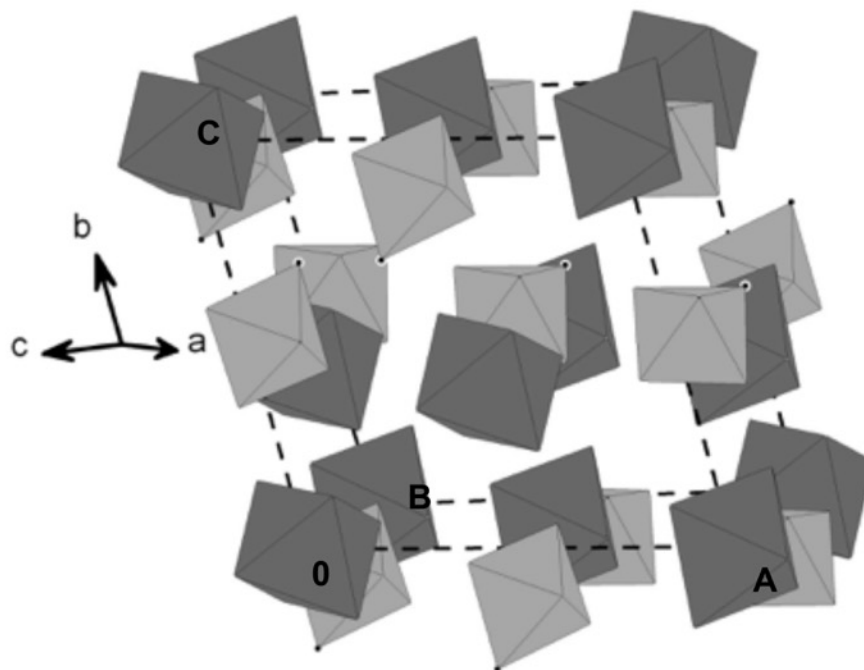


Рисунок 15 Мотив расположения катионов и анионов в структуре $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$. Атомы хлора показаны черными точками. Индексы плоскостей: АВ – $(0\ 2\ 0)$, ВС – $(-1\ 0\ 2)$, АС – $(1\ 0\ 2)$

Таким образом, за счет различного взаимного расположения анионов в структурах изоформульных $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$ и $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$, оказывается, что они не являются изоструктурными. Важно, что гексабромометаллаты образуют соли только с одной стехиометрией, тогда как для гексахлорометаллаты позволяют образование не только соединения со стехиометрией катион:анион 1:1, но и 2:1. Мы связываем это с относительными размерами катионов и анионов. Анион брома, а соответственно и гексабромометаллат-анион, значительно больше соответствующего хлоридного аниона, поэтому при образовании двойного комплекса типа $[\text{M}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$ невозможно добиться максимальной упаковки путем чередования двух слоев маленьких катионов $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и одного слоя больших анионов $[\text{M}^{\text{II}}\text{Br}_6]^{2-}$.

Соединения состава $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ изоструктурны между собой. Их кристаллические структуры состоят из изолированных катионов $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, кластерных анионов $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и молекул кристаллизационной воды. В таблице 8 суммированы линейные характеристики элементарных ячеек этих солей, а в таблице 9 даны геометрические характеристики катионов и анионов в их кристаллических структурах. Геометрические характеристики анионов $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и катионов $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ не отличаются от их соответствующих значений в других соединениях, содержащих такие катионы и анионы. Катионы и анионы образуют гексагональные плотноупакованные слои (рисунки 17 и 18). Слои анионов следуют за двумя слоями катионов. На рисунке 18 показаны ближайшее катионное окружение каждого аниона и наоборот. Каждый катион окружен 6 анионами, образующими тригональную призму. Каждый анион – 12 катионами. Расстояния Re...M составляют 5.62–7.34 для соли с Rh в катионе, 5.60 – 7.32 для соли с Ir в катионе, и 6,47–7,25 Å для соли с Ru в катионе.

Таблица 8 Кристаллографические характеристики солей
 $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Состав	$\text{C}_6\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_{16}\text{O}_2\text{Re}_6\text{Rh}_2\text{S}_8$	$\text{C}_6\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{N}_{16}\text{O}_2\text{Re}_6\text{S}_8$	$\text{C}_6\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{Ru}_2\text{N}_{16}\text{O}_2\text{Re}_6\text{S}_8$
ПГС	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
a (Å)	10,7574(7)	10,7842(4)	10,7713(9)
b (Å)	13,9423(9)	13,9136(5)	13,9602(11)
c (Å)	14,7975(9)	14,7935(4)	14,7956(11)
α (°)	92,031(2)	92,0770(10)	91,961(3)
β (°)	110,137(2)	110,1740(10)	109,985(3)
γ (°)	109,976(2)	109,9210(10)	110,030(3)
V (Å ³)	1928,7(2)	1928,91(11)	1935,3(3)
Z	2	2	2
$d_{\text{изм}}$ (г/см ³)	3,717	3,459	3,441
Номер в базе данных ICSD	652210	—	417151

Таблица 9 Избранные межатомные расстояния (Å) и углы (°) в кристаллических структурах $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

	$\text{Cs}_3\text{K}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [10]	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2$ $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2$ $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2$ $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Re—Re	2,603	2,600	2,600	2,603
Re—S	2,440	2,400	2,412	2,410
Re—C	2,10	2,140	2,120	2,125
C—N	1,19	1,140	1,135	1,139
Re—C—N	176	177,8	177,0	177,0
M—Cl	2,356; 2,371; 2,346*	2,336	2,348	2,329
M—NH ₃	2,056; 2,088; 2,103*	2,062	2,104	2,105
Cl—M—NH ₃	89,8; 89,5; 90,3*	177 (89,5)	177 (88,8)	177 (88,8)

*Углы и расстояния для $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2$ и $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2$ взяты из литературы [108].

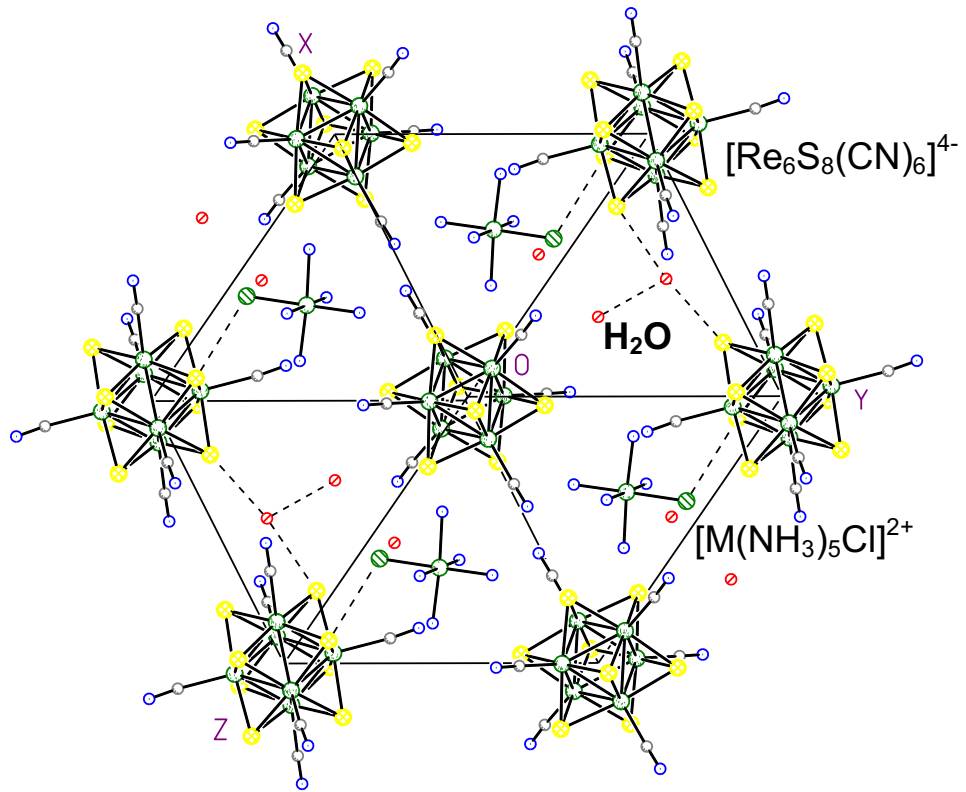


Рисунок 17 Общий вид кристаллической структуры солей состава $[M(NH_3)_5Cl]_2[Re_6S_8(CN)_6] \cdot 3H_2O$

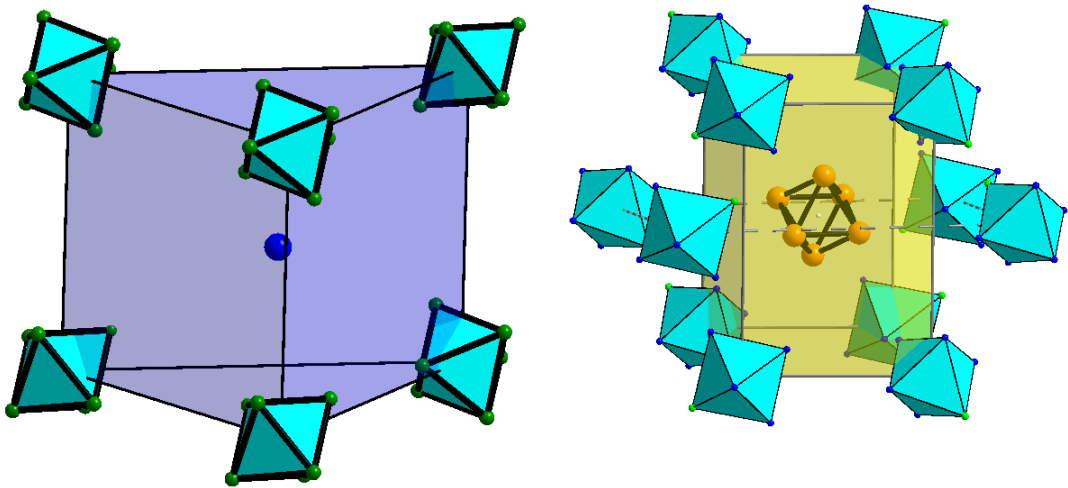


Рисунок 18 Окружение катионов (слева, показаны только атомы металлов) и анионов (справа, показаны атомы рения и октаэдры $[M(NH_3)_5Cl]$) в структурах солей состава $[M(NH_3)_5Cl]_2[Re_6S_8(CN)_6] \cdot 3H_2O$

ГЛАВА 5. Термические свойства двойных комплексных солей

При использовании двойных комплексных солей в качестве соединений-предшественников для получения полиметаллических порошков особенно важную роль играет знание деталей процессов, происходящих при их термическом разложении особенно информация о природе промежуточных продуктов, механизмах и кинетике процессов термической деградации.

Для получения однофазных металлических порошков в мягких условиях, как правило, необходимо одновременное разложение катионной и анионной частей двойной комплексной соли с образованием металлических частиц как можно меньшего размера, высокой пористости и дефектности, такие частицы при дальнейшем нагревании укрупняются. Возможен и другой механизм, который судя по всему является более частым. А именно, разложение на первых стадиях одной из координационных частиц и образованием одного металла с последующим восстановлением (каталитическим или путем контрпропорционирования) второго компонента на поверхности или при участии сформировавшейся металлической частицы.

Для исследования термических превращений соединений-предшественников были использованы термический анализ в комбинации с масспектрометрическим анализом выделяющихся газов и выделением промежуточных продуктов. Промежуточные продукты были исследованы методами ИК- и КР-спектроскопии, а также рентгенофазовым анализом. В некоторых случаях использовали *in situ* рентгеновскую дифракцию в различных газовых атмосферах на лабораторных приборах и с использованием синхротронного излучения.

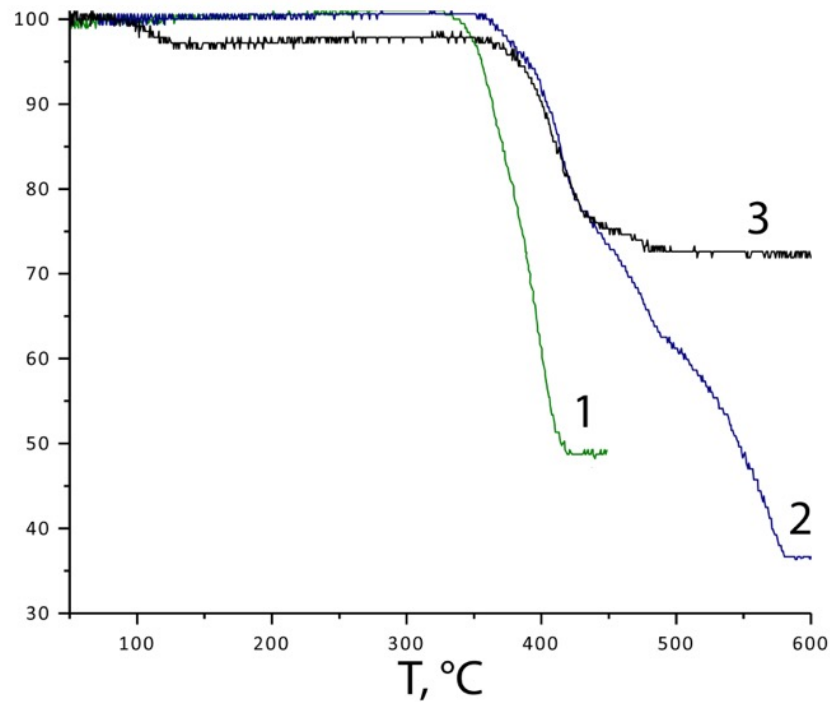
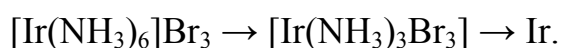


Рисунок 19 Кривые потери массы $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (1), $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ (2) и $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3$ (3)

Как правило, термическое разложение в атмосфере водорода протекает в одну плохо разделенную стадию, а процессы термической деградации в инертной атмосфере удастся разделить на несколько стадий. Соли с перренатом в анионе, как правило начинают разлагаться при более высоких температурах, а их разложение начинается с катионной части, так как перренат обладает высокой термической устойчивостью и в отличие от галогенидных лигандов не может координироваться к металлу катионной части или выступать мостиковым лигандом. Для некоторых солей с перренатом в анионе и амминными катионами доказано, что их термическое разложение протекает с промежуточным образованием NH_4ReO_4 , что по-видимому является общей закономерностью для термического разложения солей такого типа [109].

Наиболее простая картина термического разложения отмечена именно 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 хорошо разделенные стадии (рисунок 19). На первой стадии при температуре 100–120 °C происходит потеря 3,1 масс.%, что соответствует потере двух молекул воды, которая составляет 3,3 масс.%. Относительно высокая

температура дегидратации говорит о сильных водородных связях между молекулами воды и катионами $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. На второй стадии 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 твердых растворов переменного состава. Разложение $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ протекает при более высоких температурах, чем хлоридных или бромидных солей гексаммина иридия(III), что связано с некоординирующей природой перрената. Если $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (рисунок 19) разлагается практически в одну стадию, то разложение бромида $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ протекает в три стадии, которые можно описать схемой:



Эти стадии накладываются на восстановление иридия координированными молекулами аммиака [110].

На рисунке 20 показана кривая потери массы соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере гелия. Разложение соли проходит в три стадии. Первая стадия, протекающая при температурах 110–140 °С и соответствующая потере 3,1 масс.%, связана с потерей двух молекул кристаллизационной воды (расчитано 3,3 масс.%). Дальнейшее разложение начинается при температуре 280 °С и заканчивается при температуре 500 °С образованием двух твердых растворов (смеси ГЦК и ГПУ фаз, расчитанная потеря массы –31,6 %). Разложение солей с катионом $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$, как правило, протекает тем выше, чем менее склонен анион замещать молекулы аммиака во внутренней сфере платины [111]; так, хлорид и нитрат хлоропентаммина Pt(IV) разлагаются при 170 и 255 °С, соответственно, а перренат разлагается при более высоких температурах.

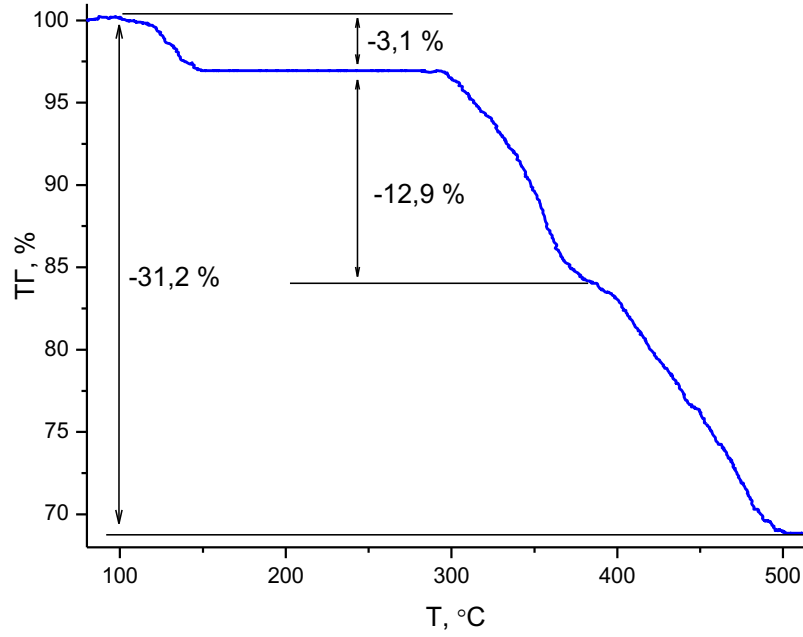


Рисунок 20 Кривая потери массы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (He)

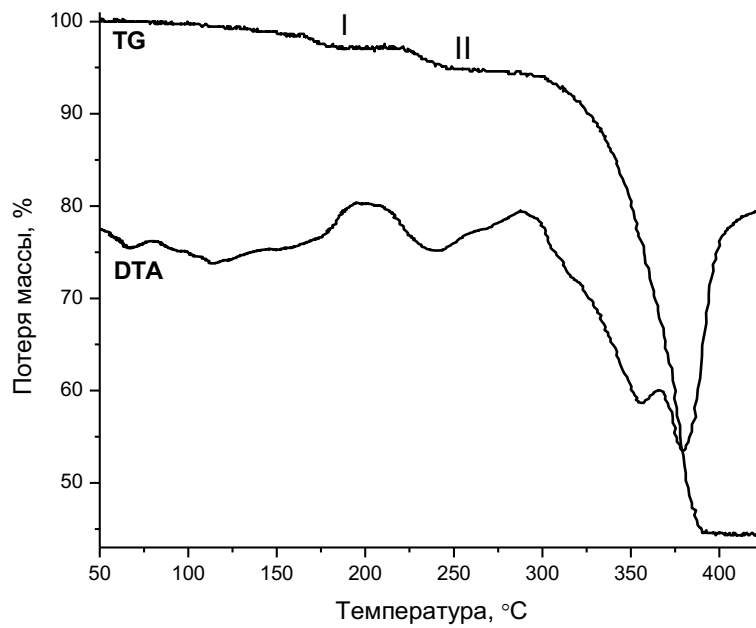
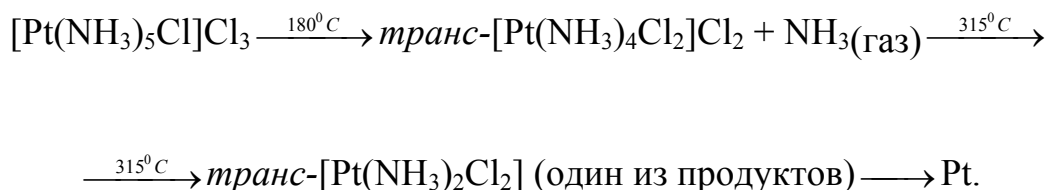


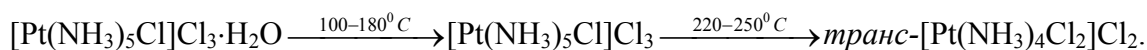
Рисунок 21 Кривые потери массы и ДТА $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (He)

Несмотря на то, что термолиз хлорида хлоропентамина платины ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, соли Чугаева) был ранее изучен в работах [111, 112], нами была предпринята попытка более подробного изучения термической дегградации соли с целью выделения промежуточных продуктов и их дальнейшей характеристики. Авторы ранних работ [111, 112] постулировали следующие основные реакции, протекающие при термическом разложении соли Чугаева:



Как видно, в ранних работах использовали безводную соль и стадию потери кристаллизационной воды их авторы не наблюдали.

На рисунке 21 показана термограмма монокристаллов свежеполученной соли Чугаева в атмосфере гелия. По нашим данным, вещество разлагается в три стадии, а конечным продуктом является металлическая платина. Стадия обезвоживания начинается практически при комнатной температуре, поэтому содержание воды в образце соли Чугаева может быть заниженным. Легкость отщепления воды можно объяснить, исходя из структурных особенностей соли. Структура содержит канал, наполненный молекулами кристаллизационной воды и внешнесферными хлорид-ионами. Удаление части кристаллизационной воды не вызовет кардинального изменения кристаллической структуры. При высокой скорости нагрева не удастся разделить последние стадии разложения, но первые две хорошо разделены. Первая стадия на термограмме отвечает отщеплению молекулы воды, а вторая отщеплению молекулы координированного аммиака по схеме:



Для подтверждения именно такого протекания процесса, который был предложен ранее, были изучены промежуточные продукты, отвечающие этим двум стадиям термического разложения. Для этого образец соли выдерживали при температуре 120 °С в течение суток при атмосферном давлении (образец I, потеря массы 4,1 масс.%, что соответствует окончанию первой стадии) и 250 °С в течение 10–15 минут (образец II, потеря массы 4,8 %, начало второй ступени), а так же при 300 °С в течение 10–15 минут (образец III, потеря массы 6,2 масс.%, окончание второй ступени). Образец I представляет собой тонкий белый порошок, образцы II и III – бледно-желтого цвета. Образцы исследованы методом ИК-спектроскопии и рентгенофазовым анализом.

Положения и относительные интенсивности максимумов полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям воды, деформационным и ротационным колебаниям координированного аммиака, а также валентным колебаниям связи Pt—N, приведены в таблице 10. ИК-спектр образца I практически не отличается от спектра исходной соли, однако полос, отвечающих валентным колебаниям кристаллизационной воды, не обнаруживается. ИК-спектр образца II аналогичен спектру *транс*-[Pt(NH₃)₄Cl₂]Cl₂, однако присутствуют линии безводной соли Чугаева.

Дифрактограмма соли Чугаева была полностью проиндицирована по данным исследования монокристалла, что свидетельствует об однофазности образца и представимости изученных монокристаллов. Образец, отвечающий стадии I, не содержит линий, отвечающих исходной соли, линии узкие и не соответствуют ни одной из известных фаз. Дифрактограмма образца, отвечающего стадии II, содержит линии соли Гро, *транс*-[Pt(NH₃)₄Cl₂]Cl₂, а также линии, идентичные линиям дифрактограммы предыдущего образца. Для подтверждения наличия в образцах безводной соли Чугаева, они были обработаны водой. Часть их растворилась, а часть осталась неизменной. По данным РФА, не растворившаяся часть представляет чистую соль Гро, а кристаллы, полученные при полном испарении раствора, представляют собой моногидрат соли Чугаева. Таким образом, на второй ступени происходит

разложение безводной соли Чугаева с образованием соли Гро без образования идентифицируемых промежуточных продуктов.

Проведенное исследование ставит точку в вопросе о составе соли Чугаева. Г.Б. Бокий [115] и мы для своих исследований использовали воздушно сухую соль не подвергавшуюся нагреванию. Бокий, судя по всему, отбирал кристаллы для рентгеноструктурного анализа прямо из маточного раствора. В работе [116] соль перед исследованием предварительно нагревали в вакуумном шкафу до 105–110 °С, такое нагревание вызывало удаление кристаллизационной воды, которая, судя по термограмме, начинает удаляться при температуре 100 °С. Далее соль разлагается с выделением аммиака. Именно различная история образцов соли и вызвала разночтения при описании строения и термического поведения соли Чугаева.

Таблица 10 Положения максимумов полос поглощения в ИК-спектрах $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и промежуточных фаз, полученных при ее термическом разложении

	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\delta_{\text{d}}(\text{NH}_3)$	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	$\rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$	$\nu(\text{PtN})$
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3569 3470	1545 1466	1362+ плечо	935	560 525
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [113]	3550 3450	1550	1358	970 940 900	555 523 512
Образец I	—	1563	1380(ср) 1356(с)	915	525
Образец II	—	1559	1385(ср) 1349(с)	929	548 524
<i>транс</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ [114]	—	1558	1348	935	567 554 524

Термическое разложение солей Pt(IV), Pt(II) и Pd(II) протекает особенно сложно с одновременным формированием серии соединений [189], строение и устойчивость, которых не всегда поддаются идентификации, только использование нескольких комплементарных методик дает полную картину процессов термолиза.

Анализ кривых потери массы солей $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$) и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ позволяет выявить ряд закономерностей, на которые стоит обратить особенное внимание. Термическое разложение солей начинается с их дегидратации, причем дегидратация соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проходит одновременно с разрушением координационной сферы кобальта. Калиевая соль состава $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ также начинает разлагаться при более низких температурах, чем другие оксалатные комплексы. В целом, температуры начала разложения солей с хлоропентаммином платины(IV) увеличиваются в ряду $\text{Co} - \text{Fe} - \text{Cr}$ (рисунок 22). Последующие исследования конечных продуктов термического разложения солей с оксалатными анионами, проведенные Филатовым в ИНХ СО РАН показали, что конечными продуктами в атмосфере гелия являются смеси Pt с оксидами неблагородных металлов, а продукты восстановления комплексов в атмосфере водорода представляют собой интерметаллиды PtFe, PtCr или $\text{Pt}_{0,50}\text{Co}_{0,50}$, что хорошо соответствует равновесным фазовым диаграммам. Дальнейшее нагревание вызывает частичное упорядочение твердых растворов $\text{Pt}_{0,50}\text{Co}_{0,50}$ с образованием упорядоченных интерметаллидов PtCo [187, 188].

Соединения $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на первой стадии отщепляют 3 молекулы воды (первый комплекс при температуре 64–118 °С, второй — при 40–176 °С). На рисунке 23 приведены кривые потери массы двойных комплексных солей и исходного $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ в атмосфере гелия. Термическое разложение $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ протекает в одну стадию (начало разложения при 325 °С, окончание разложения при 420 °С). Таким образом, вторую стадию разложения двойной комплексной соли можно отнести к разложению внутренней сферы катиона гексамминиридия. При температуре выше

260 °С (для $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и 290 °С (для $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) двухстадийно происходит полное разложение с образованием Ir и смеси оксидов металлов.

Разложение солей $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ протекает более сложно. Процесс термического разложения первой и последней солей изучали не только методом дифференциального термического анализа, но и анализировали состав выделяющихся при их термолитизе газов.

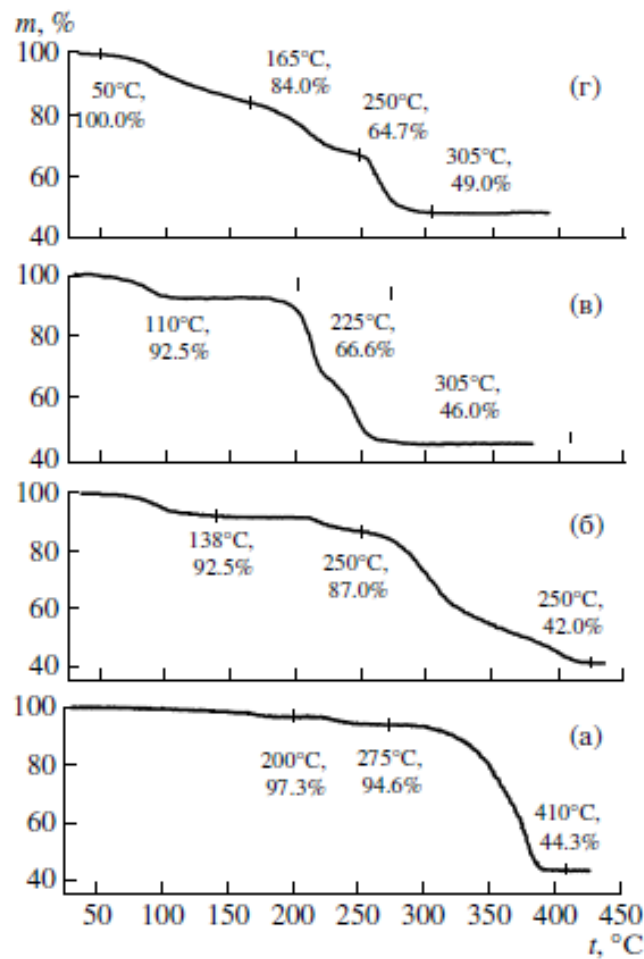


Рисунок 22 Кривые потери массы в атмосфере гелия при скорости нагрева 10 К/мин солей состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (б), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (в) и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (г)

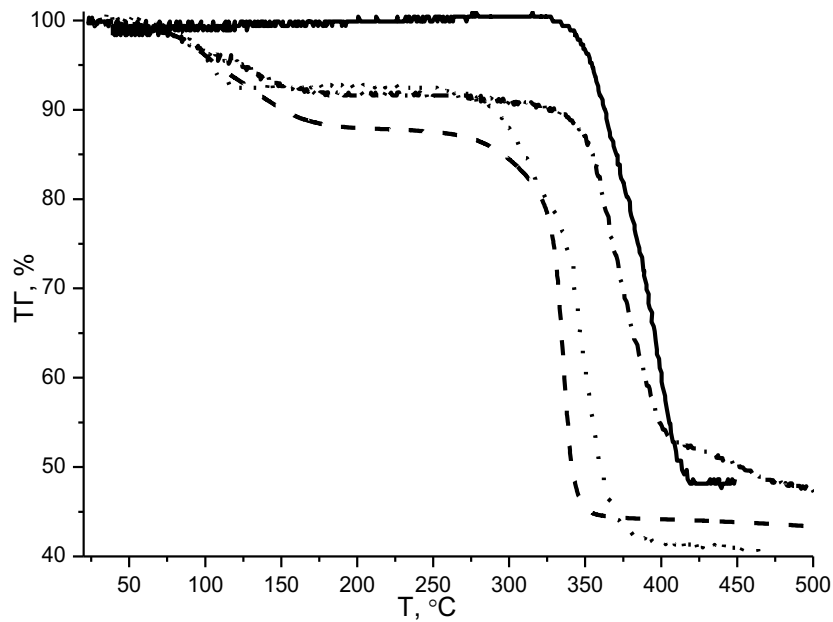


Рисунок 23 Кривые потери массы (ТГ) для $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (—), $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (····), $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (----) и $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (-·-·-·)

На рисунке 24 приведены кривые потери массы, ДТА и выделения газов для соли $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Соединение при 40–205 °С отщепляет H_2O (с поглощением тепла) и CO_2 (с выделением тепла) при этом образуется розовый продукт, которому условно можно приписать формулу $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 1/2\text{C}_2\text{O}_4$. Такое соединение может иметь как островное, так и полимерное строение. Косвенным доказательством того, что промежуточный продукт отвечает именно такой формуле, являются данные ИК-спектроскопии. В ИК-спектре исходного соединения наблюдаются линии, отнесенные к колебаниям катиона $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ($\delta_s(\text{NH}_3)$ 1365 cm^{-1}) и аниона $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ($\nu(\text{Co}-\text{O}) + \delta_s(\text{O}=\text{C}-\text{O})$ 820 + 802; $\nu(\text{Co}-\text{O})$ 565 cm^{-1}). В ИК-спектре промежуточного продукта линии, отвечающие колебаниям катиона не изменились, но линии, отвечающие колебаниям аниона, изменили интенсивности и положения ($\nu(\text{Co}-\text{O}) + \delta_s(\text{O}=\text{C}-\text{O})$ 785, а $\nu(\text{Co}-\text{O})$ в области 565 cm^{-1} отсутствует).

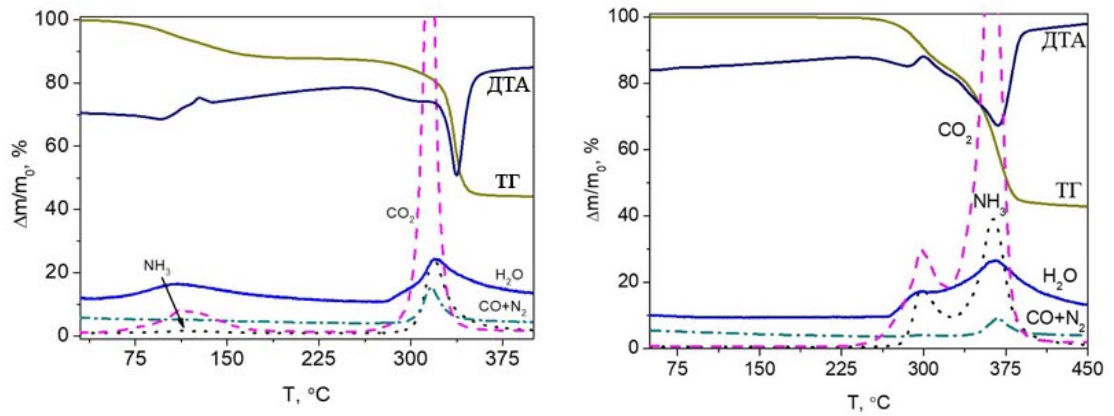
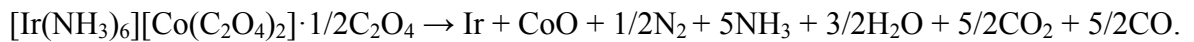
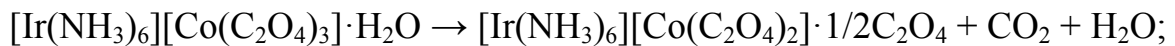


Рисунок 24 Кривые потери массы и газовыделение (ДТА-МС-АВГ) для солей состава $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (слева) и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (справа)

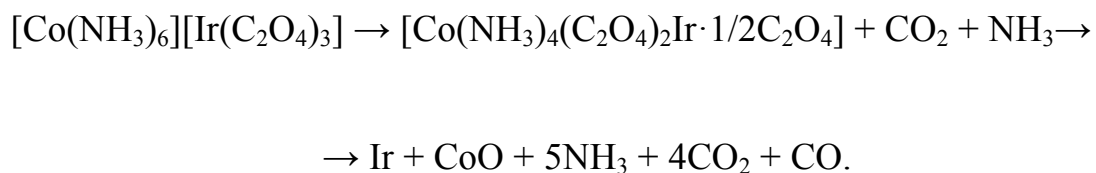
Таким образом, при нагревании $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ происходит полное двухступенчатое разложение соли с выделением NH_3 , N_2 , H_2O , CO_2 , CO и образованием Ir в смеси с оксидом кобальта. Процесс разложения можно отобразить следующей условной схемой:



Закономерно, что разложение безводного $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ начинается при более высокой температуре, чем у его водного аналога. В остальном, процесс идентичен вышеописанному процессу термической дегградации водного комплекса $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Важную информацию дает сравнительное изучение термического разложения изомерной соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. На данный момент это первое сравнительно полное исследование двух изомерных двойных комплексных солей. Термическое разложение соли протекает в две неразделенные стадии при температурах 270–380 °С. В отличие от изомерного аналога, при более низких температурах не происходит окислительно-восстановительного разложения координационной сферы аниона, а разложение начинает и заканчивается

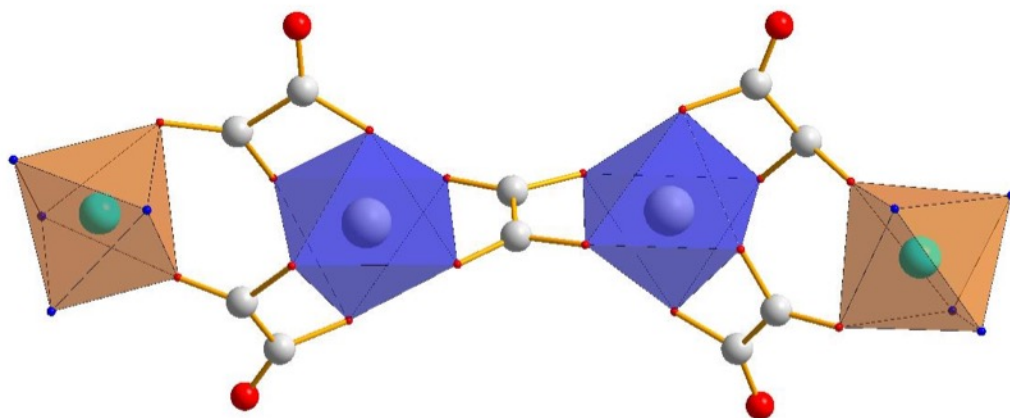
при несколько более высоких температурах, чем это было отмечено для второй стадии разложения $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. На первой стадии происходит выделение молекул H_2O , CO_2 и NH_3 , но нет заметного выделения CO или N_2 . Судя по всему, здесь происходит восстановление иридия(III) координированными оксалат-ионами, которые переходят в CO_2 , одновременно происходит частичная потеря координированных к кобальту молекул аммиака без их окисления до N_2 . Относительное количество молекул NH_3 и CO_2 , выделяющиеся на первой и второй стадиях, можно оценить по интегральным интенсивностям пиков в масс-спектрах, для этого хроматографические пики описывали функцией *Pearson7* и сравнивали относительные площади под каждым из пиков. Оказалось, что на второй стадии выделяется в 3–4 раза большее количество CO_2 (из-за несимметричности первого пика, описать его одной функцией не удастся) и в 5 раз большее количество NH_3 , одновременно происходит выделение некоторого количества H_2O и CO/N_2 . Выделение воды возможно только одновременно с выделением N_2 , который образуется путем окисления координированных молекул аммиака атомами металлов, возможно, восстановление металлов идет параллельно, как оксалатом, так и координированным аммиаком, однако, оксалат обладает большей реакционной способностью как восстановитель металла. Идеализированное уравнение реакции, затрагивающей только оксалат-ионы, можно записать следующим образом:



Промежуточный продукт скорее всего представляет собой полимерное соединение с суммарной степенью окисления металлов не 6+, а 5+. Потеря массы на первой стадии соответствует 15 масс.% (92 а.е.м.), что несколько больше потери $(\text{CO}_2 + \text{NH}_3) = 78$ а.е.м. Аналогичное отщепление нескольких молекул аммиака происходит при термическом разложении соли состава

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [117, 118], за которым следует дальнейшее разложение с выделением NH_3 , CO и CO_2 , причем количество молекул аммиака, отщепленных на первой стадии, зависит от условий (скорость нагрева, атмосфера, морфология образца) термического разложения.

Промежуточная фаза возможного брутто-состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Ir} \cdot 1/2\text{C}_2\text{O}_4]$ предположительно может иметь олигомерное строение. Одним из возможных вариантов может быть димер состава $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]$, где атомы иридия связаны друг с другом μ_4 оксалатным лигандом и двумя μ_2 оксалатными мостиками с $\text{Co}(\text{NH}_3)_4$ фрагментами, его пространственное строение может быть отражено следующей гипотетической формулой:



Более полную информацию о составе и возможном строении, а также координации в промежуточном соединении могло бы дать одновременное изучение процесса термического разложения методами *in situ* ИК-спектроскопии и EXAFS.

Полученные данные позволяют говорить о том, что термическая устойчивость (температуры начала разложения обезвоженных продуктов) изучаемых соединений зависит от природы комплексного аниона и в ряду $\text{Co} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Cr}$ увеличивается, что согласуется с данными работы [118], в которой изучено поведение солей $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ при нагревании. $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ разлагается в интервале температур 115–231, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ – 230–265, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ – 325–450 °С. Таким образом, для солей

с катионами $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ и $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, как и для калийных солей трисоксалатометаллатов(III) сохраняется тенденция увеличения термической устойчивости в ряду $\text{Co} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Cr}$. Анион $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ располагается в этом ряду между Fe и Cr. Соли с кобальтом в анионе настолько чувствительны к нагреванию, что термическое разложение начинается при температуре менее $100\text{ }^\circ\text{C}$ одновременно с дегидратацией. Изомерные соединения $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ при сохранении общей тенденции разлагаются различным образом через возможное формирование полимерных или олигомерных фаз. Восстановителем координационной сферы металла могут быть одновременно, как и оксалат, образующий CO_2 , так и NH_3 , переходящий в молекулы N_2 .

Анализ кривых потери массы двойных комплексных солей $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, полученных в атмосфере гелия показывает сложный характер их термического разложения. В интервале температур $100\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ происходит потеря молекул кристаллизационной воды (рисунок 25). При этом рассчитанная потеря массы и наблюдаемая хорошо совпадают между собой. Для родиевого соли они составляют 2,97 и 2,66 масс.% соответственно, а для иридиевого аналога 2,50 и 2,44 масс.%. Далее при температурах $250\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ происходит дальнейшее разложение с образованием твердых растворов состава $\text{Rh}_{0,25}\text{Re}_{0,75}$ и $\text{Ir}_{0,25}\text{Re}_{0,75}$. Потеря массы также соответствует полному разложению двойной комплексной соли.

Для родиевой соли наблюдаемая и рассчитанные массы твердого остатка равны соответственно 64,21 и 65,14 масс.%, а для иридиевого аналога – 66,03 и 67,96 масс.%, соответственно. Конечными продуктами при термолизе в атмосфере водорода, также являются однофазные твердые растворы ГПУ– $\text{Rh}_{0,25}\text{Re}_{0,75}$ и ГПУ– $\text{Ir}_{0,25}\text{Re}_{0,75}$.

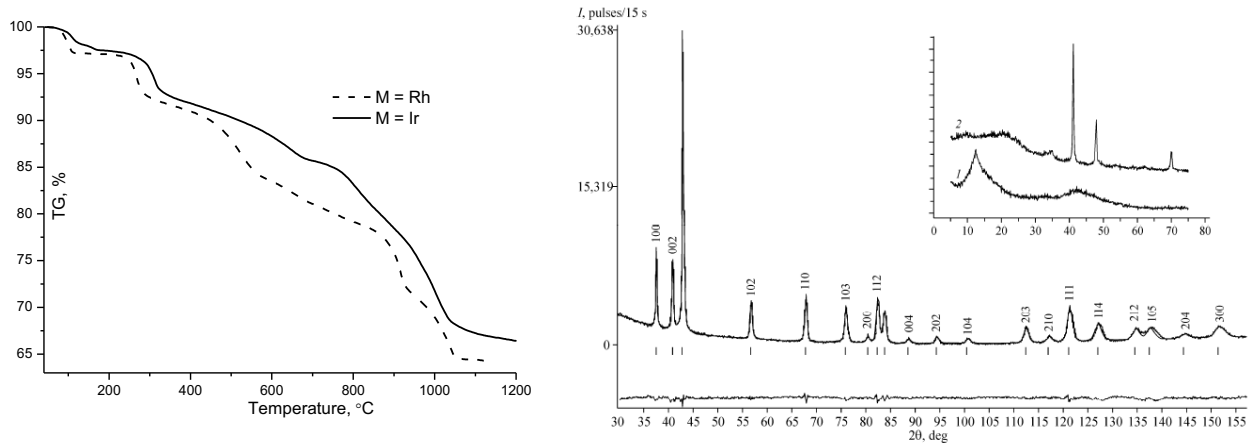


Рисунок 25 Кривые потери массы для солей $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере гелия (слева). Дифрактограммы продуктов термолитза $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в токе гелия: аморфный продукт, полученный при 480 °C (линия 1); отжиг аморфного продукта при 500 °C в течение 3 часов (линия 2); конечный продукт, полученный при 1200 °C, дифференциальная кривая показана внизу (справа)

Термическое разложение $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ было изучено более подробно. Для этого были выделены два промежуточных продукта при температурах 480 и 500 °C (отжиг в течение 3 часов) (рисунок 25). Продукт, полученный при температуре 480 °C, представляет собой аморфную фазу, лишенную каких-либо дифракционных линий кроме широкого «галла» в области углов 10–20, которое можно отнести присутствию рентгеноаморфной фазы и в области углов 40–50°, что соответствует линиям металлов максимальной интенсивности. Отжиг аморфной фазы при температуре 500 °C в течение 3 часов приводит к образованию фазы чистого родия (ГЦК-фаза) при сохранении аморфной составляющей в малых углах. Конечным продуктом является ГПУ– $\text{Rh}_{0,25}\text{Re}_{0,75}$. Таким образом, термолитз соли протекает через образование сначала аморфной фазы из которой затем образуется ГЦК–фаза на основе родия, при этом рений возможно все еще находится в связанном виде (в виде серу- и цианид-содержащих фаз), при повышении температуры происходит

рекристаллизация ГЦК–фазы с формированием однофазного твердого раствора ГПУ– $\text{Rh}_{0,25}\text{Re}_{0,75}$.

Все соли $[\text{M}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}^{\text{II}}\Gamma_6]$, ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Rh, Ir, Os, Ru}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Re, Os, Ir, Pt}$; $\Gamma = \text{Cl, Br}$) и $[\text{M}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Rh, Ir, Ru, Os, Co}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Re, Os, Ir, Pt}$) разлагаются в 2–4 стадии с образованием одно- и двухфазных металлических порошков.

Кривая потери массы $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$ показана на рисунке 5.8. Соль разлагается в четыре стадии в интервале 345–800 °С. Последняя стадия отвечает потере трех атомов брома, а промежуточный продукт, закаленный при ~500 °С, (со стехиометрией остатка PtRhBr_3) согласно дифрактограмме и КР–спектрам (рисунок 26, образец I) содержит фазу ГЦК–Pt ($a = 3,923(1) \text{ \AA}$) и фазу с широкими рефлексами, которую можно отнести RhBr_3 . Разложение 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 металлического двухфазного порошка согласно схеме:

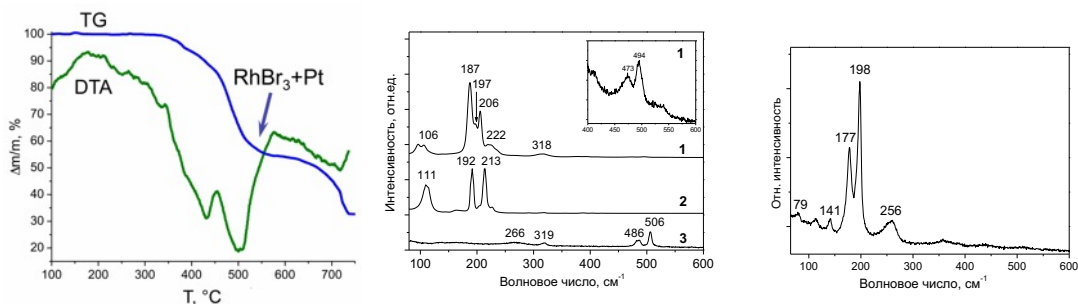
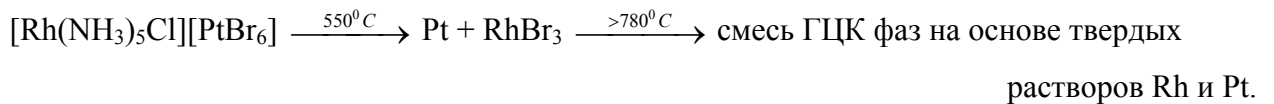


Рисунок 26 Кривые ТГ и ДТА для $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$ в He (слева); спектры КР $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$ (1), K_2PtBr_6 (2) и $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (3) (средний график); спектр КР промежуточного продукта (образец I)

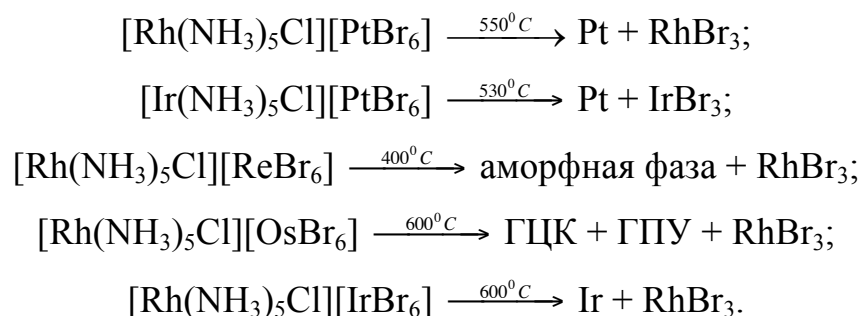
Кривая потери массы соли $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$ также содержит ступень, отвечающую образованию RhBr_3 , но, в отличие от предыдущего случая, конечными продуктами как при нагревании водородом, так и при нагревании в гелии образуются однофазные ГЦК сплавы с $a = 3,820(2)$ и $3,824(2)$ Å, а промежуточный продукт $\text{IrRhBr}_{2,5}$ содержит, по дифракционным данным RhBr_3 и ГЦК фазу с $a = 3,826(5)$ Å.

Промежуточный продукт со стехиометрией $\text{OsRhBr}_{0,2}$, полученный нагреванием $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsBr}_6]$ в атмосфере гелия до температуры 600 °C также по дифракционным данным содержит RhBr_3 и две металлических фазы (ГЦК и ГПУ).

Образец $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$, закаленный при 400 °C ($\text{ReRhBr}_{2,8}$) согласно КР-спектру содержит три широкие линии при 176 , 195 и 248 cm^{-1} , которые мы относим к колебаниям Rh—Br , а линии, характерные для колебаний связи Re—Br , отсутствуют. Конечным продуктом разложения является ГПУ- $\text{Rh}_{0,50}\text{Re}_{0,50}$ ($a = 2,371(5)$, $c = 4,368(5)$ Å).

Для $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$ был получен образец, отвечающий стехиометрии IrPtBr_3 , по данным рентгеновской дифракции образец содержит широкие рефлексы, которые можно отнести к IrBr_3 и рефлексы двух ГЦК фаз с параметрами $3,92(5)$ и $3,88(5)$ Å, которые можно отнести к твердым растворам переменного состава – $\text{Ir}_x\text{Pt}_{1-x}$.

На основании полученных данных можно заключить, что термолизу комплексов с гексабромометаллатами в анионе предшествует обмен лигандами между катионом и анионом с одновременным восстановлением металла, находящегося в анионной части, и образованием трибромидов родия или иридия:



Позднее такая схема была предположена и для соединений с хлоропентаммином рутения в катионе, где при термическом разложении $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$ также наблюдается высокотемпературная ступень, которая отвечает потере трех атомов брома.

При дальнейшем нагревании трибромиды разлагаются, а образовавшиеся родий или иридий частично или полностью переходят в твердый раствор с металлом, находившимся в анионной части. Индивидуальные RhBr_3 и IrBr_3 разлагаются в одну стадию без образования галогенидов с другой стехиометрией. Позднее аналогичная схема термолиза была доказана и для другого класса солей с тетрабромометаллатами палладия и платины в анионе: $[M^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][M^{II}\text{Br}_4]$ ($M^I = \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Ir}$; $M^{II} = \text{Pt}, \text{Pd}$) [4].

Изначально для хлоридных аналогов была предположена аналогичная схема термического разложения. То есть, предполагалось, что соли с гексахлоридными анионами разлагаются аналогичным образом, но стадии не так четко разделены, как в случае с бромидными комплексами. Термическое разложение хлоридных аналогов $[M^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][M^{II}\text{Cl}_6]$ протекает без выраженных ступеней, фиксируемых на кривых потери массы, как в восстановительной так и в инертной атмосферах, при этом путем закалки промежуточных продуктов не удается выделить каких-либо стабильных индивидуальных промежуточных соединений. Низкие температуры термолиза приводят к образованию аморфных фаз, которые при закалке и последующем анализе на воздухе окисляются либо гидратируются водой воздуха.

Наиболее достоверную информацию удастся получить путем исследования термического разложения этих солей *in situ*, в рамках данной работы было проведено исследование некоторых соединений методами рентгеновской дифракции, а позднее ИК-спектроскопически и XPS и XANES.

В качестве примера приведем данные, полученные при исследовании термического разложения соли $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$. На рисунке 27 показаны дифрактограммы, полученные *in situ* при нагревании соли в атмосфере водорода (2 об. %-H₂ в гелии). Эксперимент был проведен на синхротронной станции

BM01A (Швейцарско-Норвежская линия, SNBL-ESRF). Согласно данным рентгеновской дифракции, единственным промежуточным продуктом термического разложения является $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$:

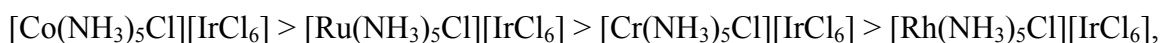


Дальнейшее нагревание приводит к разложению $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ и образованию дефектного ГПУ твердого раствора состава $\text{Ir}_{0,50}\text{Os}_{0,50}$. Отдельно нами было изучено *in situ* термическое разложение $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ в атмосфере водорода [120]. Было показано, что разложение протекает без образования каких-либо кристаллических промежуточных продуктов, детектируемых с помощью рентгеновской дифракции, тем не менее изучение реакции методом EXAFS показало образование промежуточного продукта состава “ OsCl_4 “, имеющего предположительно полимерное строение.

Аналогичные данные были получены при исследовании термического разложения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$ в динамическом вакууме. Вакуум в данном случае в каком-то смысле имитирует термическое разложение в инертной атмосфере, хотя и приводит к понижению температур начала разложения. Термолиз проводили в высокотемпературной камере на лабораторном дифрактометре BRUKER D8 (Cu_{Ka} излучение) (рисунок 28). Единственным кристаллическим промежуточным продуктом термолиза так же является $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ и ГЦК-фаза на основе Pt. Рутений, видимо, находится в виде аморфной фазы, которая в течение нескольких часов кристаллизуется в ГПУ твердый раствор на основе рутения. При выдерживании в течение нескольких часов двухфазная система переходит в ГПУ- $\text{Ru}_{0,50}\text{Pt}_{0,50}$. Не смотря на то, что термическое разложение соли $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ протекает достаточно сложно с образованием нескольких промежуточных продуктов, при термическом разложении $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$ после формирования смеси $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ и ГЦК-фаза на основе Pt никаких других промежуточных продуктов обнаружено не было.

Таким образом, можно заключить, что термическое разложение солей $[M^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][M^{II}\text{Cl}_6]$ протекает отлично от их бромидных аналогов и сопровождается восстановлением металла в катионе (Rh, Ir, Ru) и образованием $(\text{NH}_4)_2[M^{II}\text{Cl}_6]$ в качестве основного промежуточного продукта. Дальнейшее нагревание приводит к перераспределению металлов и образованию одно- или двухфазных твердых растворов. Важно, что *in situ* дифракционное исследование не фиксирует ни промежуточных продуктов ранних стадий разложения, ни промежуточных продуктов разложения солей $(\text{NH}_4)_2[M^{II}\text{Cl}_6]$. Судя по-всему, в данном случае не происходит обмена лигандами, а металлы катиона и аниона восстанавливаются отдельно. Двухфазные металлические системы, образующиеся на ранних стадиях термического разложения, при более высоких температурах могут образовывать однофазные металлические твердые растворы. Как будет показано в следующей главе, фазовый состав металлических продуктов зависит в первую очередь от фазовой диаграммы металлической системы.

В дальнейшем термическое поведение рядов соединений $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][M\text{Cl}_6]$ ($M = \text{Re}, \text{Os}, \text{Pt}$) и $[M(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ ($M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Ir}$) было более детально изучено спектроскопически (ИК, КР, XPS, EXAFS) в рамках магистерской (НГУ, под руководством автора данной работы) и кандидатской (ИНХ СО РАН) диссертаций С.А. Мартыновой [41, 55, 121, 122]. Термическое поведение солей в атмосфере гелия изучалось как путем выделения промежуточных продуктов быстрой закалкой *ex situ*, а также *in situ* с помощью КР- и ИК-спектроскопии, XPS, XAFS, XANES и дифракционно. Было показано, что термическое разложение в атмосфере гелия протекает в несколько плохо разделенных стадий с образованием полимерных соединений переменного состава и возможно переменной валентности. Важной особенностью термического разложения солей с анионом $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ является наличие экзотермического эффекта, предшествующего полному разложению солей. Величина экзотермического эффекта уменьшается в ряду:



причем соединение $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ такого эффекта не проявляет. Наличие экзотермического эффекта связано с одновременным восстановлением Ir(IV) и M(III) катиона. Так как детальное описание *in situ* спектроскопических экспериментов выходят за рамки данной работы, то дополнительная информация может быть найдена в автореферате и тексте кандидатской диссертации к.х.н. С.А. Мартыновой [121].

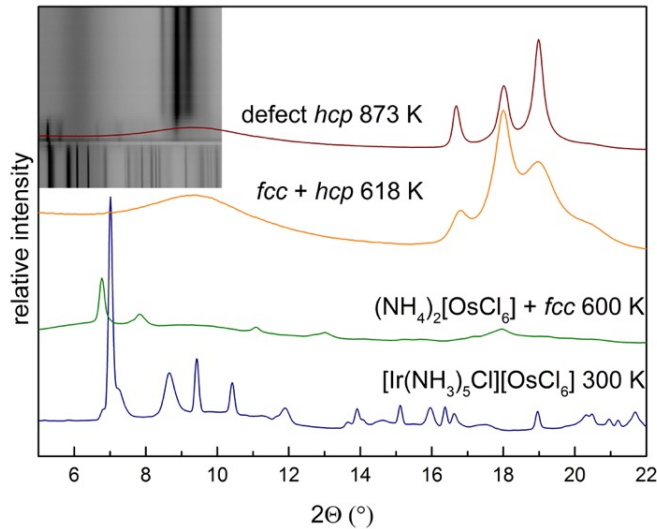


Рисунок 27 *In situ* дифрактограммы соли $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$ при нагревании в атмосфере водорода (2 об.-%- H_2 в гелии). Скорость нагрева 10 К/мин, ($\lambda = 0,68894 \text{ \AA}$). На вставке показано развитие дифракционной картины с температурой между комнатной температурой и 600 °С

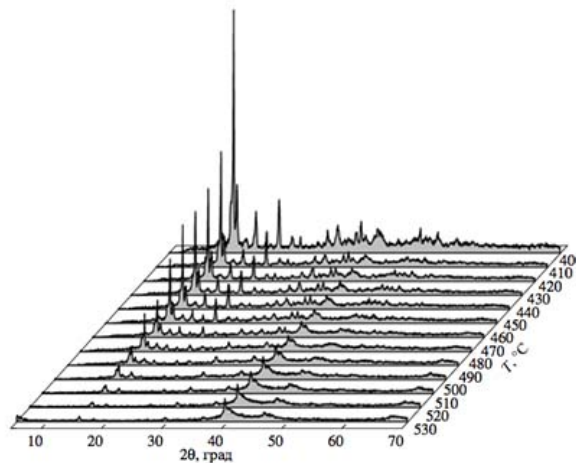


Рисунок 29 *In situ* дифрактограммы $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$ при нагревании в динамическом вакууме, каждая дифрактограмма записывалась при постоянной температуре в течение 30 мин (лабораторный дифрактометр, оборудованный высокотемпературной камерой)

ГЛАВА 6. Металлические продукты термолиза двойных комплексных солей

Для детального анализа металлических продуктов термолиза необходимо изучить их фазовый состав (количество фаз и их соответствие равновесным фазовым диаграммам), а также кристаллографические характеристики фаз, присутствующих в них. Основными кристаллографическими характеристиками твердых растворов служат параметры их кристаллических ячеек, которые могут быть рассчитаны исходя из положения дифракционных максимумов на дифрактограммах методом интегральных интенсивностей [89] или методом полнопрофильного анализа [123]. Все параметры элементарных ячеек металлических продуктов термолиза, уточненные в данной работе, были получены методом полнопрофильного анализа. Коротко стратегия заключается в определении количества фаз, присутствующих в образце, опираясь на данные для чистых металлов и их известных твердых растворах, описанных в литературе и базах данных, таких как *Powder Diffraction Files* [50], *Pearson Crystal Data Base* [124] и др. Затем последовательно уточняются параметры ячейки, параметры полиномов, описывающих экспериментальный фон дифрактограммы, параметры уширения функций (обычно функция *pseudo-Voigt*, включающая в себя функции Лоренца и Гаусса), описывающих профили дифракционных линий, а так же поправки, вносимые сдвигом образца с оси гониометра в случае измерения образца в геометрии Брегга-Брентано и поглощения образца [87]. В общем случае, параметры профильных функций могут дать информацию о средних размерах областей когерентного рассеяния (ОКР), планарных дефектах в образце, а также микронапряжениях [123].

Рентгендифрактометрическое исследование позволяет оценить размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) исследуемых материалов и путем анализа профиля одиночного дифракционного отражения [125]. Так как дифракция идет от отдельного кристаллита, то его размер будет оказывать влияние

на дифракционную картину. Размер ОКР может быть оценен по формуле Дебая—Шерера:

$$\frac{1}{L} = \frac{\Delta(2\Theta_0) \cdot \cos \Theta_0}{\lambda},$$

где L (Å) — размер ОКР; $\Delta(2\Theta_0)$ (рад) — угловая ширина дифракционного пика на полувысоте; Θ_0 (рад) — дифракционный угол максимума отражения; λ (Å) — длина волны рентгеновского излучения. В качестве примера, на рисунках 29 и 30 приведены дифрактограммы и соответствующие электронномикроскопические снимки двух металлических продуктов термолиза. Стоит отметить, что значения, полученные исходя из формулы Дебая-Шерера и наблюдаемые микроскопически, в целом совпадают.

Исходя из значения параметров кристаллических ячеек, возможно рассчитать объем ячеек, атомный объем и кристаллографическую плотность (имея независимые данные об элементном составе фазы). Все расчеты проводились по комплексу программ PowderCell 2.4. [126].

Образование ГЦК-Ir_{0,80}Os_{0,20} и ГПУ-Ir_{0,55}Os_{0,45} твердых растворов при термическом разложении солей состава (NH₄)₂[Ir_{0,80}Os_{0,20}Cl₆] и (NH₄)₂[Ir_{0,55}Os_{0,45}Cl₆], соответственно, изучали подробно *in situ*. Соль (NH₄)₂[Ir_{0,80}Os_{0,20}Cl₆] при нагревании устойчива до температуры 500 К. Термическое расширение элементарной ячейки соли описывается коэффициентом термического расширения в форме $\alpha(T) = \alpha_0 + \alpha_1 T$ согласно функции:

$$a(T) = a_0 \exp \left[\int_{T_0}^T \alpha(T) dT \right],$$

где $a_0 = 9,8683(3)$ Å параметр элементарной ячейки при $T_0 = 293$ К. Соответствующие параметры термического расширения могут быть оценены как $\alpha_0 = 5,2(1) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_1 = 4(2) \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-2}$ (рисунок 31) для соли (NH₄)₂[Ir_{0,80}Os_{0,20}Cl₆]. Соль (NH₄)₂[Ir_{0,55}Os_{0,45}Cl₆] имеет параметры термического расширения:

$a_0 = 9,8838(3) \text{ \AA}$ ($T_0 = 293 \text{ K}$), $\alpha_0 = 5,4(1) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_1 = 1(1) \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-2}$ (рисунок 32). Дальнейшее термическое разложение обеих солей проходит через образование промежуточного продукта неустановленного состава и строения.

Так как такой продукт фиксируется только при термическом разложении солей, содержащих иридий, то скорее всего его образование можно связать с термическим разложением соли $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$. Одновременно происходит образование наноразмерных частиц и их дальнейшее укрупнение с температурой.

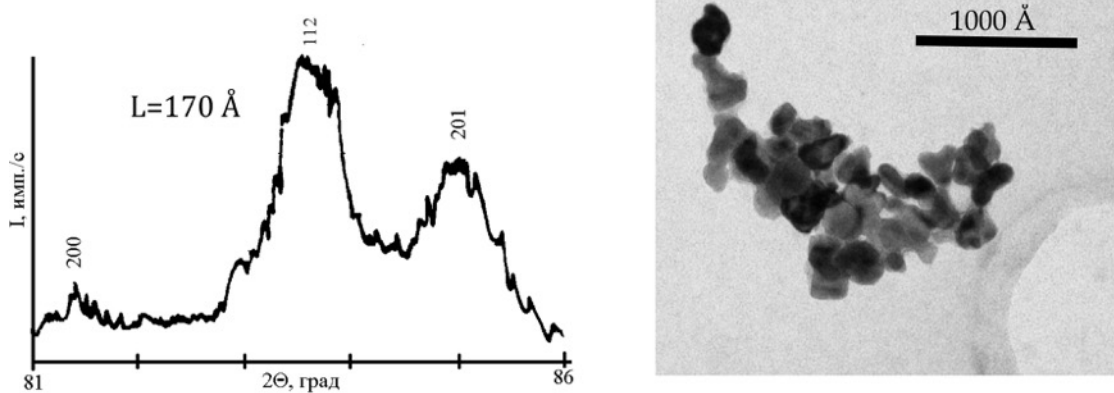


Рисунок 29 Фрагмент порошковой рентгенограммы ГПУ– $\text{Rh}_{0,50}\text{Re}_{0,50}$, полученного при термическом разложении $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$ в атмосфере гелия (слева), и электронно-микроскопический снимок того же образца (справа)

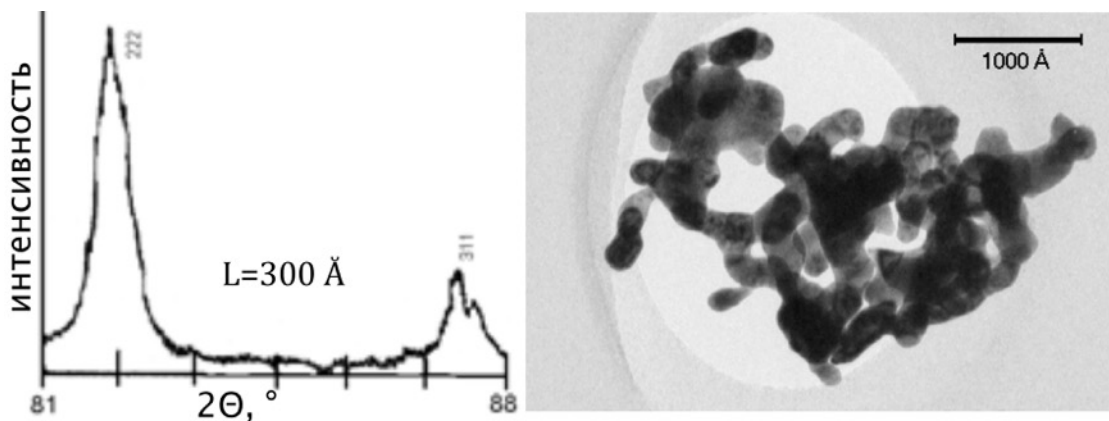


Рисунок 30 Фрагмент порошковой рентгенограммы ГЦК– $\text{Rh}_{0,50}\text{Pt}_{0,50}$, полученного при термическом разложении $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$ в атмосфере водорода (слева) и электронно-микроскопический снимок того же образца (справа)

Микроструктура ГЦК–Ir_{0,80}Os_{0,20} твердого раствора была изучена дополнительно. На дифрактограмме твердого раствора, получаемого при температурах ниже 1000 К, обнаруживается линия малой интенсивности (рисунки 32 и 33), характерная для образцов металлов с планарными дефектами. Наличие планарных дефектов и малый размер частиц были обнаружены и при анализе снимков просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 34). Появление дополнительной дифракционной линии при малых углах может быть смоделировано путем построения дифрактограмм с учетом появления с определенной вероятностью дефектов упаковки, а именно появления ГПУ слоев вместо идеальных ГЦК. Расчет модельной дифрактограммы с помощью программы DISCUS показывает, что для частиц с планарными дефектами упаковки показывает появление дополнительной малоинтенсивной линии при малых углах [127, 128]. Детальное исследование дефектной структуры твердого раствора ГЦК–Ir_{0,80}Os_{0,20} было проведено совместно с Др. Робертом Кохом из Университета Тренто (Италия). Наибольшего совпадения экспериментальной кривой с моделью удается достичь при случайном появлении ГПУ слоев с вероятностью 10 %. Такие дефектные области не образуют протяженных участков ГПУ фазы.

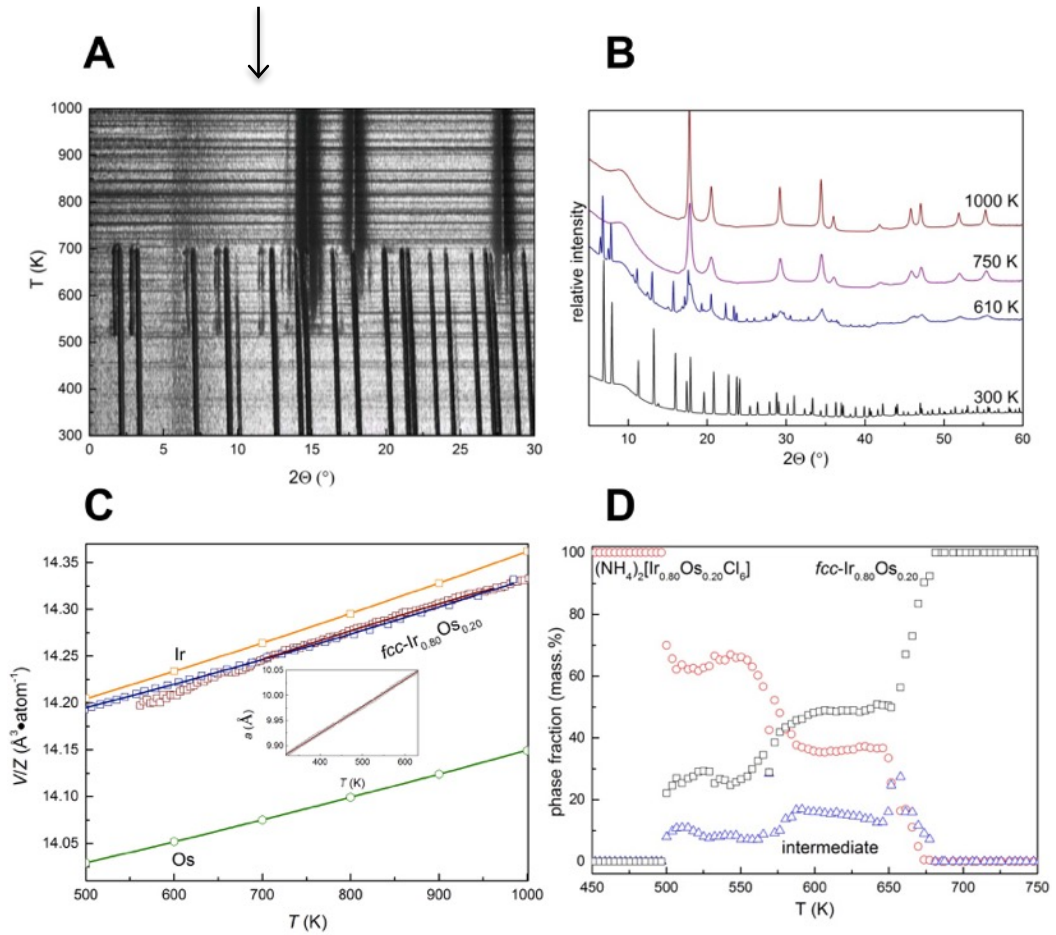


Рисунок 31 (а) Температурная зависимость дифрактограмм при нагревании соли $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}_{0,80}\text{Os}_{0,20}\text{Cl}_6]$ в атмосфере водорода (2-об.-%- H_2 в He , $\lambda = 0,68894 \text{ \AA}$) (двумерный “вид сверху”), стрелкой показана дополнительная дифракционная линия, соответствующая наличию планарных дефектов упаковки в ГЦК- $\text{Ir}_{0,80}\text{Os}_{0,20}$; (б) избранные дифрактограммы, полученные при различных температурах; (в) Температурная зависимость атомного объема для ГЦК- $\text{Ir}_{0,80}\text{Os}_{0,20}$ твердого раствора при нагревании (красные квадраты) и охлаждении (синие квадраты), линией показан расчет согласно уравнению состояния. Данные для чистых иридия и осмия показаны согласно [129, 130]. На вставке показаны изменения параметра ячейки соли $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}_{0,80}\text{Os}_{0,20}\text{Cl}_6]$ от температуры и расчет согласно уравнению состояния; (д) массовые доли соли, промежуточного продукта и металлического твердого раствора при нагревании

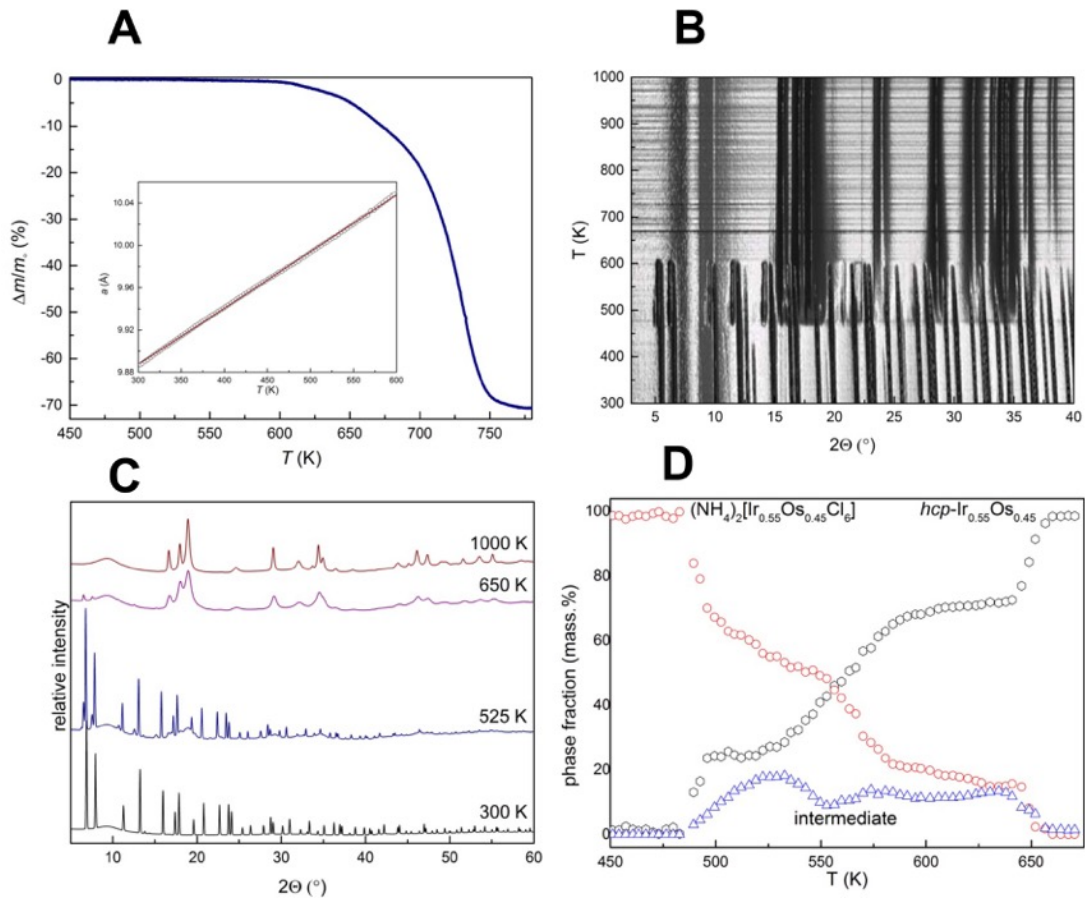


Рисунок 32 (а) Кривая термического разложения соли $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}_{0.55}\text{Os}_{0.45}\text{Cl}_6]$ в атмосфере водорода и зависимость параметра ячейки от температуры (вставка); (b) Температурная зависимость дифрактограмм при нагревании соли $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}_{0.55}\text{Os}_{0.45}\text{Cl}_6]$ в атмосфере водорода (2-об.-%- H_2 в He , $\lambda = 0,68894 \text{ \AA}$) (двумерный “вид сверху”); (b) избранные дифрактограммы, полученные при различных температурах; (c) массовые доли соли, промежуточного продукта и металлического твердого раствора при нагревании

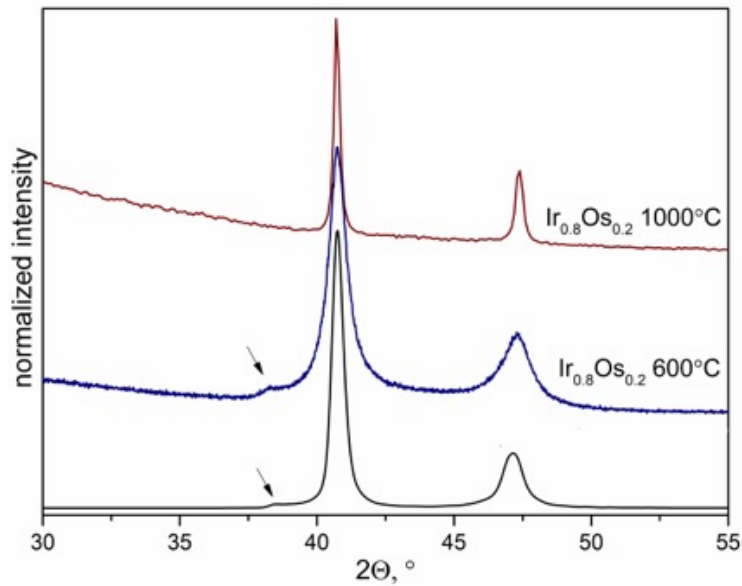


Рисунок 33 Диффрактограмма ГЦК– $\text{Ir}_{0,80}\text{Os}_{0,20}$ твердого раствора, полученного при температуре 600°C и после отжига в вакууме (24 ч, 1000°C , $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Внизу показана модельная диффрактограмма, рассчитанная с учетом появления дефектов упаковки с вероятностью 10 %. Стрелками показана дополнительная линия малой интенсивности

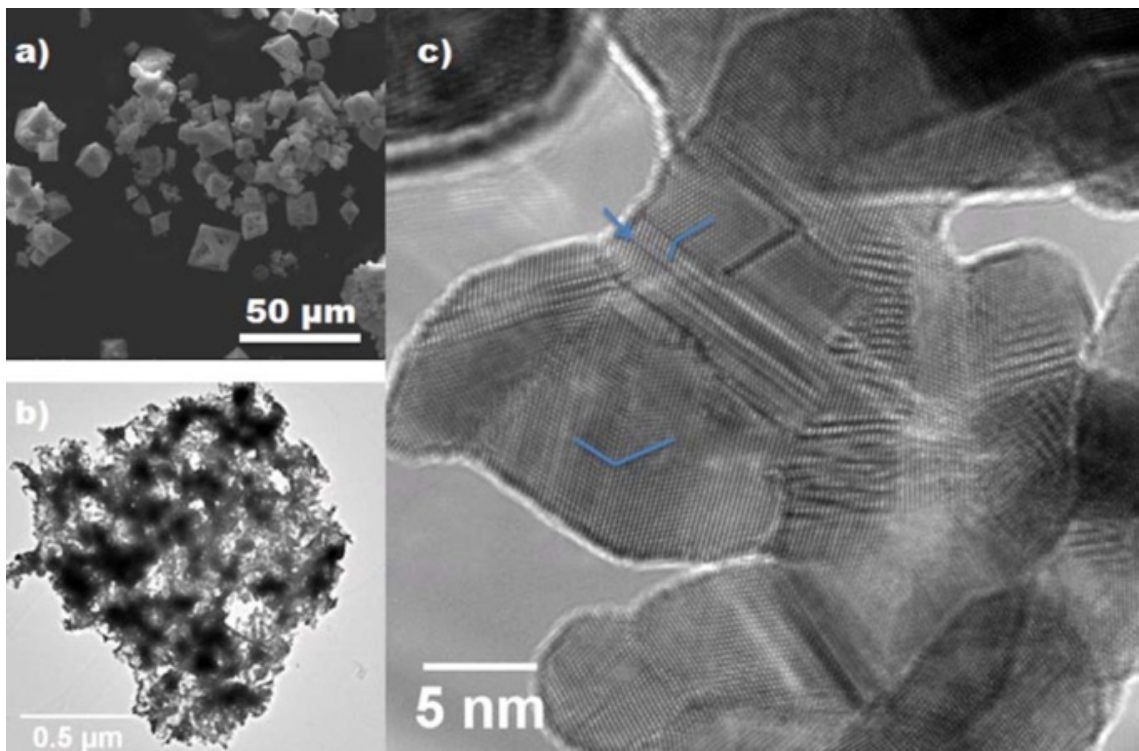


Рисунок 34 РЭМ (a) и ПЭМ (b и c) микрофотографии ГЦК– $\text{Ir}_{0,80}\text{Os}_{0,20}$. Показаны дислокации и мозаицизм частиц.

Наиболее ценные данные о зависимости свойств от состава твердых растворов металлов дает анализ зависимостей объема, приходящегося на один атом, (атомного объема) от состава металлического твердого раствора. Согласно, так называемому, правилу Зена [131–133], зависимость атомного объема твердых растворов от концентрации должна быть линейна по крайней мере в пределах одной сингонии. Отклонения от линейности (положительные – атомные объемы лежат выше, отрицательные – ниже) как правило связаны с неидеальностью твердых растворов. Заметные одиночные отклонения от общего тренда может говорить о систематической или случайной ошибке определения атомного объема и/или состава. Несколько таких случаев будет более подробно описано ниже.

Зависимость атомного объема от состава может быть выражена аналитически в виде той или иной функции, дифференцирование которой дает значение, так называемых, объемных и линейных размерных факторов [134, 135], являющихся показателями сжимаемости компонентов твердого раствора и, как результат, отклонения от идеальности.

Ниже проведен анализ зависимостей атомных объемов от концентрации в 12 бинарных металлических системах на основании известных литературных и оригинальных данных. Для простоты описания металлические системы сгруппированы следующим образом:

ГПУ—ГПУ (Os—Re, Re—Ru, Os—Ru);

ГЦК—ГЦК (Ir—Pt, Ir—Rh, Pt—Rh);

ГЦК—ГПУ (Pt—Ru, Ir—Ru, Ir—Re, Ir—Os, Re—Rh, Os—Rh).

Правомерность такой классификации систем, впервые введенная Раубом в 1959 году [136], и сегодня не вызывает сомнения, хотя и требует некоторого уточнения, которое будет дано в следующей главе. Последнему типу систем в данной работе уделено особенное внимание в силу большого объема экспериментального материала, полученного в последнее время и требующего критического анализа. Ниже собраны и подвергнуты критическому анализу оригинальные данные и данные, полученные другими авторами.

6.1. Os—Re, Re—Ru и Os—Ru

Ru, Re и Os обладают ГЦК ячейками и характеризуются неограниченной смешиваемостью как в жидком, так и в твердом состоянии. Их бинарные твердые растворы получены путем высокотемпературного отжига в вакууме мелкодисперсных порошков чистых металлов [136-139], а также путем термолиза соединений-предшественников [54, 57, 62, 68, 69, 140, 141]. Значения параметров элементарных ячеек, атомные объемы, а также условия получения фаз, приведены в таблицах 11, 12 и 13, а также графически на рисунках 35, 36 и 37. Во всех трех случаях зависимость близка к линейной со слабым негативным отклонением. Система Re—Ru обладает минимальным отклонением от линейности и может быть описана уравнением первой степени. С учетом негативного отклонения от линейности двух других систем, зависимость атомного объема от состава может быть описана полиномами третьей степени (рисунки 35, 36, и 37):

для системы Os—Ru:

$$V/Z = 13,58 + 0,39 \cdot x_{Os} - 0,14 \cdot x_{Os}^2 + 0,16 \cdot x_{Os}^3;$$

для системы Ru—Re:

$$V/Z = 13,54 + 0,0117 \cdot x_{Re};$$

для системы Re—Os:

$$V/Z = 13,97 + 0,48 \cdot x_{Re} - 0,44 \cdot x_{Re}^2 - 0,20 \cdot x_{Re}^3;$$

где x_i – молярная доля i -компонента в твердом растворе.

Значения параметров элементарных ячеек, полученные Савицким для системы Re—Ru [142], заметно отличаются от значений, определенных ранее Раубом [138] и нами позднее [62], и характеризуются меньшими атомными объемами, что может говорить о значительных погрешностях в определении параметров ячейки или о недостаточной чистоте металлов, использованных Савицким и сотрудниками. Эти значения в рассмотрение не принимались как не заслуживающие доверия. Значение атомного объема, определенное для ГПУ— $\text{Re}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}$, полученного при термолизе соли состава $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере водорода лежит заметно выше, что может быть связано с присутствием легких элементов в образце (S, C, N) или изменением его состава в процессе термолиза в сторону большего содержания Re.

Металлические твердые растворы, полученные путем термолиза соединений-предшественников при температуре 500 °С, однофазны и имеют размеры ОКР 100–150 Å. Отжиг таких металлических порошков в течение 5 часов при температуре 800 °С не приводит к заметному изменению параметров ячейки, однако значения размеров ОКР удваиваются, что закономерно. Морфологически продукты термолиза как правило представляют собой конгломераты неправильной формы с размерами более 1 мкм. Такие агломераты состоят из более мелких частиц твердых растворов.

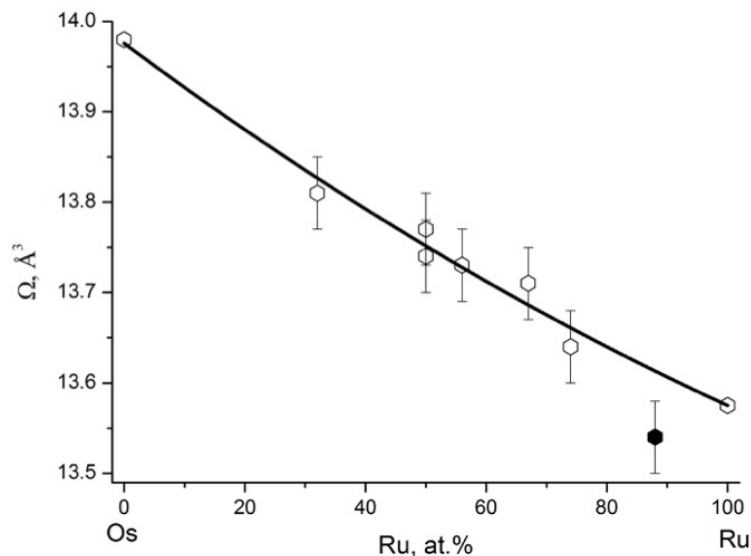


Рисунок 35 Атомный объем ГПУ фаз в системе Os—Ru

Таблица 11 Кристаллографические характеристики фаз Os—Ru

Состав	Условия получения	a , Å; c , Å	V/Z , Å ³ ·атом ⁻¹
Os [50], 6-662	Эталон, $T_{пл} = 3033^\circ\text{C}$	2,7341(4) 4,3197(4)	13,98
Os _{0,68} Ru _{0,32} [142]	Отжиг смеси порошков металлов в вакууме, 2000°C	2,721(1) 4,308(1)	13,81
Os _{0,5} Ru _{0,5} [138]	Отжиг смеси порошков металлов в вакууме, 2000°C	2,719(1) 4,302(1)	13,77
Os _{0,5} Ru _{0,5} [54]	Термолиз в H ₂ [Ru(NH ₃) ₅ Cl][OsCl ₆] 600°C	2,716(2) 4,302(3)	13,74
Os _{0,44} Ru _{0,56} [142]	Отжиг смеси порошков металлов в вакууме, 2000°C	2,716(1) 4,297(1)	13,73
Os _{0,33} Ru _{0,67} [54]	Термолиз в H ₂ [Ru(NH ₃) ₅ Cl] ₂ [OsCl ₆]Cl ₂ 650°C, последующий отжиг 5 часов	2,714(2) 4,297(3)	13,71
Os _{0,26} Ru _{0,74} [142]	Отжиг смеси порошков металлов в вакууме, 2000°C	2,710(1) 4,288(1)	13,64
Os _{0,12} Ru _{0,88} [142]	Отжиг смеси порошков металлов в вакууме, 2000°C	2,705(1) 4,274(1)	13,54
Ru [50], 6-663	Эталон, $T_{пл} = 2334^\circ\text{C}$	2,7058(4) 4,2819(4)	13,575

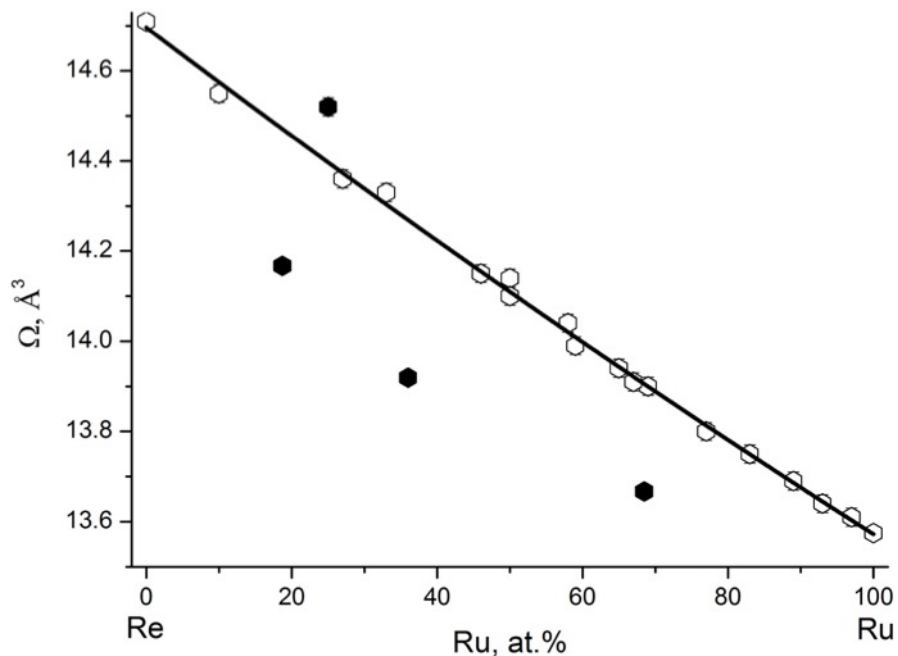


Рисунок 36 Атомный объем ГПУ металлических твердых растворов в системе Re—Ru, черным показаны недостоверные данные, которые не принимались в расчет при построении зависимости атомных объемов от состава

Таблица 12 Кристаллографические характеристики фаз Re—Ru

Состав	Условия получения	$a, \text{Å};$ $c, \text{Å}$	$V/Z,$ $\text{Å}^3 \cdot \text{ат.}^{-1}$
Ru [50], 6-663	Эталон, $T_{\text{пл}} = 2334 \text{ °C}$	2,7058(4) 4,2819(4)	13,575
Re _{0,032} Ru _{0,968} [138]	Плавление смеси порошков металлов в вакууме, 2320 °C	2,708(2) 4,286(3)	13,61
Re _{0,069} Ru _{0,931} [138]	Плавление смеси порошков металлов в вакууме, 2315–2380 °C	2,710(2) 4,288(3)	13,64
Re _{0,113} Ru _{0,887} [138]	Плавление смеси порошков металлов в вакууме, 2330–2430 °C	2,712(2) 4,299(3)	13,69
Re _{0,166} Ru _{0,834} [138]	Плавление смеси порошков металлов в вакууме, 2380–2480 °C	2,714(2) 4,310(3)	13,75
Re _{0,23} Ru _{0,77} [138]	Плавление смеси порошков металлов в вакууме, 2410–2510 °C	2,717(2) 4,316(3)	13,80
Re _{0,31} Ru _{0,69} [138]	Плавление смеси порошков металлов в вакууме, 2470–2605 °C	2,723(2) 4,328(3)	13,90
Re _{0,33} Ru _{0,67} [62]	Термолиз в H ₂ [Ru(NH ₃) ₅ Cl] ₂ [ReCl ₆]Cl ₂ 650°C, отжиг в течение 5 часов.	2,724(2) 4,329(3)	13,91
Re _{0,352} Ru _{0,648} [138]	Плавление смеси порошков металлов в вакууме, 2450–2600 °C	2,727(2) 4,328(3)	13,94
Re _{0,41} Ru _{0,59} [138]	Плавление смеси порошков металлов в вакууме, 2515–2690 °C	2,729(2) 4,338(3)	13,99
Re _{0,421} Ru _{0,579} [138]	Плавление смеси порошков металлов в вакууме, ок. 3000 °C	2,732(2) 4,344(3)	14,04
Re _{0,50} Ru _{0,50} [62]	Термолиз в He [Ru(NH ₃) ₅ Cl][ReCl ₆] 500 °C	2,738(2) 4,355(3)	14,14
Re _{0,50} Ru _{0,50} [62]	Термолиз в H ₂ [Ru(NH ₃) ₅ Cl][ReCl ₆] 500 °C	2,735(2) 4,354(3)	14,10
Re _{0,54} Ru _{0,46} [50], 65-7948	Плавление смеси порошков металлов в вакууме, ок. 3000 °C	2,737(1) 4,361(1)	14,15
Re _{0,67} Ru _{0,33} [140]	Термолиз в H ₂ [Ru(NH ₃) ₅ Cl](ReO ₄) ₂ 600 °C	2,745(5) 4,389(6)	14,33
Re _{0,73} Ru _{0,27} [138]	Плавление смеси порошков металлов в вакууме, ок. 3000°C	2,747(2) 4,394(3)	14,36
Re _{0,75} Ru _{0,25} [68]	Термолиз в H ₂ (600°C) [Ru(NH ₃) ₅ Cl] ₂ [Re ₆ S ₈ (CN) ₆]·3H ₂ O	2,756(2) 4,414(3)	14,52
Re _{0,90} Ru _{0,10} [50], 65-8227	Отжиг смеси порошков металлов в вакууме, 125 час, 1500 °C	2,753(5) 4,432(6)	14,55
Re [50], 5-702	Эталон, $T_{\text{пл}} = 3180 \text{ °C}$	2,7609(4) 4,4576(4)	14,71

Таблица 13 Кристаллографические характеристики фаз Os—Re

Состав	Условия получения	$a, \text{Å};$ $c, \text{Å}$	$V/Z,$ $\text{Å}^3 \cdot \text{ат.}^{-1}$
Os [50], 6-662	Эталон, $T_{\text{пл}} = 3033 \text{ °C}$	2,7341(4) 4,3197(4)	13,98
$\text{Os}_{0,8}\text{Re}_{0,2}$ [143]	Отжиг порошков металлов в вакууме, 2000 °C	2,740(1) 4,330(1)	14,078
$\text{Os}_{0,6}\text{Re}_{0,4}$ [143]	Отжиг порошков металлов в вакууме, 2000 °C	2,745(1) 4,349(1)	14,188
$\text{Os}_{0,50}\text{Re}_{0,50}$ [57]	Термолиз $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$ 500°C, H_2 , 1 час	2,753(2) 4,366(3)	14,328
$\text{Os}_{0,50}\text{Re}_{0,50}$ [57]	Термолиз $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$ 800°C, H_2 , 24 часа	2,751(2) 4,3366(3)	14,308
$\text{Os}_{0,4}\text{Re}_{0,6}$ [143]	Отжиг смеси металлов в вакууме, 2000 °C	2,754(1) 4,389(1)	14,412
$\text{Os}_{0,2}\text{Re}_{0,8}$ [143]	Отжиг смеси металлов в вакууме, 2000 °C	2,754(1) 4,412(1)	14,493
Re [50], 5-702	Эталон, $T_{\text{пл}} = 3180 \text{ °C}$	2,7609(4) 4,4576(4)	14,71

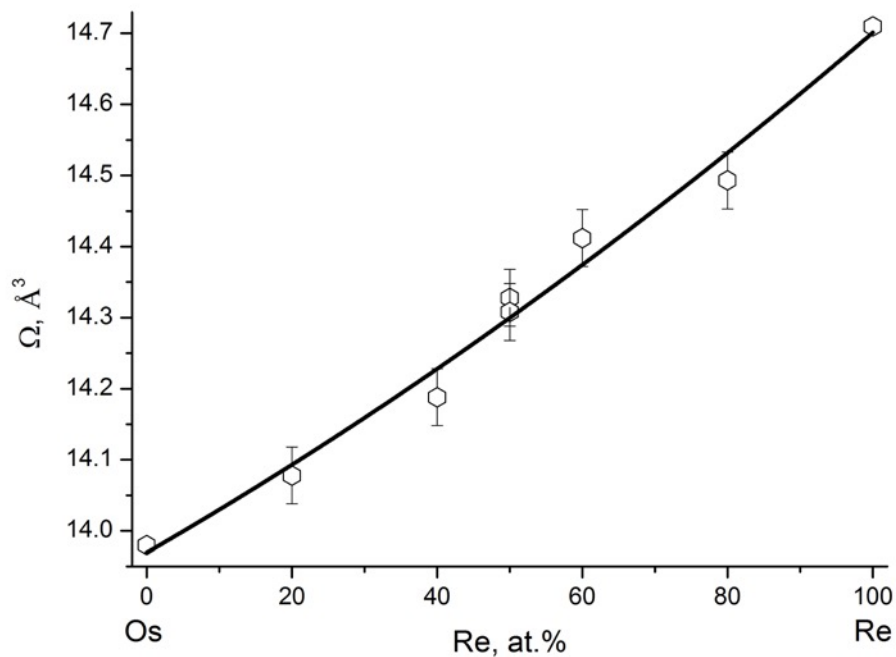


Рисунок 37 Атомный объем ГПУ фаз в системе Os—Re

Кристаллографические характеристики твердых растворов в системах Os—Re, Re—Ru и Os—Ru доступны во всем интервале концентраций, что позволяет с достаточной точностью построить не только эмпирические зависимости атомных объемов от концентрации, но и описать их в виде тех или иных функций. И если в случае системы Os—Re удалось получить только одну двойную комплексную соль в качестве предшественника, в случае системы Os—Ru – две, то система Re—Ru за счет привлечения разнообразных катионов и анионов позволяет получать металлические твердые растворы в широком интервале дискретных концентраций. В работе даны 3 примера солей, позволяющих получить дискретные составы металлических порошков Re—Ru: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, также одна соль $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$, которая ранее была описана в [140].

Система Re—Ru на данный момент оказалась самой изученной (таблица 12) и единственной, где были экспериментально получены не только значения параметров элементарных ячеек твердых растворов, но и экспериментально определены границы ликвидуса путем плавления образцов.

Стоит отметить, что кривая зависимости микротвердости от состава имеет ярко выраженный максимум в районе состава $\text{Re}_{0,30}\text{Ru}_{0,70}$, что близко к составу продуктов термолиза соли Термолиз $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$. Полученные функциональные зависимости атомных объемов от концентрации дают возможность оценить линейные и объемные размерные факторы согласно следующим формулам (даны на примере системы Os—Ru):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega_{\text{fcc}}}{\partial x_{\text{Re}}} &= 1,64x_{\text{Re}} + 0,17 \\ \Omega_{\text{sf}}^{\text{lr}} &= \frac{(\partial \Omega_{\text{fcc}} / \partial x_{\text{Re}})_{x=0}}{\Omega_{\text{lr}}^0} = +0.012(+1.2\%); \\ l_{\text{sf}}^{\text{lr}} &= \sqrt[3]{1 + \frac{(\partial \Omega_{\text{fcc}} / \partial x_{\text{Re}})_{x=0}}{\Omega_{\text{lr}}^0}} - 1 = +0.004(+0.4\%) \\ \frac{\partial \Omega_{\text{hcp}}}{\partial x_{\text{Re}}} &= 1,06x_{\text{Re}} - 0,16 \end{aligned}$$

$$\Omega_{sf}^{Re} = \frac{(\partial\Omega_{hcp} / \partial x_{Re})_{x=1}}{\Omega_{Re}^0} = +0.061(+6.1\%);$$

$$l_{sf}^{Re} = \sqrt[3]{1 + \frac{(\partial\Omega_{hcp} / \partial x_{Re})_{x=1}}{\Omega_{Re}^0}} - 1 = +0.020(+2.0\%)$$

Значения Ω_{sf} и l_{sf} для металлов в указанных системах рассчитанные таким образом приведены в таблице 14.

Таблица 14 Линейные и объемные размерные факторы в бинарных системах Re—Ru, Os—Ru и Os—Re

Re—Ru	Re -9,02 Ru +7,29	Re -3,10 Ru +2,36
Os—Ru	Os -2,49 Ru +4,64	Os -0,84 Ru +1,52
Os—Re	Os +4,27 Re -7,08	Os +1,40 Re -0,34

6.2. Ir—Rh, Ir—Pt и Rh—Pt

Эти три системы образованы металлами с ГЦК сингонией. В жидком состоянии они обладают неограниченной смешиваемостью, однако в твердом состоянии показывают достаточно широкие области расслоения, где в равновесии сосуществуют два ГЦК твердых раствора, что объясняется относительно сильным отклонением растворов от идеальности. В таблице 15 и на рисунке 38 приведены фазовый состав и параметры элементарных ячеек продуктов термолиза соединений-предшественников, содержащих Rh, Ir и Pt в своем составе. Стоит отметить, что выбор соединений-предшественников ограничен только двумя составами, а фазовый состав конечных продуктов зависит от условий разложения соли.

Таблица 15 Продукты термоллиза соединений-предшественников, содержащих Rh, Ir и Pt

Исходный комплекс	Условия термоллиза	Фазовый состав	a , Å	V/Z , Å ³ ·ат. ⁻¹	Δa , Å
[Ir(NH ₃) ₅ Cl][PtCl ₆]	He, 400 °C	Две ГЦК-фазы	$a_I = 3,919(6)$ $a_{II} = 3,847(6)$	—	—
	H ₂ , 700 °C	ГЦК-Ir _{0,50} Pt _{0,50}	3,883(2)	14,537	-0,08
[Ir(NH ₃) ₅ Cl][PtBr ₆]	He, 600 °C	Две ГЦК-фазы	Не уточнялись	—	—
	H ₂ , 500 °C	ГЦК-Ir _{0,50} Pt _{0,50}	3,874(2)	14,535	-0,085
[Ir(NH ₃) ₅ Cl] ₂ [PtCl ₆]Cl ₂	He, 460 °C	Две ГЦК-фазы	$a_I = 3,855$ $a_{II} = 3,917$	—	—
	H ₂ , 500 °C	ГЦК-Ir _{0,67} Pt _{0,33}	3,870(1)	14,490	0,03
[Rh(NH ₃) ₅ Cl][PtCl ₆]	He, 600 °C	Rh _{0,72} Pt _{0,28} Rh _{0,79} Pt _{0,21}	$a_I = 3,837(4)$ $a_{II} = 3,828(4)$	—	—
	H ₂ , 550 °C	ГЦК-Rh _{0,5} Pt _{0,5}	3,865(4)	14,434	0,002
[Rh(NH ₃) ₅ Cl][PtBr ₆]	He, 800 °C	Rh _{0,38} Pt _{0,62} Rh _{0,72} Pt _{0,28}	$a_I = 3,878(3)$ $a_{II} = 3,836(3)$	—	—
	H ₂ , 700 °C	ГЦК-Rh _{0,50} Pt _{0,50}	3,864(2)	14,423	0,001
[Rh(NH ₃) ₅ Cl] ₂ [PtCl ₆]Cl ₂	He, 460 °C	Rh _{0,03} Pt _{0,97} Rh _{0,93} Pt _{0,07}	$a_I = 3,919(5)$ $a_{II} = 3,811(5)$	—	—
	H ₂ , 500 °C	ГЦК-Rh _{0,66} Pt _{0,33}	3,845(5)	14,211	0,001
[Rh(NH ₃) ₅ Cl][IrCl ₆]	Ar, 550 °C	ГЦК-Rh _{0,50} Ir _{0,50}	3,817(2)	13,903	-0,004
	H ₂ , 650 °C	ГЦК-Rh _{0,50} Ir _{0,50}	3,825(2)	13,991	0,004
[Rh(NH ₃) ₅ Cl][IrBr ₆]	He, 800 °C	ГЦК-Rh _{0,50} Ir _{0,50}	3,820(2)	13,936	0,001
	H ₂ , 600 °C	ГЦК-Rh _{0,50} Ir _{0,50}	3,824(2)	13,980	0,003
[Rh(NH ₃) ₅ Cl] ₂ [IrCl ₆]Cl ₂	He, 470 °C	ГЦК-Rh _{0,66} Ir _{0,33}	3,810(2)	13,827	-0,005
	H ₂ , 700 °C	ГЦК-Rh _{0,66} Ir _{0,33}	3,813(4)	13,859	-0,002
Rh _{0,50} Ir _{0,50} [144]	спекание	ГЦК-Rh _{0,50} Ir _{0,50}	3,824	13,98	0,003
Rh _{0,50} Ir _{0,50} [136]	спекание	ГЦК-Rh _{0,50} Ir _{0,50}	3,822	13,96	0,001

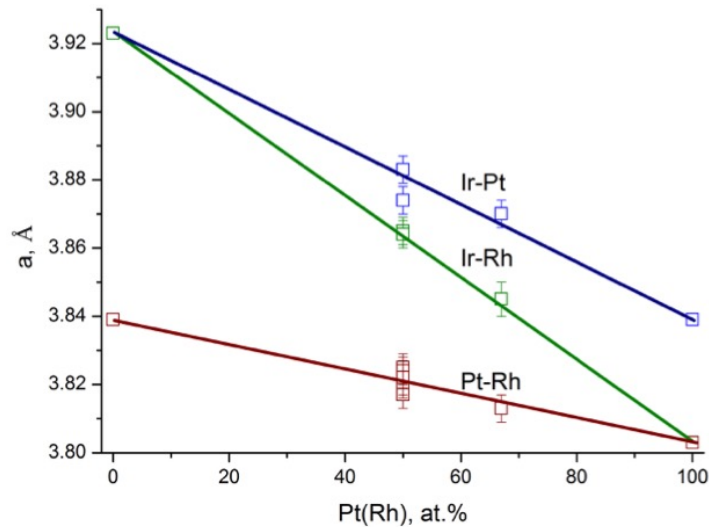


Рисунок 38 Параметры твердых растворов Rh_xM_{1-x} ($M = Ir, Pt$) и Ir_xPt_{1-x} согласно таблице 15

Было также изучено термическое расширение ГЦК– $Ir_{0,50}Rh_{0,50}$ (полученного при термическом разложении соли $[Rh(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$ в атмосфере водорода) в интервале температур 100–400 К. Коэффициент термического расширения может быть записан в форме $\alpha(T) = \alpha_0 + \alpha_1 T = 0,33(5) \cdot 10^5 + 7,5(2) \cdot 10^9 \cdot T$ (К). Более подробно термическое расширение этого и других твердых растворов будет рассмотрено в главе 7.

Система Ir—Pt подробно рассмотрена в ранних работах [145, 146] и в более современной обзорной работе [147], где показано на примере более 10 твердых растворов, полученных во всем интервале концентраций путем закалки отожженных при температуре 1700°C смесей мелкодисперсных порошков, что значения параметров элементарных ячеек линейно зависят от состава. Значения параметров элементарных ячеек продуктов термолитиза также отклоняются от линейности не более чем на 1 %. Аналогично, на примере 7 твердых растворов показана линейность зависимости параметров ячейки от концентрации в системе Rh—Pt [142, 145, 146]. Зависимость атомного объема от состава в системе Rh—Ir также линейна [144, 148], что судя по-всему типично для ГЦК—ГЦК твердых растворов металлов и говорит о близкой сжимаемости их атомов и близости параметров смешения и как результат близости фазовых диаграмм к идеальным как минимум в области высоких температур [149].

6.3. ГЦК—ГПУ бинарные системы:

(Pt—Ru, Ir—Ru, Ir—Re, Ir—Os, Re—Rh и Os—Rh)

Бинарные системы, содержащие одновременно ГЦК и ГПУ металлы, представляют практический и теоритический интерес по нескольким причинам. Во-первых, ГПУ металлы обладают рекордными значениями плотности, микротвердости, упругости и сжимаемости, а присутствие ГЦК металлов, для которых характерна высокая устойчивость как к газообразным, так и к жидким окислителям, придает таким бинарным композициям уникальные конструкционные качества. Во-вторых, наличие в системе одновременно ГЦК и ГПУ металлов, относящихся к различным сингониям, неизменно ведет к формированию двухфазной области на фазовой диаграмме и появлению различий в поведении и свойствах твердых растворов, относящихся к различным областям фазовой диаграммы. Твердые растворы и композиты на основе ГЦК—ГПУ систем нашли широкое применение как конструкционные материалы [150, 151]. К настоящему времени получены и охарактеризованы твердые растворы в ГЦК—ГПУ системах во всем интервале концентраций. Твердые растворы получены как путем высокотемпературного отжига порошков металлов, так и путем термолиза соединений-предшественников. В качестве предшественников были использованы различные двойные комплексные соли, позволяющие получить сплавы дискретного состава при их термолизе, а также твердые растворы двойных комплексных солей и анионных комплексов с катионом аммония. Продукты термического разложения получали при сравнительно низких температурах, составляющих 1/5 от температуры плавления металлов, а затем длительно отжигались при 1000–1200 °С.

Большая экспериментальная работа, направленная на изучение бинарных систем Ir—Re и Re—Rh, проведена в последнее время группой д.х.н. Шубина в ИНХ СО РАН [152, 153]. Основные усилия были направлены на получение твердых растворов путем отжига смесей порошков чистых металлов, а также

уточнение пределов однофазных областей в солидусной части фазовых диаграмм путем получения дискретных соединений-предшественников для синтеза металлических твердых растворов, что в целом удалось. Несмотря на несомненные успехи и ценность экспериментального материала, высокотемпературный отжиг порошков является трудоемким способом уточнения фазовых диаграмм, требующим длительных экспериментов. Получение твердых растворов путем термолиза предшественников несомненно более простой способ, требующий заметно меньших затрат времени. На данный момент дискретные соединения-предшественники доступны для многих бинарных металлических систем, однако возможность получения предшественников для многокомпонентных металлических систем, а также возможность непрерывно варьировать состав позволяет расширить данный синтетический метод.

6.3.1. Ir—Re и Re—Rh

Эти две системы изучены наиболее подробно и анализ экспериментальных данных позволяет выявить ряд закономерностей, недоступных ранее. В таблицах 16 и 17 приведены кристаллографические характеристики металлических фаз, известных в этих системах, а также условия их получения.

Твердые растворы в обеих системах получены во всем интервале концентраций (где возможно получить однофазные твердые растворы согласно фазовым диаграммам). Значения атомных объемов для систем Ir—Re и Re—Rh приведены на рисунках 39 и 40, соответственно. Одновременно вертикальными отметками показаны абсолютные ошибки определения атомных объемов.

Таблица 16 Кристаллографические характеристики известных твердых растворов в системе Re—Rh [154]

Состав	a, Å с, Å	V/Z, Å ³ ·атом ⁻¹	Способ получения
ГПУ—Re [50], 5-702	2,760 4,458	14,705	Эталон, $T_{пл} = 3180^\circ\text{C}$
ГПУ—Re _{0,75} Rh _{0,25} [153, 155]	2,753(1) 4,396(2)	14,43(2)	Отжиг смеси порошков в вакууме (1250 °C, 80 час)
ГПУ—Re _{0,75} Rh _{0,25} [67]	2,749(2) 4,395(3)	14,38(4)	Термолиз в He [Rh(NH ₃) ₅ Cl] ₂ [Re ₆ S ₈ (CN) ₆] ₂ ·3H ₂ O (1200 °C, 1 час)
ГПУ—Re _{0,67} Rh _{0,33} [153, 155]	2,746(1) 4,387(2)	14,34(2)	Отжиг смеси порошков в вакууме (950 °C, 450 час)
ГПУ—Re _{0,67} Rh _{0,33} [140]	2,746(1) 4,387(2)	14,32(2)	Термолиз в H ₂ [Rh(NH ₃) ₅ Cl](ReO ₄) ₂ (950 °C, 1 час)
ГПУ—Re _{0,60} Rh _{0,40} [66]	2,7473(2) 4,3886(4)	14,34(4)	Термолиз в H ₂ [Rh ₄ Cl ₂] ₄ [Re ₆ S ₈ (CN) ₆] ₂ ·1,5H ₂ O (850 °C, 1 час)
ГПУ—Re _{0,50} Rh _{0,50} [153, 155]	2,730(1) 4,354(2)	14,05(2)	Отжиг смеси порошков в вакууме (1100 °C, 200 час)
ГПУ—Re _{0,50} Rh _{0,50} [52]	2,733(5) 4,364(6)	14,11(8)	Термолиз в H ₂ [Rh(NH ₃) ₅ Cl][ReCl ₆] (600 °C, 1 час)
ГПУ—Re _{0,50} Rh _{0,50} [52]	2,727(5) 4,352(6)	14,01(8)	Термолиз в Ar [Rh(NH ₃) ₅ Cl][ReBr ₆] (550 °C, 1 час)
ГПУ—Re _{0,50} Rh _{0,50} [52]	2,730(5) 4,355(6)	14,05(8)	Термолиз в H ₂ [Rh ₄ Cl ₂] ₂ ReO ₄ (470 °C, 1 час)
ГПУ—Re _{0,33} Rh _{0,67} [153, 155]	2,721(1) 4,348(2)	13,94(2)	Отжиг смеси порошков в вакууме (1200 °C, 145 час)
ГПУ—Re _{0,33} Rh _{0,67} [65]	2,722(5) 4,350(6)	13,96(8)	Термолиз в H ₂ [Rh(NH ₃) ₅ Cl] ₂ [ReCl ₆] ₂ (700 °C, 1 час)
ГПУ—Re _{0,30} Rh _{0,70} [153, 155]	2,721(1) 4,348(2)	13,94(2)	Отжиг смеси порошков в вакууме (1100 °C, 200 час)
Re _{0,20} Rh _{0,80} [153, 155] ^a	2,716(1) 4,350(2)	13,89(2)	Отжиг смеси порошков в вакууме (1200 °C, 75 час)
	3,814(1)	13,86(1)	
ГЦК—Re _{0,10} Rh _{0,90} [153, 155]	3,810(1)	13,83(3)	Отжиг смеси порошков в вакууме (1100 °C, 200 час)
ГЦК—Rh [154], 5-685	3,8031	13,752	Эталон, $T_{пл} = 1960^\circ\text{C}$

^a Смесь ГЦК и ГПУ твердых растворов

Таблица 17 Кристаллографические характеристики известных твердых растворов в системе Ir—Re [156]

Состав	a, Å; c, Å	V/Z , Å ³ ·атом ⁻¹	Условия приготовления
ГЦК—Ir [50], 46-1044	3,83998	14,15	Стандарт, $T_{пл} = 2466$ °C
ГЦК—Ir _{0,90} Re _{0,10} [53]	3,842(2)	14,18(2)	Термолиз в H ₂ [Ir(NH ₃) ₅ Cl][IrCl ₆] _{0,8} [ReCl ₆] _{0,2} (700 °C, 1 час)
ГЦК—Ir _{0,85} Re _{0,15} [158]	3,843(2)	14,19(2)	Термобарическая обработка смеси порошков (2000 °C, 4 ГПа, 15 мин)
ГЦК—Ir _{0,80} Re _{0,20} [158]	3,845(2)	14,21(2)	Термобарическая обработка смеси порошков (2000 °C, 4 ГПа, 5 мин)
ГПУ—Ir _{0,70} Re _{0,30} [53]	2,736(2) 4,390(3)	14,23(4)	Термолиз в H ₂ [Ir(NH ₃) ₅ Cl][IrCl ₆] _{0,4} [ReCl ₆] _{0,6} (700 °C, 1 час)
ГПУ—Ir _{0,60} Re _{0,40} [158]	2,752(1) 4,371(2)	14,33(4)	Термобарическая обработка смеси порошков (2000 °C, 4 ГПа, 5 мин)
ГПУ—Ir _{0,50} Re _{0,50} [53]	2,749(2) 4,371(3)	14,30(4)	Термолиз в H ₂ [Ir(NH ₃) ₅ Cl][ReCl ₆] (700 °C, 1 час)
Ir _{0,50} Re _{0,50} [53]	2,743(2) 4,380(3)	14,27(4)	Термолиз в H ₂ [Ir(NH ₃) ₅ Cl][ReBr ₆] (700 °C, 1 час)
ГПУ—Ir _{0,40} Re _{0,60} [156]	2,7545(7) 4,3739(12)	14,37(8)	Отжиг смеси порошков в вакууме (2400 °C, 1 h)
ГПУ—Ir _{0,33} Re _{0,67} [140]	2,765(5) 4,383(6)	14,48(8)	Термолиз в H ₂ [Ir(NH ₃) ₅ Cl](ReO ₄) ₂ (600 °C, 1h)
ГПУ—Ir _{0,30} Re _{0,70} [186]	2,7578(7) 4,3865(12)	14,45(8)	Отжиг смеси порошков в вакууме (2400 °C, 1 час)
ГПУ—Ir _{0,25} Re _{0,75} [159]	2,758(2) 4,393(3)	14,47(4)	Термолиз в He [Ir(NH ₃) ₅ Cl] ₂ [Re ₆ S ₈ (CN) ₆] ₃ ·3H ₂ O (1200 °C, 1 час)
ГПУ—Ir _{0,25} Re _{0,75} [157]	2,758(2) 4,394(3)	14,47(4)	Термолиз в H ₂ (NH ₄) ₂ [IrCl ₆] _{0,25} [ReCl ₆] _{0,75} (1000 °C, 1 час)
ГПУ—Ir _{0,25} Re _{0,75} [157]	2,758(2) 4,392(3)	14,47(4)	Отжиг в вакууме Ir _{0,25} Re _{0,75} (800 °C, 48 час)
ГПУ—Ir _{0,20} Re _{0,80} [186]	2,7608(7) 4,4052(12)	14,54(8)	Отжиг смеси порошков в вакууме (2400 °C, 1 час)
ГПУ—Ir _{0,10} Re _{0,90} [186]	2,7610(7) 4,4314(12)	14,63(8)	Отжиг смеси порошков в вакууме (2400 °C, 1 час)
ГПУ—Re [50], 5-702	2,760 4,458	14,70	Стандарт, $T_{пл} = 3180$ °C

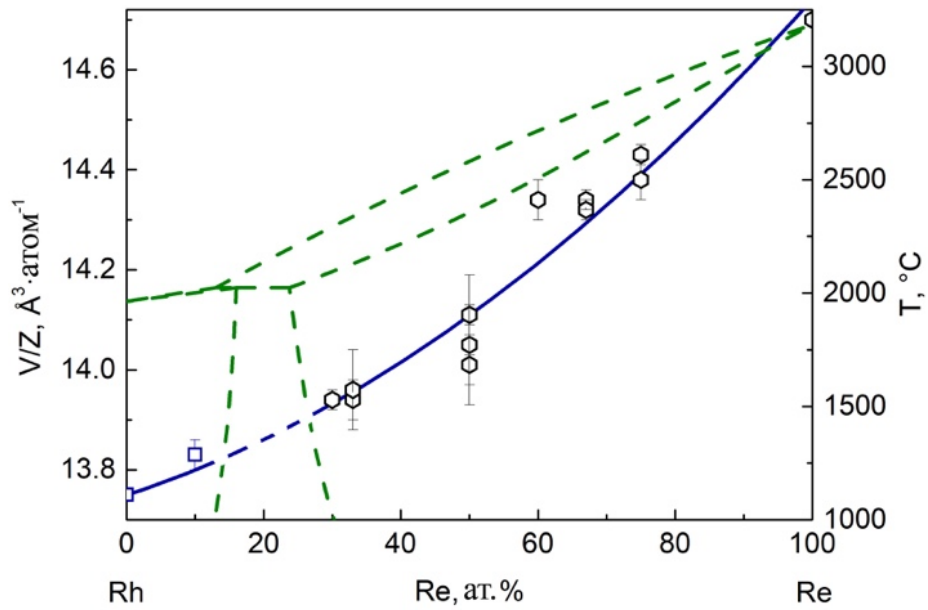


Рисунок 39 Зависимость атомного объема от состава для системы Re—Rh согласно данным таблицы 16. Квадраты показывают значения для ГЦК, гексагоны – для ГПУ фаз

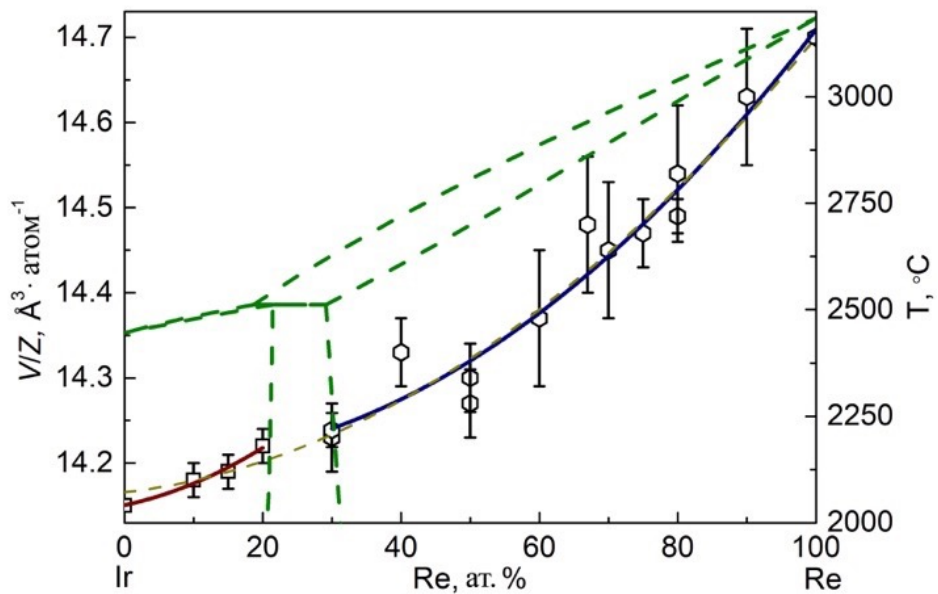


Рисунок 40 Зависимость атомного объема от состава для системы Ir—Re согласно данным таблицы 17. Квадраты показывают значения для ГЦК, гексагоны – для ГПУ фаз

Для системы Re—Rh получен только один ГЦК твердый раствор, находящийся близко к чистому родию, поэтому кривая зависимости атомного объема от концентрации может быть построена только в области ГПУ твердых растворов. По большому счету, и значение атомного объема для чистого родия и соответствующая величина для ГЦК твердого раствора так же хорошо ложатся на эту кривую, поэтому функциональная зависимость верна во всем интервале концентраций. Зависимость атомного объема от концентрации имеет небольшое отрицательное отклонение от линейности и может быть описана полиномом:

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

где x_{Rh} соответствует атомной доле родия в твердом растворе.

Зависимость атомных объемов от состава для системы Ir—Re более сложна. Как в области ГЦК, так и в области ГПУ твердых растворов получено достаточное количество данных. ГЦК и ГПУ твердые растворы описываются двумя разными полиномами второй степени:

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

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

где x_{Re} соответствует атомной доле родия в твердом растворе. Это единственная из рассмотренных в работе система требует отдельного описания ГПУ и ГЦК твердых растворов.

В литературе также описаны и другие кубические твердые растворы состава $Rh_{0,88}Re_{0,12}$ ($a = 3,64 \text{ \AA}$, $V/Z = 12,06 \text{ \AA}^3 \cdot \text{атом}^{-1}$), $Ir_{0,72}Re_{0,28}$ ($a = 3,65 \text{ \AA}$, $V/Z = 12,16 \text{ \AA}^3 \cdot \text{атом}^{-1}$) и $Ir_{0,90}Re_{0,10}$ ($a = 3,76 \text{ \AA}$, $V/Z = 13,29 \text{ \AA}^3 \cdot \text{атом}^{-1}$) [143]. Эти твердые растворы имеют значительно меньшие атомные объемы, чем чистые родий или иридий, что невозможно. Эти значения не могут быть приняты во внимание и такое заметное отклонение должно быть отнесено либо к недостаточной точности определения параметров ячейки или, что более вероятно,

загрязнению образцов посторонними элементами, что и привело к образованию твердых растворов с такими аномальными значениями атомных объемов. ГЦК твердые растворы, полученные в цитируемой работе, в целом, хорошо соответствуют правилу Зена. При определении зависимости атомного объема от концентрации значения атомных объемов для этих трех твердых растворов не принимались во внимание.

Объемный и линейный размерные факторы должны быть рассчитаны для иридия и рения, опираясь на разные полиномы, как показано ниже (Ω соответствует атомному объему, V/Z):

$$\partial\Omega_{\text{fcc}} / \partial x_{\text{Re}} = 1,64 \cdot x_{\text{Re}} + 0,17$$

$$\Omega_{\text{sf}}^{\text{Ir}} = \frac{(\partial\Omega_{\text{fcc}} / \partial x_{\text{Re}})_{x=0}}{\Omega_{\text{Ir}}^0} = +0.012(+1.2\%);$$

$$l_{\text{sf}}^{\text{Ir}} = \sqrt[3]{1 + \frac{(\partial\Omega_{\text{fcc}} / \partial x_{\text{Re}})_{x=0}}{\Omega_{\text{Ir}}^0}} - 1 = +0.004(+0.4\%)$$

$$\partial\Omega_{\text{hcp}} / \partial x_{\text{Re}} = 1,06 \cdot x_{\text{Re}} - 0,16$$

$$\Omega_{\text{sf}}^{\text{Re}} = \frac{(\partial\Omega_{\text{hcp}} / \partial x_{\text{Re}})_{x=1}}{\Omega_{\text{Re}}^0} = +0.061(+6.1\%);$$

$$l_{\text{sf}}^{\text{Re}} = \sqrt[3]{1 + \frac{(\partial\Omega_{\text{hcp}} / \partial x_{\text{Re}})_{x=1}}{\Omega_{\text{Re}}^0}} - 1 = +0.020(+2.0\%)$$

Значение $l_{\text{sf}}^{\text{Ir}}$, рассчитанное Зельбахом [135], равно $+0,1 \pm 0,1$ %, что близко к значению, рассчитанному нами согласно более полным современным данным. Соответствующее значение для рения в этой системе до сих пор не было известно.

6.3.2. Ir—Os и Ir—Ru

Хотя эти металлические системы примыкают к двум предыдущим [181–185], их стоит рассмотреть отдельно ввиду того, что в данном случае зависимость атомного объема от концентрации практически линейна с небольшим положительным отклонением, а области устойчивости ГЦК и ГПУ твердых растворов не смещены в сторону одного из металлов и имеют примерно одинаковую протяженность по концентрации.

Ввиду того, что атомные объемы Ir и Os близки, зависимость атомного объема их твердых растворов от концентрации практически линейна. Кристаллографические данные для всех известных фаз в системе Ir—Os приведены в таблице 18 и на рисунке 41.

Термическое разложение $(\text{NH}_4)_2[\text{Ir}_x\text{Os}_{1-x}\text{Cl}_6]$ в атмосфере водорода приводит к образованию металлических порошков и может быть использовано для получения твердых растворов во всем интервале составов. На рисунке 41 и в таблице 19 также суммированы кристаллографические 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_{Os}) имеет положительное отклонение и выражается следующим полиномом второй степени или приближена линейно:

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

$$(V/Z) = 14,157(6) - 0,18(1) \cdot x_{\text{Os}}.$$

Металлические твердые растворы, синтезированные при 450–600 °С, подвергались дополнительному отжигу при высоких температурах. ГЦК–Ir_{0,80}Os_{0,20} и ГПУ–Ir_{0,40}Os_{0,60} не изменяют фазовый состав при отжиге,

это 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 метастабильности. Для всех двухфазных образцов были оценены параметры кристаллических ячеек и относительное количество фаз согласно данным полнопрофильного рентгенофазового анализа. Элементный состав фаз был оценен согласно зависимости атомных объемов твердых растворов от состава (рисунок 41).

Схематически результаты высокотемпературного отжига металлических фаз, полученных в результате термолиза соединений-предшественников, отображены на рисунке 41. Видно, что при термолизе солей удается получить метастабильные ГПУ твердые растворы во всей области расслоения, хотя в области устойчивости ГЦК твердых растворов (30–40 ат.% Os) образуются двухфазные образцы, что может быть связано с механизмом реакции или размерными эффектами.

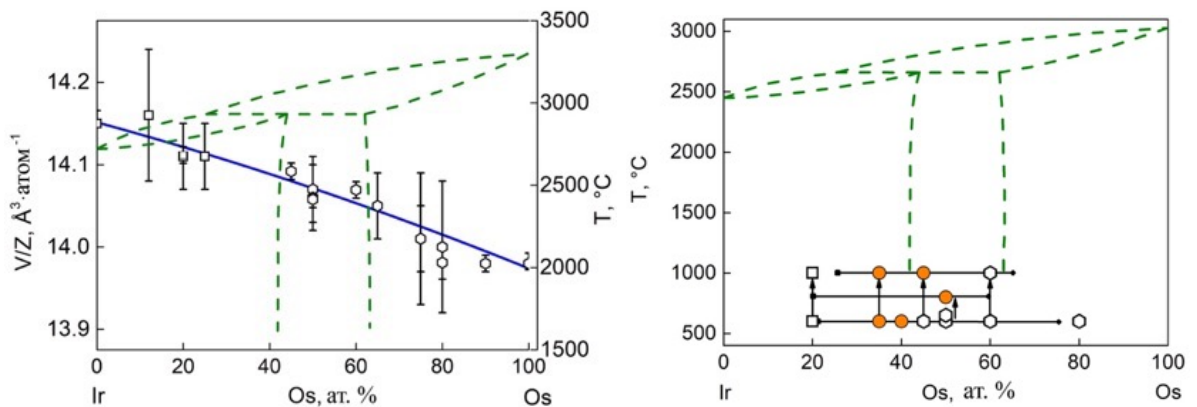


Рисунок 41 Фазовая диаграмма и зависимость атомного объема от состава для системы Ir—Os. Квадраты показывают значения для ГЦК твердого раствора, гексагоны – для ГПУ, вертикальными штрихами показаны абсолютные экспериментальные ошибки определения атомных объемов (слева). Схема расслоения неравновесных твердых растворов Ir—Os при их длительном отжиге (справа)

Таблица 18 Кристаллографические данные для твердых растворов Ir—Os

Состав	$a, \text{Å}; c, \text{Å}$	$V/Z, \text{Å}^3 \cdot \text{ат.}^{-1}$	Условия приготовления
ГЦК—Ir	3,83998(1)	14,15	Стандарт
ГЦК—Ir _{0,80} Os _{0,20}	3,8358(7)	14,11(4)	Отжиг в вакууме (2000 °С, 1 ч) [186]
ГЦК—Ir _{0,80} Os _{0,20}	3,836	14,1116	(NH ₄) ₂ [Ir _{0,80} Os _{0,20} Cl ₆] (H ₂ , 600 °С, 1 ч)
ГЦК—Ir _{0,75} Os _{0,25}	3,836(2)	14,11(4)	(NH ₄) ₂ [Ir _{0,75} Os _{0,25} Cl ₆] (H ₂ , 800 °С, 48 ч)
ГПУ—Ir _{0,55} Os _{0,45} (А)	2,728 4,373	14,0919	(NH ₄) ₂ [Ir _{0,55} Os _{0,45} Cl ₆] (H ₂ , 600 °С, 1 ч)
ГПУ—Ir _{0,50} Os _{0,50} (Б)	2,729(2) 4,361(3)	14,06(4)	[Ir(NH ₃) ₅ Cl][OsBr ₆] (H ₂ , 650 °С, 1 ч)
ГПУ—Ir _{0,50} Os _{0,50}	2,729(2) 4,363(3)	14,07(2)	[Ir(NH ₃) ₅ Cl][OsCl ₆] (H ₂ , 550 °С, 3 ч)
ГПУ—Ir _{0,50} Os _{0,50}	2,729(2) 4,363(3)	14,07(4)	(NH ₄) ₂ [Ir _{0,50} Os _{0,50} Cl ₆] (H ₂ , 450 °С, 1 ч)
ГПУ—Ir _{0,50} Os _{0,50}	2,730 4,356	14,058	(NH ₄) ₂ [Ir _{0,50} Os _{0,50} Cl ₆] (H ₂ , 600 °С, 1 ч)
ГПУ—Ir _{0,40} Os _{0,60}	2,733 4,350	14,069	(NH ₄) ₂ [Ir _{0,40} Os _{0,60} Cl ₆] (H ₂ , 600 °С, 1 ч)
ГПУ—Ir _{0,35} Os _{0,65}	2,7361(7) 4,3417(12)	14,07(4)	Отжиг в вакууме (2400 °С, 1 ч) [186]
ГПУ—Ir _{0,30} Os _{0,70}	2,7347(7) 4,3380(3)	14,05(4)	Отжиг в вакууме (2500 °С, 1 ч) [186]
ГПУ—Ir _{0,25} Os _{0,75}	2,733(7) 4,331(12)	14,01(8)	(NH ₄) ₂ [Ir _{0,25} Os _{0,75} Cl ₆] (H ₂ , 450 °С, 1 ч)
ГПУ—Ir _{0,25} Os _{0,75}	2,733(2) 4,331(3)	14,01(4)	(NH ₄) ₂ [Ir _{0,25} Os _{0,75} Cl ₆] (H ₂ , 800 °С, 48 ч)
ГПУ—Ir _{0,20} Os _{0,80}	2,731 7,329	13,981	(NH ₄) ₂ [Ir _{0,20} Os _{0,80} Cl ₆] (H ₂ , 600 °С, 1 ч)
ГПУ—Ir _{0,20} Os _{0,80}	2,7332(7) 4,3272(12)	14,00(8)	Отжиг в вакууме (2500 °С, 1 ч) [186]
ГПУ—Ir _{0,10} Os _{0,90}	2,7332(7) 4,4324(12)	13,98(8)	Отжиг в вакууме (2500 °С, 1 ч) [186]
ГПУ—Os	2,7341 4,3197	13,98	Стандарт

Таблица 19 Кристаллографические данные для твердых растворов Ir—Os

Номинальный состав ^a	Соотношение и состав фаз	$a, \text{Å}$ $c, \text{Å}$	$V/Z, \text{Å}^3 \cdot \text{атом}^{-1}$	Условия приготовления
Двухфазный Ir _{0,65} Os _{0,35} (В)	65 ат.% ГЦК–Ir _{0,72} Os _{0,18}	3,828	14,125	(NH ₄) ₂ [Ir _{0,65} Os _{0,35} Cl ₆] (H ₂ , 600 °С, 1 ч)
	35 ат.% ГПУ–Ir _{0,26} Os _{0,74}	2,729 4,380	14,023	
Двухфазный Ir _{0,65} Os _{0,35} (В)	90 ат.% ГЦК–Ir _{0,75} Os _{0,25}	3,836	14,112	Вакуум 1000 °С, 40 ч
	10 ат.% ГПУ–Ir _{0,36} Os _{0,64}	2,724 4,370	14,041	
ГПУ–Ir _{0,55} Os _{0,45} (А)	68 ат.% ГЦК–Ir _{0,75} Os _{0,25}	3,836	14,112	Вакуум 1000 °С, 40 ч
	32 ат.% ГПУ–Ir _{0,35} Os _{0,65}	2,725 4,366	14,040	
ГПУ–Ir _{0,50} Os _{0,50} (Б)	53 ат.% ГЦК–Ir _{0,81} Os _{0,19}	3,837	14,123	Вакуум 800 °С, 72 ч
	47 ат.% ГПУ–Ir _{0,41} Os _{0,59}	2,729 4,357	14,051	

^aОбразцы А и Б соответствуют образцам табл. 1.

В таблице 20 приведены параметры элементарных ячеек 11 твердых растворов Ir—Ru, полученных Раубом в 1966 году [160]. Зависимость атомного объема от содержания иридия в твердом растворе может быть выражена следующим полиномом второй степени:

$$(V/Z) = 13,57 + 0,638 \cdot x_{\text{Ir}} - 5,1 \cdot 10^{-2} \cdot x_{\text{Ir}}^2,$$

видно, что зависимость также близка к линейной с небольшим положительным отклонением. Такая зависимость может быть использована для оценки составов многофазных образцов.

Перитектическая фазовая диаграмма Ir—Ru показана на рисунке 42 [160, 161]. Продукт термолиза [Ru(NH₃)₅Cl][IrCl₆] по составу попадает в двухфазную область и содержит две фазы вне зависимости от условий термического разложения. Продукты термолиза [Ru(NH₃)₅Cl]₂[IrCl₆]Cl₂ по составу попадают в область устойчивости ГЦК–фазы и всегда двухфазны.

При термическом разложении солей состава $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_x[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{1-x}[\text{IrCl}_6]$ удалось получить серию металлических твердых растворов $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}$. В зависимости от состава, продукты термолиза попадают в различные области фазовой диаграммы: при $x = 0-0,2$ они попадают в двухфазную область, а при $x = 0,2-1$ – в область устойчивости ГЦК-фазы. Значения параметров элементарных ячеек для металлических твердых растворов, полученных при термолизе синтезированных ДКС и условия их получения приведены в таблице 21 и графически на рисунках 42 и 43.

Как указано выше, параметры элементарных ячеек твердых растворов в системе Ru—Ir хорошо соответствуют правилу Ретгерса о линейной зависимости атомного объема от состава с незначительным положительным отклонением [160]. Металлические фазы, полученные в рамках данной работы, так же хорошо ложатся на описанную зависимость. Двухфазные металлические порошки, полученные при термическом разложении $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,9}[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,1}[\text{IrCl}_6]$ по своему составу хорошо соответствуют границам двухфазной области, что говорит об их равновесности.

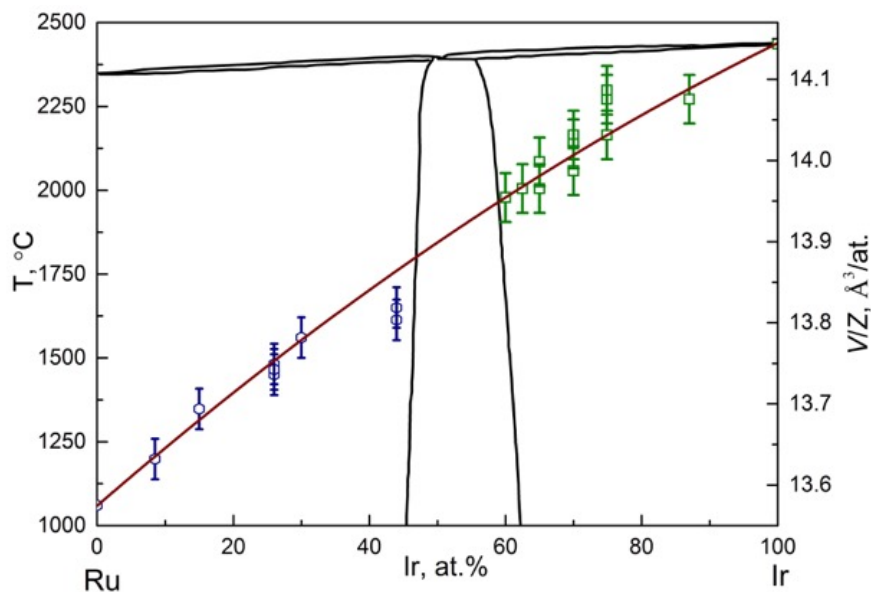


Рисунок 42 Фазовая диаграмма Ir—Ru [160, 161] и ГЦК (квадраты) и ГПУ (гексагоны) твердые растворы Ir—Ru

Таблица 20 Кристаллографические данные для твердых растворов Ir—Ru, полученных высокотемпературным отжигом смесей порошков металлов согласно [160]

Состав	a, Å; c, Å	V/Z, Å ³ ·атом ⁻¹	Условия приготовления
ГПУ—Ru [50], 6-663	2,7058(4) 4,2819(4)	13,575	Стандарт, T _{пл} = 2334 °С
ГПУ—Ir _{0,05} Ru _{0,95}	2,708 4,293	13,63	Отжиг смеси порошков в вакууме (1300 °С, 1 час)
ГПУ—Ir _{0,085} Ru _{0,915}	2,708 4,293	13,63	Отжиг смеси порошков в вакууме (1000 °С, 10 час)
ГПУ—Ir _{0,15} Ru _{0,85}	2,712 4,301	13,6	Отжиг смеси порошков в вакууме (1300 °С, 1 час)
ГПУ—Ir _{0,26} Ru _{0,74}	2,714 4,311	13,75	Отжиг смеси порошков в вакууме (1300 °С, 1 час)
ГПУ—Ir _{0,26} Ru _{0,74}	2,712 4,313	13,73	Отжиг смеси порошков в вакууме (1000 °С, 10 час)
ГПУ—Ir _{0,26} Ru _{0,74}	2,713 4,312	13,74	Отжиг смеси порошков в вакууме (800 °С, 672 час)
ГПУ—Ir _{0,30} Ru _{0,70}	2,715 4,318	13,78	Отжиг смеси порошков в вакууме (1300 °С, 1 час)
ГПУ—Ir _{0,44} Ru _{0,56}	2,718 4,320	13,82	Отжиг смеси порошков в вакууме (1300 °С, 1 час)
ГПУ—Ir _{0,44} Ru _{0,56}	2,717 4,318	13,80	Отжиг смеси порошков в вакууме (1000 °С, 10 час)
ГЦК—Ir _{0,60} Ru _{0,40}	3,821	13,94	Отжиг смеси порошков в вакууме (1300 °С, 1 час)
ГЦК—Ir _{0,60} Ru _{0,40}	3,823	13,96	Отжиг смеси порошков в вакууме (1300 °С, 1 час)
ГЦК—Ir _{0,60} Ru _{0,40}	3,823	13,95	Отжиг смеси порошков в вакууме (1000 °С, 10 час)
ГЦК—Ir _{0,625} Ru _{0,375}	3,823	13,95	1200
ГЦК—Ir _{0,65} Ru _{0,75}	3,822	13,95	Отжиг смеси порошков в вакууме (1000 °С, 40 час)
ГЦК—Ir _{0,65} Ru _{0,75}	3,823	13,96	Отжиг смеси порошков в вакууме (900 °С, 168 час)
ГЦК—Ir _{0,65} Ru _{0,75}	3,823	13,96	Отжиг смеси порошков в вакууме (600 °С, 1008 час)
ГЦК—Ir _{0,70} Ru _{0,30}	3,826	14,00	Отжиг смеси порошков в вакууме (1300 °С, 1 час)
ГЦК—Ir _{0,70} Ru _{0,30}	3,826	14,00	Отжиг смеси порошков в вакууме (1300 °С, 1 час)
ГЦК—Ir _{0,70} Ru _{0,30}	3,825	13,99	Отжиг смеси порошков в вакууме (1000 °С, 10 час)
ГЦК—Ir _{0,749} Ru _{0,241}	3,829	14,03	Отжиг смеси порошков в вакууме (1300 °С, 1 час)
ГЦК—Ir _{0,749} Ru _{0,241}	3,828	14,02	Отжиг смеси порошков в вакууме (1000 °С, 10 час)
ГЦК—Ir _{0,749} Ru _{0,241}	3,829	14,03	Отжиг смеси порошков в вакууме (600 °С, 1176 час)
ГЦК—Ir _{0,87} Ru _{0,93}	3,833	14,07	Отжиг смеси порошков в вакууме (1300 °С, 1 час)
ГЦК—Ir [50], 46-1044	3,83998(1)	14,15	Стандарт, T _{пл} = 2466 °С

Таблица 21 Кристаллографические данные для твердых растворов Ir—Ru, полученных из соединений-предшественников

Комплекс-предшественник (условия термоллиза, количество фаз)	Номинальный состав	a, Å; c, Å	V/Z, Å ³ ·атом ⁻¹ d _x , г/см ³
ГПУ—Ru [50], 6-663	Ru	2,7058 4,2819	13,57/12,36
[Ru(NH ₃) ₅ Cl] ₂ [IrCl ₆]Cl ₂ (H ₂ , 550 °C, 1 фаза)	Ru _{0,67} Ir _{0,33}	2,716(2) 4,312(3)	13,77/15,81
[Ru(NH ₃) ₅ Cl][IrCl ₆] (H ₂ , 550 °C; He, 500 °C, 2 фазы)	Ru _{0,5} Ir _{0,5}	3,826(3)	14,00
		2,717(2) 4,320(3)	13,81
[Ru _{0,9} Ir _{0,1} (NH ₃) ₅ Cl][IrCl ₆] (H ₂ , 700 °C, 2 фазы,)	Ru _{0,45} Ir _{0,55}	3,821(3)	13,95
		2,716(2) 4,330(3)	13,83
[Ru _{0,9} Ir _{0,1} (NH ₃) ₅ Cl][IrCl ₆] (He, 500 °C, 2 фазы)	Ru _{0,45} Ir _{0,55}	3,820(3)	13,93
		2,714 4,325	13,79
[Ru _{0,8} Ir _{0,2} (NH ₃) ₅ Cl][IrCl ₆] (H ₂ , 700 °C, 2 фазы)	Ru _{0,4} Ir _{0,6}	3,822(3)	13,96
		2,717(2) 4,325(3)	13,82
[Ru _{0,8} Ir _{0,2} (NH ₃) ₅ Cl][IrCl ₆] (He, 500 °C, 1 фаза)	Ru _{0,4} Ir _{0,6}	3,820(3)	13,94/18,55
[Ru _{0,66} Ir _{0,34} (NH ₃) ₅ Cl][IrCl ₆] (He, 500 °C, 1 фаза)	Ru _{0,33} Ir _{0,67}	3,823	13,97/19,27
[Ru _{0,66} Ir _{0,34} (NH ₃) ₅ Cl][IrCl ₆] (H ₂ , 700 °C, 2 фазы)	Ru _{0,33} Ir _{0,67}	3,825(3)	13,99
		He уточнялись	
[Ru _{0,5} Ir _{0,5} (NH ₃) ₅ Cl][IrCl ₆] (H ₂ , 450 °C, He, 500 °C, 1 фаза)	Ru _{0,25} Ir _{0,75}	3,827(3)	14,01/20,07
ГЦК—Ir [50], 46-1044	Ir	3,8394	14,04/22,72

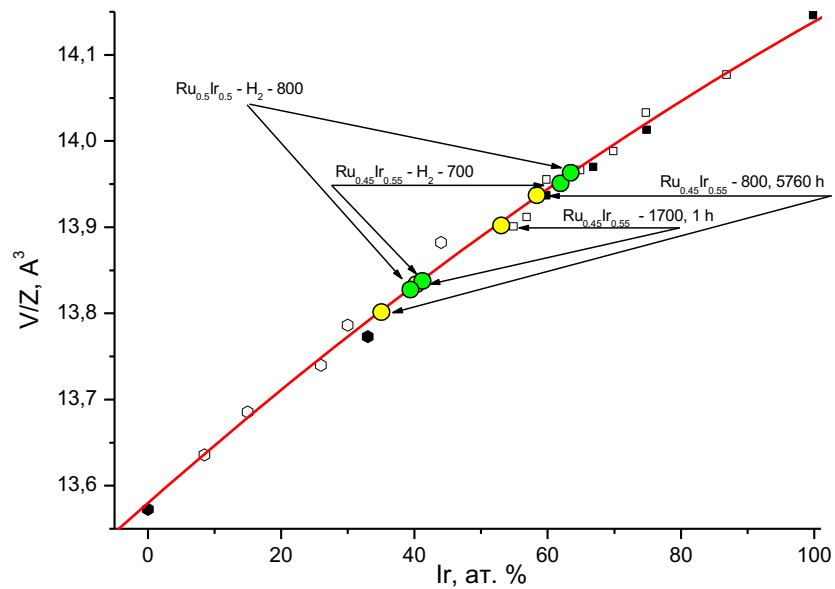


Рисунок 43 Известные твердые растворы в системе Ir—Ru (бесцветные гексагоны и квадраты), однофазные твердые растворы, полученные при термическом разложении соединений-предшественников (зачерненные квадраты и гексагоны) и расслоение двухфазных твердых растворов, полученных при термическом разложении соединений-предшественников

6.3.3. Pt—Ru и Rh—Os

Несмотря на очевидный практический интерес к этим системам (особенно это относится к первой и них), кристаллографические характеристики твердых растворов в литературе задокументированы плохо. В рамках данной работы удалось синтезировать соединения-предшественники только для получения составов ГЦК—Pt_{0,50}Ru_{0,50}, ГПУ—Rh_{0,50}Os_{0,50} и ГЦК—Rh_{0,67}Os_{0,33} (таблица 22).

В целом, закономерности здесь аналогичны описанным для ГЦК—ГЦК систем. При термическом разложении в атмосфере гелия образуется смесь как минимум двух фаз, а при термолизе в атмосфере водорода – одна. При термолизе соли [Ru(NH₃)₅Cl]₂[PtCl₆]Cl₂ не зависимо от условий образуются две фазы. Все значения имеют негативное отклонение от правила Зена. Интересно поведение соли [Ru(NH₃)₅Cl][PtCl₆]. При ее быстром термолизе при температуре 650 °С первоначально образуются две фазы, которые при дальнейшем отжиге при более высокой температуре переходят в одну фазу, хорошо соответствующую правилу Зена. Такое поведение говорит о раздельном образовании металлов при термолизе ДКС, что согласуется с данными *in situ* экспериментов, описанных в предыдущей главе.

Таблица 22 Кристаллографические характеристики продуктов термоллиза ДКС, содержащих Rh, Os, Pt и Ru

Исходный комплекс	Условия термоллиза	Фазовый состав	Параметры решетки, Å	$V/Z, \text{Å}^3 \cdot \text{атом}^{-1*}$	$\Delta V/Z, \text{Å}^3 \cdot \text{атом}^{-1*}$
[Rh(NH ₃) ₅ Cl][OsCl ₆]	Ar, 550 °C	Две фазы: ГЦК + ГПУ	$a_{\text{гекс}} = 2,715(5),$ $c_{\text{гекс}} = 4,336(5);$ $a_{\text{куб}} = 3,808(5)$	—	—
	H ₂ , 600 °C	ГПУ– Rh _{0,50} Os _{0,50}	$a = 2,717(3),$ $c = 4,326(3)$	13,828	-0,038
[Rh(NH ₃) ₅ Cl][OsBr ₆]	He, 650 °C	Две фазы: ГЦК + ГПУ	<i>Не уточнялись</i>	—	—
	H ₂ , 700 °C	ГПУ– Rh _{0,50} Os _{0,50}	$a = 2,713(5),$ $c = 4,333(5)$	13,810	-0,056
[Rh(NH ₃) ₅ Cl] ₂ [OsCl ₆ Cl ₂]	He, 500 °C	ГЦК– Rh _{0,67} Os _{0,33}	$a = 3,803(2)$	13,750	-0,077
	H ₂ , 640 °C	две фазы: ГЦК + ГПУ	$a_{\text{гекс}} = 2,708(5),$ $c_{\text{гекс}} = 4,338(5);$ $a_{\text{куб}} = 3,806(5)$	—	—
[Ru(NH ₃) ₅ Cl][PtCl ₆]	H ₂ , 650 °C	Две фазы: ГЦК + ГПУ	<i>Не уточнялись</i>	—	—
	H ₂ , 750 °C, 8 ч	ГЦК– Pt _{0,50} Ru _{0,50}	$a = 3,857(3),$	14,345	-0,0__
[Ru(NH ₃) ₅ Cl] ₂ [PtCl ₆ Cl ₂]	H ₂ , 650 °C	Две фазы: ГЦК + ГПУ	<i>Не уточнялись</i>	—	—

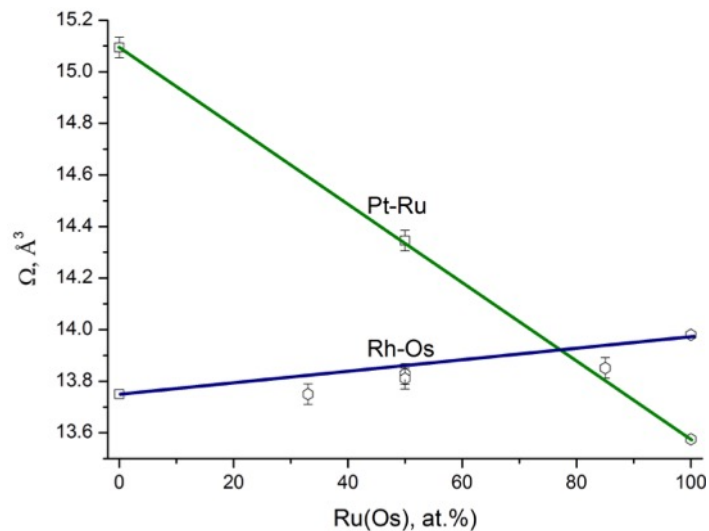


Рисунок 44 ГПУ твердые растворы Rh—Os и ГЦК Pt—Ru (показаны однофазные образцы согласно таблице 22)

Металлические твердые растворы могут быть получены как путем высокотемпературного отжига или плавления металлических мелкодисперсных порошков, так и путем термолиза соединений-предшественников различного состава. Получение твердых растворов металлов путем высокотемпературного отжига сопряжено с необходимостью получения высоких температур и поддержания инертной атмосферы. Такой отжиг, как правило, продолжителен и в результате удается получить металлические порошки, обладающие сравнительно большими размерами частиц (вплоть до микронных) или даже компактный металл, пригодный для использования в качестве конструкционного материала.

Развивающийся в последнее время способ получения металлических частиц путем термолиза соединений-предшественников не требует высоких температур. Одновременно состав соединения-предшественника задает состав металлической фазы, получаемой в результате термолиза (при полном исключении потери металла через газовую фазу в виде оксидов в случае осмия или галогенидов в случае рения). Температуры термолиза как правило варьируются в пределах 500–800 °С, что составляет 1/5 от температур плавления чистых металлов. В результате термолиза образуются мелкодисперсные порошки часто нанометрового размера и обладающие определенной собственной постоянной пористостью. Осаждение соединений-предшественников на пористых носителях позволяет получать нанесенные металлические частицы, что важно для их дальнейшего использования в качестве гетерогенных катализаторов. Подбор соединений предшественников иногда позволяет получать металлические порошки при рекордно низких температурах, например, ГЦК твердый раствор состава $Pt_{0,5}Pd_{0,5}$ может быть получен исходя из $[Pd(NH_3)_4][PtF_6] \cdot H_2O$ ниже 100 °С [162], что до сих пор уникально.

Металлические порошки могут быть получены исходя из индивидуальных соединений-предшественников, что позволяет получать дискретные составы. Использование твердых растворов комплексных солей

(например, гексахлорометаллатов аммония) или твердых растворов двойных комплексных солей позволяет получать металлические порошки в широком интервале концентраций. В большинстве случаев значения атомных объемов металлических порошков, полученных в результате термолиза соединений-предшественников, близки к соответствующим значениям, характеризующим порошки, полученные при высокотемпературном отжиге, а состав строго контролируется составом водного раствора, из которого производится осаждение соли. Зависимости атомного объема от концентрации во всех случаях соответствуют одной и той же кривой, что также косвенно свидетельствует о том, что твердые растворы, полученные при термолизе соединений-предшественников равновесны. Прямым доказательством является их устойчивость при последующем высокотемпературном отжиге. В большинстве случаев отжиг не приводит не только к распаду твердых растворов, но и к изменению значений их атомных объемов. Лишь в некоторых случаях удастся получить неравновесные фазы, примером такой системы может служить бинарная система Ir—Os, в которой при термическом разложении соединений-предшественников удастся получить эквимольные твердые растворы, находящиеся внутри области расслоения и при высокотемпературном отжиге притерпевающие расслоение на две фазы.

Таким образом, термолиз соединений-предшественников может быть использован для получения равновесных нанодисперсных металлических фаз, а также для установления границ стабильности тех или иных фаз на фазовых диаграммах после высокотемпературного отжига. Разложение соединений-предшественников может быть использовано для лабораторного получения металлических порошков различного состава и дисперсности. Такой способ может рассматриваться как метод быстрого и относительно дешевого способа прототипирования в случае, если нет необходимости получения компактных плавленных слитков или больших количеств вещества. Технология в перспективе может быть освоена и промышленно, особенно при получении нанесенных катализаторов или порошков для аддитивных технологий.

В следующих двух главах показано применение термолиза соединений-предшественников к уточнению границ на фазовых диаграммах некоторых двойных металлических систем в условиях высоких температур и давлений, а также проведен термодинамический анализ двухкомпонентных твердых растворов тугоплавких металлов с целью построить приемлемые термодинамические модели их фазовых диаграмм и в конечном итоге построить самосогласованную термодинамическую базу данных для металлов платиновой группы и рения.

ГЛАВА 7. Металлические твердые растворы платиновых металлов в условиях высоких температур и давлений

Платиновые металлы характеризуются большими модулями объемной упругости, то есть их сжимаемость в условиях высоких давлений рекордно низкая, а некоторые исследователи считают, что осмий обладает даже меньшей сжимаемостью, чем алмаз [163]. Сжимаемость чистых металлов платиновой группы была изучена при комнатной температуре до давления 304 ГПа для Pt, 56 ГПа для Ru, 77 ГПа для Pd [164, 165], 640 ГПа для Re [166] и недавно до рекордных 750 ГПа для Os [167]. Все металлы показывают стабильность и не претерпевают фазовых превращений, вызванных воздействием высокого давления. Только иридий при давлении 59 ГПа переходит в необычную структуру, характеризующуюся 14-ти слойной ГПУ упаковкой. Дальнейшая компрессия вплоть до 65 ГПа не приводит к изменению его кристаллической структуры [168]. Родий был изучен до давлений 50 ГПа только ультразвуковым методом.

Осмий при компрессии показывает аномалии в зависимости соотношения параметров ГПУ ячейки (c/a) от давления. Так, при давлениях 150 и 440 ГПа зависимость c/a от давления имеет особенности, которые были проинтерпретированы как электронный топологический переход, связанный с изменением структуры поверхностей Ферми в металле [167] от давления. Аналогичный переход был ранее экспериментально обнаружен и в других ГПУ металлах (в первую очередь в Zn и Cd), но исследование таких переходов осложнено высокими давлениями, при которых они происходят в случае плохосжимаемых металлов. Тем не менее, топологический электронный переход играет важную роль при исследовании поведения металлов в условиях экстремальных температур и давлений, характерных для Мантии Земли [169].

Стоит отметить, что сжимаемость платиновых металлов была изучена только при комнатной температуре. Одновременное воздействие высоких

температур и высоких давлений до сих пор изучено плохо. Также не получены высокотемпературные уравнения состояния для большинства тугоплавких металлов. Уравнения состояния получены либо при нагревании при нормальном давлении (термическое расширение), либо при компрессии при комнатной температуре (изотермическая сжимаемость). Также недостаточно подробно изучены их кривые плавления при высоких давлениях.

Твердые растворы тугоплавких металлов при высоких давлениях также изучены фрагментарно. До начала наших исследований, кроме систем Ir—Hf [170] и Fe—Ru [171], поведение твердых растворов с участием платиновых металлов в условиях высоких температур и давлений не изучалось. В связи с этим, одной из целей работы было изучение устойчивости модельных твердых растворов в экстремальных условиях и получение их уравнений состояния.

Метод термического разложения соединений-предшественников делает возможным получать твердые растворы тугоплавких металлов в виде дисперсных порошков. Такие порошки обладают преимуществами перед компактными слитками или фольгой, получаемыми плавлением или прокаткой. Одним из преимуществ является отсутствие микронапряжений, присутствующих в прокатанных или измельченных образцах металлов, что в свою очередь влияет на их свойства при повышении давления и характер дифракционных картин в алмазных наковальнях. Одновременно нужно выбирать по возможности отожженные образцы, где влияние на профили дифракционных линий размерных эффектов и структурных дефектов минимально.

В данной работе в качестве модельных объектов были выбраны прежде всего твердые растворы в системах Ir—Re и Ir—Os, а в дальнейшем предполагается расширить исследование и дополнить его другими бинарными и многокомпонентными системами. Бинарные системы Ir—Re и Ir—Os представляют интерес по нескольким причинам. Ir, Re и Os обладают рекордно низкими значениями сжимаемостей в условиях высоких давлений, поэтому было важно изучить поведение их твердых растворов при компрессии и показать зависимость сжимаемость трудносжимаемых твердых растворов от состава.

Как уже было показано выше, осмий обладает топологическим электронным переходом, поэтому было важно изучить его твердые растворы на предмет наличия такого перехода. Обе выбранные системы имеют область расслоения между ГПУ и ГЦК твердыми растворами, поэтому было необходимо изучить положение границ расслоения на фазовых диаграммах в зависимости от давления и таким образом приблизиться к построению фазовых диаграмм плохосжимаемых металлов при высоких давлениях. Эти две системы с одной стороны являются модельными для изучения минералов группы осмистого иридия, а с другой стороны относятся к двум кардинально отличным ситуациям. В 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.

Порошки твердых растворов и смеси металлов изучались в условиях высоких давлений и температур в гидростатических наковальнях тороидального типа, многопуассонном прессе или алмазных наковальнях с лазерным нагревом. Данные были получены как *ex situ*, так и *in situ*.

В гидростатической камере тороидального типа в качестве среды используется литографский камень, равномерно передающий давление и устойчивый к действию высоких температур. Нагрев в гидростатической ячейке, с одной стороны, дает возможность быстрого равномерного нагрева до высоких температур (>2000 °C), с другой стороны, возникающие локальные механические напряжения ускоряют протекание фазовых трансформаций, даже если они и не сопровождаются изменением объема [25]. От возможного окисления образец защищает графитовый контейнер (служащий одновременно и нагревательным элементом), а образец в свою очередь изолируется от графита нитридом бора. В отсутствие изолирующего стаканчика или в смеси металлов с углеродом часто образуются как стабильные, так и метастабильные высокобарические карбиды [172–174]. Таким образом удастся не только получить равновесные фазы, но и уточнить границы двухфазных областей на фазовых диаграммах, путем анализа закаленных двухфазных образцов.

Ранее, в литературе был описан пример изучения продуктов термобарической обработки твердых растворов и смесей металлов в системе Rh—Re при температурах 1500–2000 °С и давлениях до 4 ГПа [172–174]. Было показано, что границы устойчивости ГЦК и ГПУ твердых растворов не смещаются при этих условиях, однако микротвердость полученных фаз существенно увеличивается. Такое поведение было связано с возможным вхождением углерода в структуру твердых растворов. Эти данные говорят о том, что, во-первых, необходимо более надежно защищать образцы от загрязнений при изучении термобарических эффектов, а во-вторых, давлений 4–5 ГПа явно недостаточно для достижения заметного изменения устойчивости трудносжимаемых металлических систем.

При использовании многопуассонного пресса давление передается аналогичным образом, однако удается изучить образцы до давлений 20–25 ГПа и температур вплоть до 3000 °С. В работе был использован *MAVO* многопуассонный пресс, установленный на дифракционной линии ID06A–LVP Европейского Центра Синхротронного Излучения в Гренобле, что позволило не только получить закаленные образцы, но и изучить превращения *in situ* [26].

Алмазные наковальни с лазерным нагревом позволяют изучить кривые сжимаемости и возможные фазовые превращения до рекордных давлений и температур, однако образец настолько мал, что возможности изучить его другими методами после проведения дифракционного эксперимента нет [175–177].

Построение фазовых диаграмм при высоких давлениях для платиновых металлов, особенно для систем с участием иридия и осмия, является не только фундаментальной задачей, но и имеет практический интерес, важный для геологии платиновых металлов и понимания генезиса их металлических минералов. Действительно, одними из важнейших минералов редких платиновых металлов являются металлические минералы группы осмистого иридия, которые в основном состоят из сплавов Ir—Os—Ru с небольшой примесью железа и других металлов платиновой группы, прежде всего платины. Такие минералы образуются из расплава в условиях мантии при высоких температурах и давлениях.

Многокомпонентные фазовые диаграммы с участием иридия, осмия, рутения и платины экспериментально изучены лишь фрагментарно. Тройная диаграмма Ir—Os—Ru в литературе не описана. Однако, модели таких диаграмм были построены на основании анализа элементного и фазового состава минералов группы осмистого иридия. До настоящего времени не предпринимались попытки построения таких фазовых диаграмм экспериментально путем отжига порошков чистых металлов или изучения продуктов дуговой или индукционной плавки. Очевидно, что образцы минералов, образовавшиеся при условиях высоких температур и давлений, являются метастабильными по своей природе при нормальном давлении, и информация, полученная при систематизации геологических данных, может недостоверно отражать реальную фазовую диаграмму трехкомпонентной системы. Одновременно, знание о фазовых превращениях твердых растворов поможет более детально разобраться в генезисе минералов группы осмистого иридия.

Для анализа равновесий при образовании минералов группы осмистого иридия было сделано предположение о том, что границы областей устойчивости твердых растворов при повышении давления будут сдвигаться в сторону металла с бóльшим атомным объемом: для системы Ir—Re – в сторону рения, а для системы Ir—Os – осмия. Это допущение и необходимо было экспериментально доказать в первую очередь.

Для фаз состава ГПУ—Ir_{0,70}Re_{0,30}, ГЦК—Ir_{0,80}Os_{0,20} и ряда ГПУ твердых растворов Ir—Os была изучена изотермическая сжимаемость при комнатной температуре до 50 ГПа [76–78]. На рисунке 45 показаны зависимости их атомных объемов от давления. Модули объемной упругости были получены согласно уравнению состояния Бёрча-Мурнагана третьей степени:

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

где V – атомный объем при давлении P , V_0 – атомный объем при нормальном давлении (1 атм.), B_0 – модуль объемной упругости; производная модуля объемной упругости (B'_0) была принята близкой или равной 4, что характерно для плохо сжимаемых веществ [178, 179]. Кривые обрабатывались методом наименьших квадратов с учетом ошибок измерения атомных объемов и давлений (таблица 23 и рисунок 45). С увеличением давления твердые растворы не претерпевают фазовых превращений, а их модули объемной упругости возрастают с увеличением атомной доли иридия (x_{Ir}) согласно уравнению [180]:

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

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

Позднее, на основании наших экспериментальных данных, была предложена другая модель, описывающая зависимость сжимаемости сплавов в системе Ir—Os от состава [190]. Использовалась зависимость атомного объема и модуля объемной упругости от состава с учетом того, что атомы осмия создают своего рода дефекты в кубической ячейке Ir.

Поведение в условиях высоких температур и давлений нескольких твердых растворов Ir—Re было изучено путем их термобарической обработки в камере высокого давления с последующей закалкой до комнатной температуры и нормального давления. Эксперименты были предприняты для изучения превращений ГПУ—Ir_{0,70}Re_{0,30} в экстремальных условиях и для установления границ устойчивости ГЦК и ГПУ твердых растворов при высоких давлениях. Модули объемной упругости иридия и рения практически совпадают, поэтому сжимаемость их твердых растворов не зависит от состава.

Таблица 23 Параметры уравнений состояния для ГЦК и ГПУ твердых растворов иридия с рением и осмием и чистых металлов

Состав	$V_0/Z, \text{Å}^3 \cdot \text{атом}^{-1}$ ^а	$V_0/Z, \text{Å}^3 \cdot \text{атом}^{-1}$ ^б	$B_0, \text{ГПа}/B_0'$
ГЦК–Ir (до 65 ГПа)	14,1556(5)	14,1556	354(6)/4
ГЦК–Ir _{0,80} Os _{0,20} (до 20 ГПа)	14,112(2)	14,09(1)	368(4)/4
ГПУ–Ir _{0,55} Os _{0,45} (до 52 ГПа)	14,092(2)	14,07(1)	395(5)/4
ГПУ–Ir _{0,40} Os _{0,60} (до 20 ГПа)	14,069(2)	14,06(2)	403(32)/4
ГПУ–Ir _{0,20} Os _{0,80} (до 15 ГПа)	13,982(4)	14,00(1)	420(5)/4
ГПУ–Os (до 75 ГПа)	13,982(5)	13,971(4)	399(6)/4,04(4)
ГПУ–Ir _{0,70} Re _{0,30} (до 30 ГПа)	14.184(1) ^f	14.184(2)	340(3)/7,6(2)
ГПУ–Re (до 640 ГПа)	14,7100(5)	14,730(5)	353(3)/5,80(7)

а) атомный объем оценен исходя из данных РФА;

б) атомный объем оценен из уравнения состояния

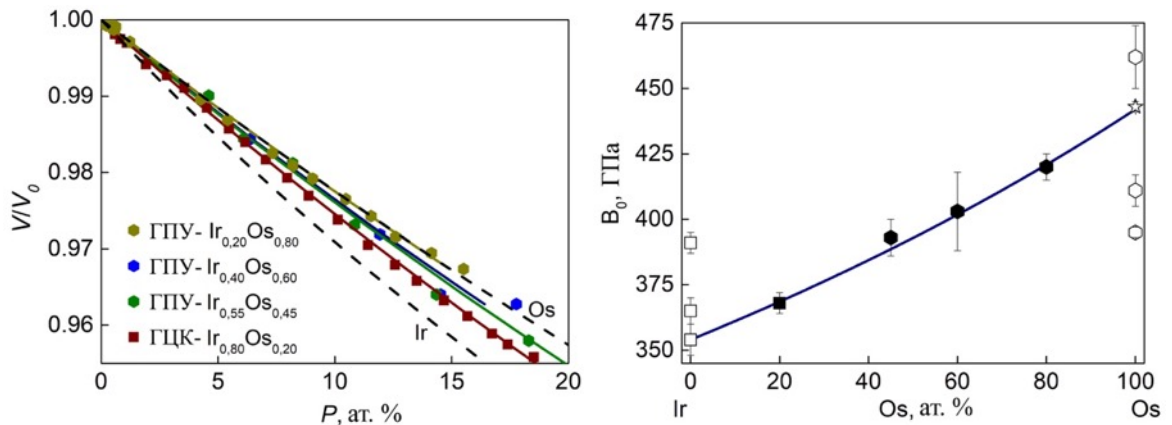


Рисунок 45 Зависимость удельных атомных объемов твердых растворов Ir—Os от давления (слева; точками показаны экспериментальные данные, линии – кривые согласно уравнению состояния Мурнагана-Бёрча третьей степени). Справа: зависимость модуля объемной упругости от состава для твердых растворов Ir—Os

ГПУ–Ir_{0,70}Re_{0,30} получали путем термического разложения соли состава (NH₄)₂[Ir_{0,70}Re_{0,30}Cl₆] в атмосфере водорода (800 °С, 1 ч). Продукт термолиза представляет собой однофазный твердый раствор с параметрами ГПУ ячейки $a = 2,736(2)$, $c = 4,390(3)$ Å, $V/Z = 14,23(1)$ Å³·атом⁻¹. Образец, согласно уточненной равновесной диаграмме системы Ir—Re, соответствует границе устойчивости ГЦК фазы близко к области расслоения, поэтому важно было проследить его поведение в условиях высоких температур и давлений. В общем случае повышение давления должно приводить к смещению области расслоения на равновесной фазовой диаграмме в сторону металла в бóльшим атомным объемом (в данном случае Re), увеличивая таким образом протяженность области устойчивости ГЦК твердых растворов и уменьшая область устойчивости ГПУ фазы. При таком смещении область расслоения с давлением ГПУ–Ir_{0,70}Re_{0,30} при повышении давления должен попадать в область расслоения.

При термобарической обработке ГПУ–Ir_{0,70}Re_{0,30} твердого раствора ($P = 1$ ГПа, $T = 2000$ °С) в течение 5 минут был выделен однофазный ГЦК твердый раствор с $a = 3,846(2)$ Å, $V/Z = 14,22(1)$ Å³·атом⁻¹.

Таким образом, удалось провести превращение ГПУ→ГЦК с сохранением атомного объема и состава образца. Так как ГПУ→ГЦК перехода при гидростатическом сжатии в алмазных наковальнях при комнатной температуре обнаружено не было вплоть до давления 32 ГПа, то можно предположить, что такой переход является заторможенным, либо не может быть индуцирован только повышением давления и требует нагрева. При нормальном давлении и температурах выше 1000 °С удается получить только ГПУ–фазу такого состава. На данный момент это является единственным примером экспериментального наблюдения ГПУ→ГЦК перехода для твердых растворов тугоплавких металлов.

Термобарическая обработка ГПУ–Ir_{0,70}Re_{0,30} при давлениях 9 и 26,5 ГПа и температуре 2000 °С приводит к образованию смеси ГЦК и ГПУ твердых растворов (таблица 24), что говорит о смещении двухфазной области на фазовой диаграмме в сторону рения.

Термобарическая обработка ГПУ–Ir_{0,70}Re_{0,30} твердого раствора ($P = 4$ ГПа, $T = 2000$ °С) в течение 5 минут смесей порошков чистых иридия и рения достаточна для образования твердых растворов, близких к равновесным. В таких условиях удается получить ГЦК–Ir_{0,80}Re_{0,20} ($a = 3,845(2)$ Å, $V/Z = 14,21(2)$ Å³·атом⁻¹) и ГЦК–Ir_{0,60}Re_{0,40} ($a = 2,725(1)$, $c = 4,371(2)$ Å, $V/Z = 14,33(4)$ Å³·атом⁻¹). Их атомные объемы соответствуют зависимости, полученной для композиций, синтезированных другими способами. Элементный состав и морфологию металлических порошков контролировали с использованием сканирующего растрового микроскопа, совмещенным с энергодисперсионным анализатором.

Аналогичным образом в литературе [174] была изучена устойчивость ГПУ–Re_{0,50}Rh_{0,50} твердого раствора, полученного при термолизе соли [Rh(NH₃)₅Cl][ReCl₆]. ГПУ–Re_{0,50}Rh_{0,50} твердый раствор с параметрами ячейки $a = 2,733(2)$, $c = 4,364(4)$ Å, $V/Z = 14,11$ Å³·атом⁻¹ был подвергнут термобарическому воздействию в тороидальной камере, продукты термобарической обработки изучались после их закалки. Было проведено два эксперимента при давлениях 1,5 ГПа и 4 ГПа при температуре 2000 °С в течение 3 минут. В обоих экспериментах фазовый состав внутренней части образца не изменился, параметры элементарной ячейки так же не изменились в пределах ошибки дифракционного эксперимента [174]:

$$a = 2,736(2), c = 4,359(4) \text{ \AA}, V/Z = 14,12 \text{ \AA}^3 \cdot \text{атом}^{-1} (1,5 \text{ ГПа})$$

и

$$a = 2,735(2), c = 4,361(4) \text{ \AA}, V/Z = 14,12 \text{ \AA}^3 \cdot \text{атом}^{-1} (4 \text{ ГПа}).$$

Компактизированные таким образом образцы показывают более высокую микротвердость по сравнению с образцами, полученными сплавлением. Было отмечено, что во внешней части образца, соприкасавшейся с материалом контейнера (в экспериментах с ГПУ–Re_{0,50}Rh_{0,50} твердым раствором это был графит), произошло расслоение однофазного твердого раствора, что может быть

в первую очередь связано с вхождением углерода в кристаллическую структуру металла [174]. Аналогичный эффект наблюдался и при исследовании других металлических твердых растворов с рением [173].

Двойная система Ir—Os была изучена более подробно *in situ* до давления 80 ГПа и температуры 2700 °С. ГПУ твердые растворы состава Ir_{0,50}Os_{0,50} и Ir_{0,55}Os_{0,45} попадают в область расслоения на фазовой диаграмме, однако они являются однофазными и не деградируют со временем. Тем не менее, длительный отжиг вызывает их расслоение, которое в пределах ошибки эксперимента совпадает с равновесной фазовой диаграммой. Метастабильная природа этих твердых растворов дает возможность при их расслоении в результате термобарической обработки уточнить границы двухфазной области при различных температурах и давлениях.

В первую очередь было изучено термическое расширение ГПУ–Ir_{0,55}Os_{0,45} при атмосферном давлении и давлении 80 ГПа. Термическое расширение подчиняется интегральному уравнению:

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

где коэффициент термического расширения записывается в форме $\alpha(T) = \alpha_0 + \alpha_1 T$, а $V(T_0)/Z$ – атомный объем при $T = 293$ К [191]. При атмосферном давлении $\alpha = 1,6 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹ (рисунок 46, таблица 24), а при давлении 80 ГПа $\alpha = 0,3 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹.

Таблица 24 Коэффициенты термического расширения и параметры уравнения состояния и некоторых металлических твердых растворов

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 _{0,80} Os _{0,20}	14,112(2)	1,3(1)	9(1)	368(4)/4
ГПУ-Ir _{0,55} Os _{0,45}	14,092(2)	1,36(6)	4,8(9)	395(5)/4
ГПУ-Ir _{0,23} Re _{0,77}	14,502(1)	1,12(4)	5,7(3)	—
ГПУ-Ir _{0,71} Re _{0,29}	14,184(2)	1,32(6)	5,2(4)	—
ГПУ-Ir _{0,70} Re _{0,30}	14,184(1)	—	—	340(3) / 7,6(2)
ГЦК-Ir _{0,50} Rh _{0,50}	13,93(1)	0,33(5)	7,5(2)	—
ГЦК-Pt _{0,50} Pd _{0,50}	14,967(1)	6(3)	5,3(4)	—
ГПУ-Ir _{0,24} Ru _{0,36} Os _{0,40}	13,851(1)	1,1(2)	2,7(5)	—
ГЦК-Ir _{0,84} Ru _{0,06} Os _{0,10}	14,089(2)	0,55(1)	5(2)	—
ГПУ-Ru _{0,20} Rh _{0,18} Ir _{0,24} Re _{0,16} Os _{0,21}	13,979(2)	1,98(5)	1,5(2)	317(2)/4,9(1)
ГЦК-Ir _{0,26} Os _{0,05} Pt _{0,31} Rh _{0,23} Ru _{0,15}	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)

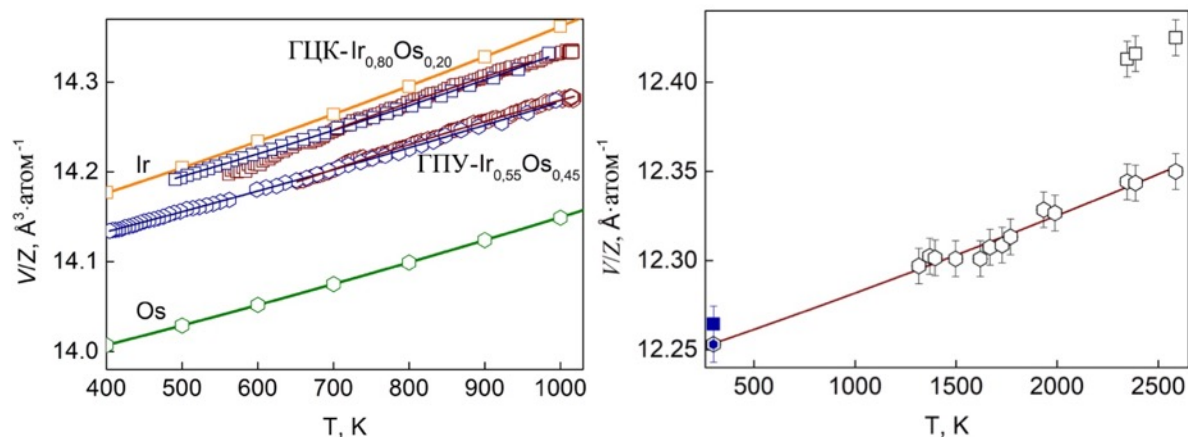


Рисунок 46 Зависимость атомного объема ГПУ–Ir_{0,55}Os_{0,45} и ГЦК–Ir_{0,80}Os_{0,20} от температуры при давлении 1 атм. (слева) и ГПУ–Ir_{0,55}Os_{0,45} при 80 ГПа (справа). Точки при 300 К соответствуют закаленному образцу при давлении 80 ГПа

ГПУ твердые растворы в системе Ir—Os были подвергнуты термобарической обработке при давлениях до 80 ГПа с изучением продуктов как *in situ*, так и после закалки (рисунок 47). Область расслоения закономерно смещается в сторону иридия. До 25 ГПа такое смещение происходит достаточно быстро с увеличением давления, дальнейшее увеличение давления уже не приводит к заметному смещению границ устойчивости ГЦК и ГПУ твердых растворов.

Схематически изменение фазовой диаграммы с давлением представлено на рисунки 47 и 48. В общем случае, фазовая диаграмма с давлением должна смещаться в область более высоких температур, а общий ход кривых на диаграмме должен в целом сохраняться при условии относительно небольшого изменения давления и отсутствия фазовых переходов, вызываемых давлением, а также каких-либо трансформаций или упорядочения.

В системе Ir—Re происходит аналогичное смещение двухфазной области в сторону Re – металла с бóльшим атомным объемом: устойчивый при 1 бар ГПУ–Ir_{0,70}Re_{0,30} при давлениях выше 9 ГПа переходит в смесь ГЦК и ГПУ фаз (таблица 25).

Таблица 25 Кристаллографические данные для твердых растворов Ir—Re и Ir—Os, полученных в условиях высоких температур и давлений

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

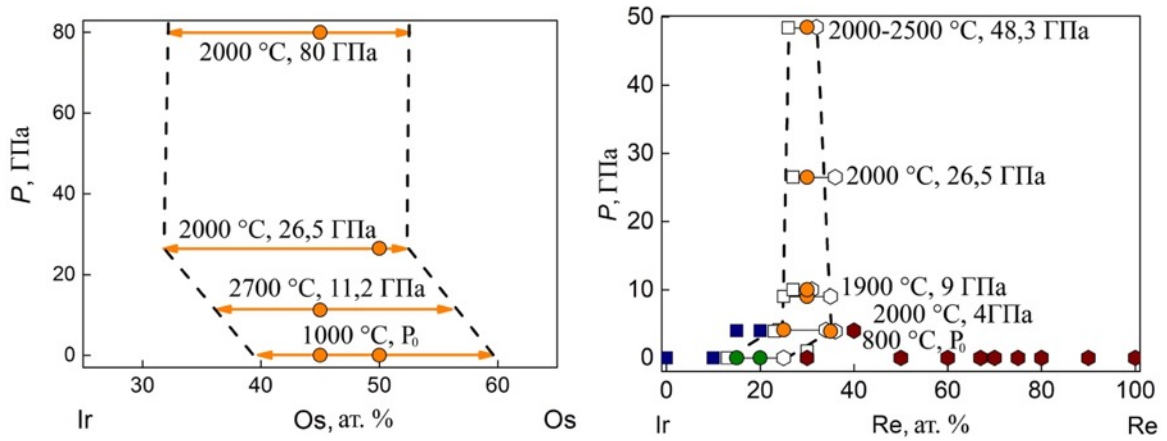


Рисунок 47 Схема расслоения ГПУ–Ir_{0,50}Os_{0,50}, ГПУ–Ir_{0,55}Os_{0,45} (слева) и ГПУ–Ir_{0,70}Re_{0,30} (справа) при их термобарической обработке

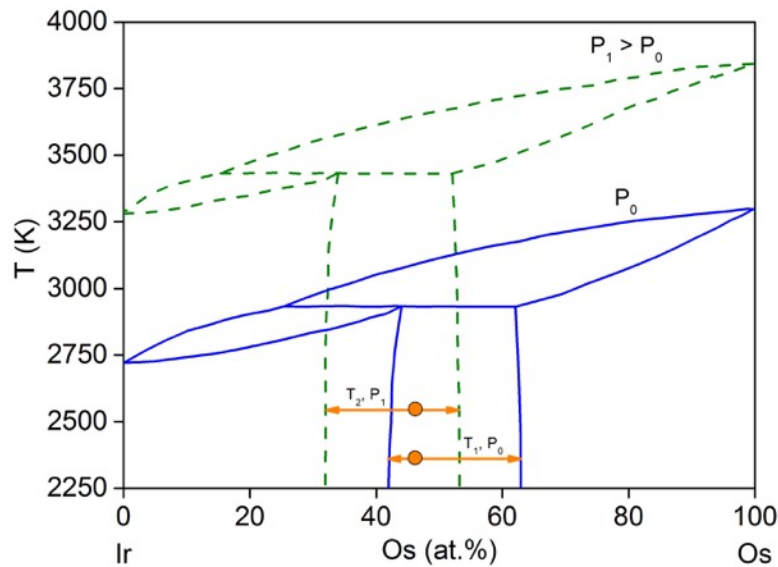


Рисунок 48 Схематическое изображение трансформации фазовой диаграммы системы Ir—Os при повышении давления: T – x сечение при нормальном давлении (сплошная линия) и при повышении давления (пунктир). Стрелкой показано расслоение образца, попадающего в двухфазную область, при его термобарическом отжиге

Зависимость фазовой диаграммы бинарной металлической системы от давления возможно качественно проанализировать путем построения и анализа общей $P-T-x$ фазовой диаграммы (рисунки 48 и 49). Такой подход отработан в работах д.х.н., проф. К.А. Халдояниди в ИНХ СО РАН [192]. В рамках такого подхода обычно рассматриваются либо трехмерные фазовые диаграммы в $P-T-x$ координатах, либо их соответствующие $P-x$, $T-x$ и $P-T$ проекции. Перитектическая диаграмма будет включать в себя линию невариантного равновесия газа, жидкости и двух твердых растворов ($\Gamma+\Gamma_{\text{ЦК}}\rightarrow\text{Ж}+\text{ГПУ}$). От линии невариантного равновесия будут отходить листы моновариантных равновесий: равновесие между двумя твердыми растворами и жидкостью ($\text{Ж}+\text{ГПУ}\rightarrow\Gamma_{\text{ЦК}}$); равновесие между газом и двумя твердыми растворами ($\Gamma+\text{ГПУ}\rightarrow\Gamma_{\text{ЦК}}$); два равновесия между газом, жидкостью и одним из растворов ($\Gamma+\text{ГПУ}\rightarrow\text{Ж}$) и ($\Gamma+\Gamma_{\text{ЦК}}\rightarrow\text{Ж}$). Такие моновариантные равновесия будут образовывать замкнутые области, внутри которых будут сосуществовать две фазы. Именно изменение хода таких моновариантных листов с давлением и температурой и составляют в совокупности все особенности монкретных фазовых диаграмм. На рисунке 49 приведена трехмерная модель перитектической двухкомпонентной $P-T-x$ фазовой диаграммы.

При построении частных фазовых диаграмм при постоянном давлении каждому давлению соответствует изобарическое сечение $T-x$, которое определяется ходом кривых на частной фазовой диаграмме. Пара таких гипотетических сечений показана на рисунке 48. Детальное построение полных изобарических сечений бинарных металлических фазовых диаграмм требует дополнительной экспериментальной работы и несомненно должно быть проведено в будущем.

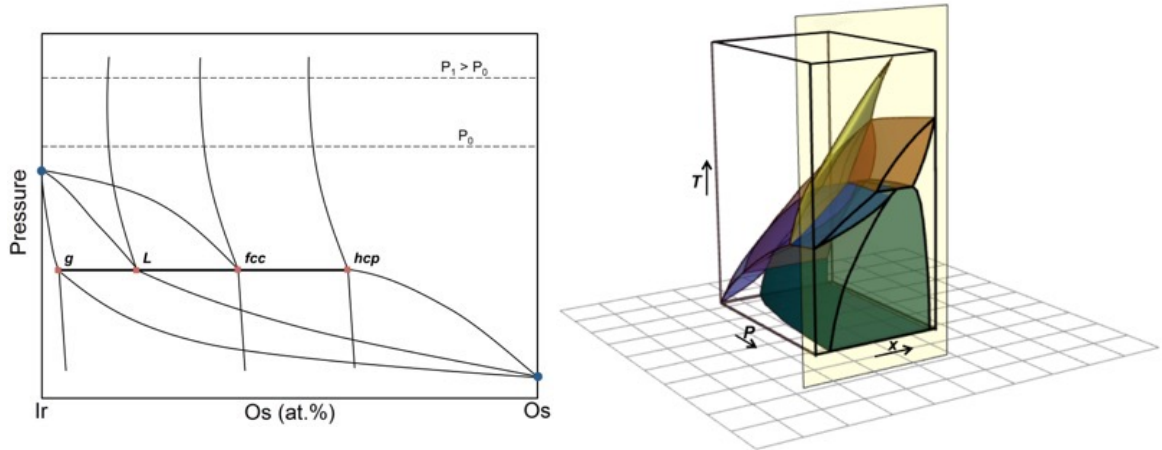


Рисунок 49 *Справа*: схема P – x проекции двухкомпонентной фазовой диаграммы перитектического типа (согласно [192]). *Слева*: схематическое изображение двухкомпонентной фазовой диаграммы перитектического типа в P – T – x координатах, *жирным* показано одно из изобарических сечений (иллюстрация предоставлена к.х.н. В.Ю. Комаровым, ИНХ СО РАН)

ГЛАВА 8. Термодинамический анализ фазовых диаграмм бинарных и многокомпонентных металлических систем

Анализ равновесных фазовых диаграмм металлических систем позволяет ответить на ряд важных вопросов: во-первых, являются ли фазы, полученные при термическом разложении соединений-предшественников, равновесными, а, во-вторых, сгруппировать полученные металлические фазы по их нахождению в тех или иных областях фазовых диаграмм.

Двухкомпонентные фазовые диаграммы платиновых металлов для всех комбинаций пар металлов (включая рений) были в основном экспериментально определены начиная с 40-ых годов XX века путем высокотемпературного отжига лигатур или прямого плавления в индукционных или дуговых печах с определением соответствующих температур ликвидуса и фазового состава полученных лигатур. Огромная работа по систематизации доступных экспериментальных данных была проделана в рамках справочника *ASM Alloy Phase Diagrams Center* (<http://www1.asminternational.org/asmenterprise/apd/>). В базе данных собран и проанализирован исчерпывающий первичный материал по металлическим твердым растворам, интерметаллидам и их фазовым диаграммам. Данные, собранные *ASM Alloy Phase Diagrams Center* доступны онлайн, а также в виде многотомного издания *ASM Handbook*. Диаграммы тугоплавких металлов в основном собраны в третьем томе, а также в "настольном" варианте под редакцией Окамото. Существуют и другие справочники по фазовым диаграммам как зарубежные, так и подготовленные отечественными авторами, которые охватывают двухкомпонентные и многокомпонентные фазовые диаграммы металлов в той или иной полонте. Наиболее современным справочником на русском языке можно считать трехтомный коллективный труд под редакцией Лякишева [193]. Многие из составителей этого справочника являются одновременно и авторами оригинальных работ по конкретным фазовым диаграммам, опубликованным в отечественной и иностранной литературе,

что повышает надежность и полноту представленных данных. Исчерпывающий список литературы к каждой фазовой диаграмме помогает получить всю имеющуюся информацию по каждой из приведенных систем.

У всех справочников, особенно печатных, есть существенный недостаток: во многих случаях материал дается без критического анализа, часто без привлечения альтернативных данных или пометок о достоверности тех или иных фактов, что затрудняет использование этих диаграмм для практических нужд. В ряде случаев данные, полученные в самое последнее время, остались за рамками большинства справочников по фазовым диаграммам. При анализе металлических систем особенную важность имеет термодинамическое моделирование, данные которого, как правило, полностью игнорируются в справочниках и электронных базах данных. В журнале *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, выходящем 6 раз в год, в каждом номере появляются обзоры современных данных по 5–10 бинарным металлическим системам (подготавливаемые Окамото), а также тройным и многокомпонентным фазовым диаграммам (подготавливаемые Рагнаваном). Эти обзоры являются наиболее полными и актуальными отражениями современного состояния в исследовании многих практически важных металлических систем. В обзорах нередко обсуждаются и теоритические работы, посвященные моделированию конкретных фазовых диаграмм.

Знание фазовых диаграмм металлических систем, в первую очередь, необходимо для предсказания свойств материалов, конструирования новых композитов на их основе, а также понимания процессов фазообразования при термической обработке металлов и обработки их под высоким давлением. Знание бинарных фазовых диаграмм позволяет более надежно сконструировать тройные и фазовые диаграммы, которые в свою очередь являются гранями диаграмм более высокого порядка. Таким образом, неточности при определении бинарных фазовых диаграмм неминуемо влекут за собой ошибки при построении диаграмм более высокой размерности. Однако, нельзя не согласиться с Окамото [194], который отмечает, что недостаточно корректная или частично неверная

диаграмма также является полезной и все-таки дает некоторые представления о поведении системы и может быть использована как стартовая модель при последующих экспериментах.

Установление полностью корректных фазовых диаграмм при наличии ограниченного экспериментального материала невозможно – всегда найдутся детали, которые необходимо уточнить, и особенности, требующие дальнейшего исследования. Именно поэтому до сих пор сохраняется интерес к исследованию двухкомпонентных и многокомпонентных фазовых диаграмм состояния, особенно диаграмм, содержащих различного рода упорядоченные фазы и промежуточные соединения, а также систем с трансформациями.

В целом классическая стратегия построения и уточнения фазовых диаграмм металлических систем включает в себя получение лигатур различного состава с последующим их отжигом при определенных контролируемых температурах. Далее следует установление их фазового состава *in situ* или после закалки до комнатной температуры. Основными экспериментальными методами служат рентгенофазовый анализ и микроскопия. В отдельных случаях применимы дифференциальная сканирующая калориметрия, определение микротвердости, магнитных и электрических характеристик. Такой подход очень трудоемок и в случае диаграмм высокой размерности, как правило, требует участия больших коллективов исследователей, длительного времени на получение экспериментального материала и его анализа, что сопряжено с материальными затратами и не всегда оправданно с практической точки зрения. В случае систем тугоплавких металлов, основные источники ошибок кроются в недостаточной гомогенизации образцов и в трудности достижения равновесия при отжиге (и, как следствие, трудности в получении образцов, близких к равновесным), недостаточной чистоте исходных компонентов, а также в ошибках в интерпретации полученных экспериментальных данных. В случае систем с участием тугоплавких металлов равновесия достижимы только в результате длительных отжигов, например, при изучении системы Ir—Ru путем спекания смесей порошков Ir и Ru образцы требовали отжига в течение года и более.

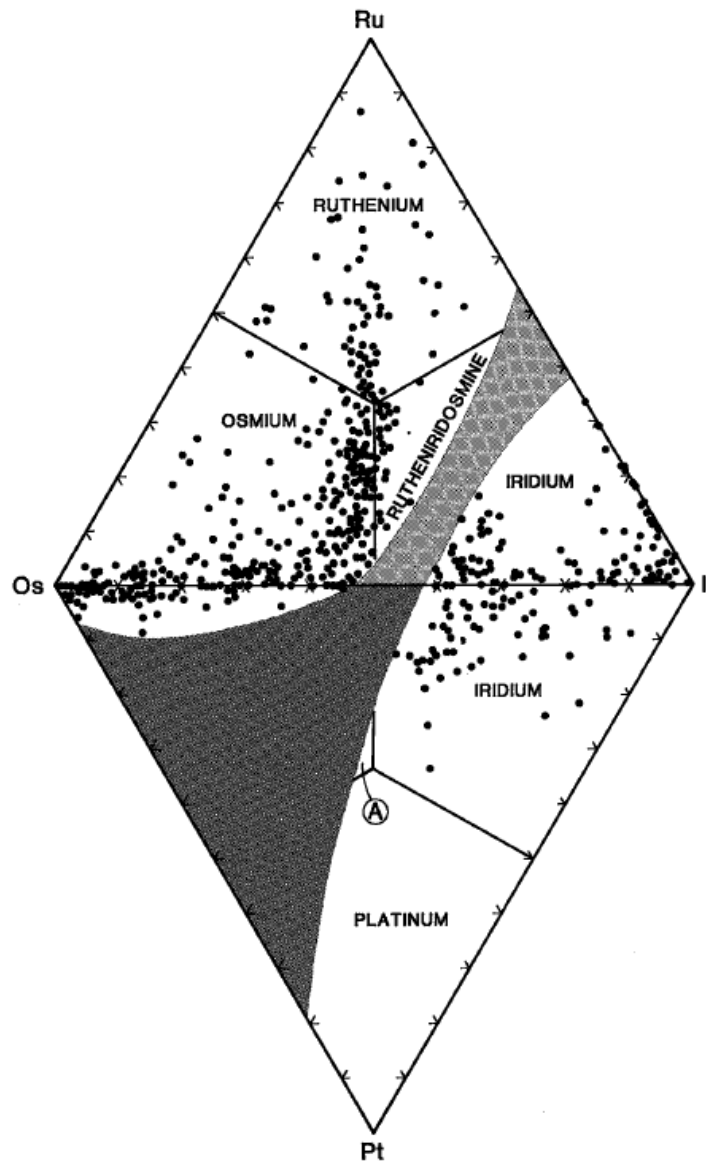


Рисунок 50 Модели тройных диаграмм систем Ir—Os—Ru и Ir—Os—Pt, построенные путем анализа известных образцов минералов (адаптировано согласно [195]). Серым цветом показаны предполагаемые области расслоения

Некоторые металлические системы имеют не только значение в материаловедении, но и в геологии. Особенное значение в геологии металлов платиновой группы имеет четырехкомпонентная система Ir—Os—Pt—Ru, свойства которой определяют фазовые состояния и распределение большинства металлических минералов иридия и осмия [196]. В природных условиях встречаются бинарные, тройные и многокомпонентные твердые растворы, а также композиты минералов группы осмистого иридия и ферроплатины, которые первично образовались в Мантии из расплава в условиях высоких температур и давлений. Некоторые минералы имеют вторичную природу и образовались в результате позднейшего распада радиоизотопов или релаксации метастабильных фаз. Такие многокомпонентные многофазные образцы дают отдаленное представление о возможных фазовых состояниях металлических твердых растворов. Так, Харрис проанализировал индивидуальные образцы металлических минералов металлов платиновой группы и расположил их согласно элементному и фазовому составу на двух тройных диаграммах, примыкающих друг к другу (рисунок 50) [81, 195–197]. Оказалось, что минералы, содержащие в своем составе преимущественно Ir, Os и Ru или Ir, Pt и Ru, группируются по составу в соответствии с известными бинарными диаграммами для двухкомпонентных систем Ir—Ru и Ir—Os, что позволило предположить возможное строение фазовой диаграммы трехкомпонентной системы Ir—Os—Ru.

Стоит отметить, что экспериментальная трехкомпонентная фазовая диаграмма системы Ir—Os—Ru в литературе не опубликована. Модель фазовой диаграммы, построенная путем анализа металлических минералов, несомненно имеет недостатки в силу того, что минералы платиновых металлов образовались при застывании магмы при высоком давлении и скорее всего являются метастабильными [198], однако в силу своей уникальности такой подход все-таки может служить для получения стартовой модели для экспериментального построения серии изотерм и с успехом может быть применена для классификации известных и новых минералов. В данной главе предложена модель для тройной фазовой диаграммы Ir—Os—Ru на основе метода CALPHAD с использованием

термодинамической базы данных для двухкомпонентных систем Ir—Os, Ir—Ru и Os—Ru. Термодинамические базы данных для двухкомпонентных систем Ir—Os, Ir—Ru и Os—Ru были получены на основании анализа двухкомпонентных фазовых диаграмм.

В исследовании многокомпонентных фазовых диаграмм широкое развитие получил высокопроизводительный метод, так называемых, диффузионных мультиплетов (анг. *diffusion multiples*), впервые предложенный в своем современном виде в 2001 году [199]. Суть метода заключается в следующем. Компактные бруски чистых металлов плотно притираются друг к другу, а затем отжигаются при определенной температуре. Полученная таким образом лигатура отшлифовывается и исследуется металлографическими методами (в основном методами микродифракции электронов, микротвердости, с помощью электронного сканирующего микроскопа). Так как равновесия в такой изначально гетерогенной системе лимитируются диффузией, то срез границы соприкосновения металлов в целом представляет собой срез равновесной фазовой диаграммы, причем таким образом на одном образце удается получить срезы сразу нескольких двух- и трехкомпонентных фазовых диаграмм. Вторичный отжиг этого же образца потенциально позволяет получить другую изотерму, хотя вторичный отжиг как правило не проводится, а отжигают другой мультиплет при другой температуре. Эксперимент в такой постановке экономит не только время, потраченное на построение изотерм, но и металлы, которые могут иметь крайне высокую стоимость, что часто лимитирует экспериментальные возможности. Пример такого исследования приведен на рисунке 51. Хотя в настоящее время таким образом изучено несколько систем, в том числе имеющих в своем составе тугоплавкие металлы, применение этого метода все еще ограничено в первую очередь доступностью металлов в компактном виде и развитием методов анализа.

Метод диффузионных мультиплетов, как и классический метод индивидуальных лигатур, имеет ограничения, однако он может быть с успехом применен в комбинаторном материаловедении для быстрого картирования и получения большого массива экспериментальных данных, которые затем могут

быть дополнены более подробными исследованиями отдельных участков фазовых диаграмм. Особенно метод получит распространение при более широкой доступности электронной микродифракции.

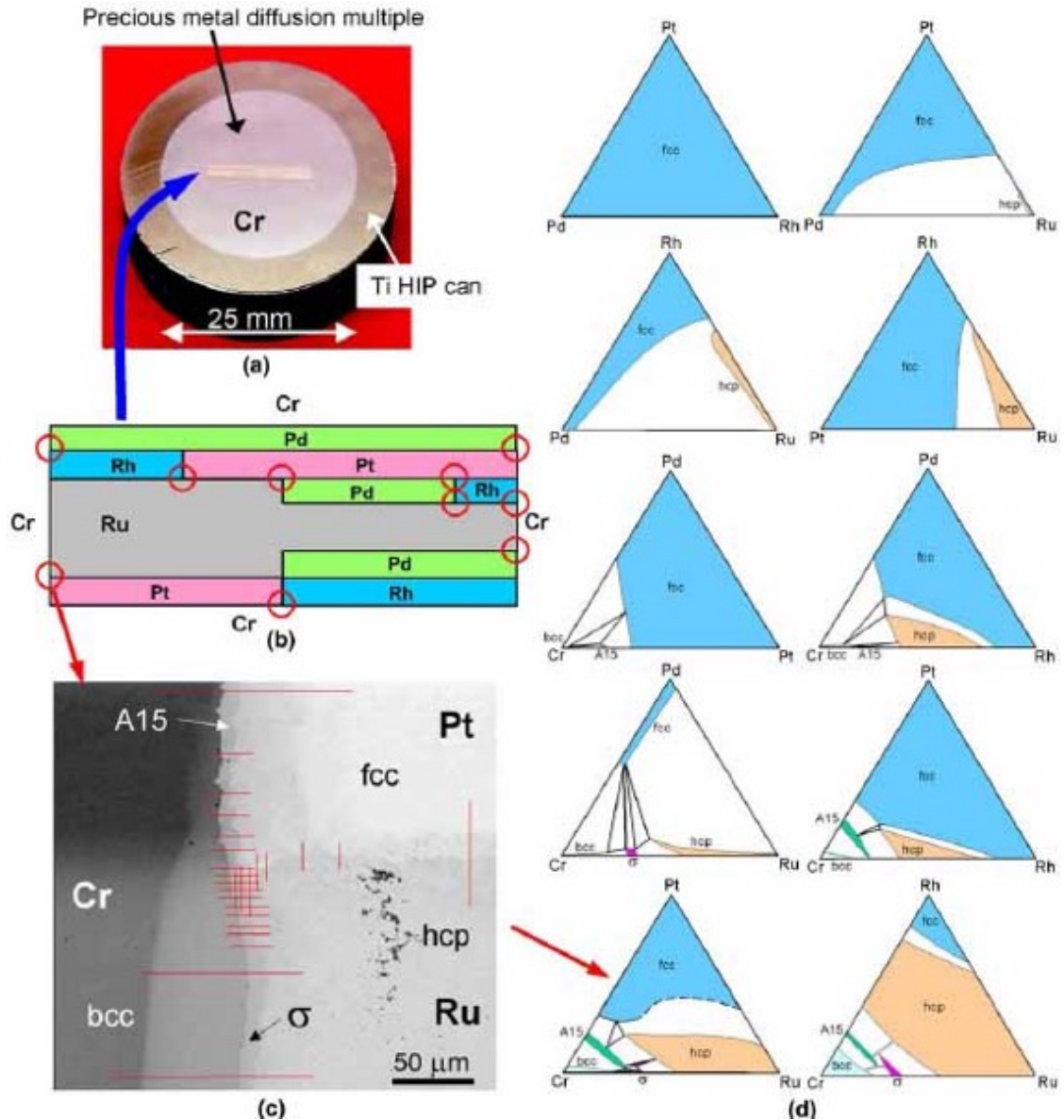


Рисунок 51 Диффузионные мультиплеты, предназначенные для быстрого картирования тернарных диаграмм в системе Cr—Pd—Pt—Rh—Ru: а) внешний вид; б) положение металлических брусков в диффузионном мультиплете; в) электронная микрофотография диффузионной области Cr—Pt—Ru; д) изотермы (1200 °С) трехкомпонентных фазовых диаграмм, полученные при анализе одного диффузионного мультиплета (адаптировано согласно [200])

На данный момент экспериментально с той или иной степенью

достоверности определены все двухкомпонентные фазовые диаграммы платиновых металлов и рения. Стоит отметить, что для многих фазовых диаграмм области ликвидуса проведены весьма условно в силу трудностей в экспериментальном достижении температур плавления металлов. Как упоминалось выше, Раубом все диаграммы с участием платиновых металлов были систематизированы следующим образом [136]:

ГПУ—ГПУ (Os—Re, Re—Ru, Os—Ru);

ГЦК—ГЦК (Ir—Pt, Ir—Rh, Pt—Rh);

ГЦК—ГПУ (Pt—Ru, Ir—Ru, Ir—Re, Ir—Os, Re—Rh, Os—Rh).

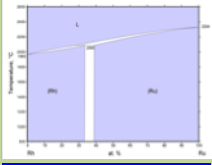
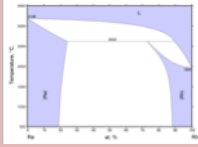
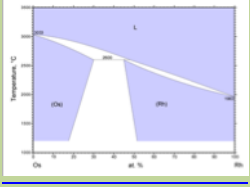
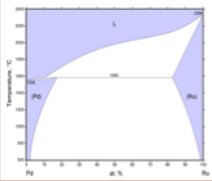
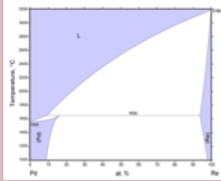
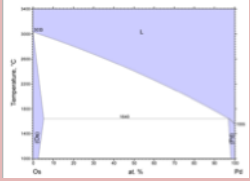
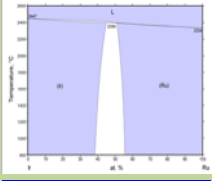
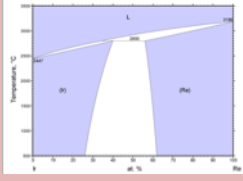
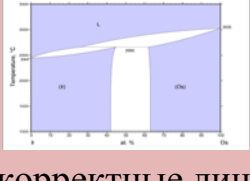
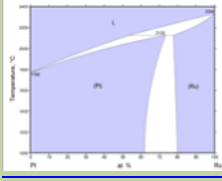
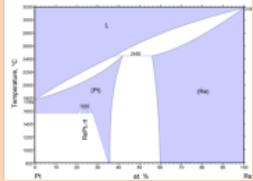
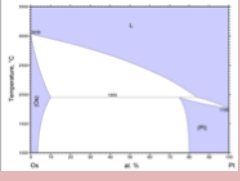
Такое разделение проведено на основании различия в их топологии. ГПУ—ГПУ системы обладают полной смешиваемостью как в твердом, так и в жидком состоянии, другими словами, в области солидуса имеют непрерывный ряд твердых растворов на основании ГПУ ячеек. ГЦК—ГЦК системы обладают, как правило, ограниченной растворимостью в области солидуса: при низких температурах существует достаточно широкая область расслоения на два предельных твердых раствора с ГЦК структурой. ГЦК—ГПУ системы характеризуются диаграммами перитектического типа с образованием в области солидуса области сосуществования ГЦК и ГПУ твердых растворов. Важно, что ни бинарных, ни тройных интерметаллидов между платиновыми металлами экспериментально не обнаружено.

Окамото проанализировал имеющиеся фазовые диаграммы металлических систем и сформулировал ряд правил, которым должны соответствовать корректные фазовые диаграммы [194]. Эти правила универсальны и в их основе лежат термодинамические законы. Проанализировав ГЦК—ГПУ системы с участием платиновых металлов и рения, Окамото пришел к выводу, что некоторые из этих диаграмм требуют существенного уточнения.

В таблице 26 приведены двухкомпонентные фазовые диаграммы,

депонированные в *ASM Alloy Phase Diagrams Center*, а также сформулированы основные возможные неточности в них.

Таблица 26 Двухкомпонентные фазовые диаграммы платиновых металлов, депонированные в *ASM Alloy Phase Diagrams Center*, и основные возможные неточности при их построении

	Ru	Re	Os
Rh			
		неверная форма двухфазных областей, слишком широкий ликвидус	
Pd			
	неполные данные, слишком широкий солидус	неполные данные, слишком плоский ликвидус, слишком широкий солидус	неполные данные, слишком узкий и плоский ликвидус
Ir			
		некорректные линии солидуса и ликвидуса	некорректные линии солидуса и ликвидуса
Pt			
		недоказанный интерметаллид	неполные данные, слишком плоский солидус

Таким образом, из 12 ГЦК—ГПУ фазовых диаграмм только 4 можно

признать полностью корректными, а остальные содержат те или иные неточности и требуют уточнения, особенно это относится к системам с участием рения и осмия. Такие несоответствия могут быть вызваны высокими температурами плавления металлов, что влечет за собой трудности в приготовлении гомогенных и равновесных лигатур. Все эти диаграммы были изучены в начале 60-х годов XX-го века и в ряде случаев можно отметить систематические ошибки, связанные возможно с наличием примесей легких металлов или неметаллов, которые повлияли на установление границ устойчивости фаз. Результаты, полученные различными исследовательскими группами часто противоречивы.

Ошибки и неточности в бинарных диаграммах непременно ведут к неверной интерпретации фазовых диаграмм трех- и многокомпонентных систем. В целом, в отличие от двухкомпонентных систем, тройные диаграммы с участием платиновых металлов и рения исследованы неполно, особенно это относится к системам с участием осмия и рения [201]. Наиболее полный обзор современного состояния литературы по трехкомпонентным системам с участием платиновых металлов дан в монографии китайских авторов [202], из которой можно заключить, что известны все 21 бинарные диаграммы с участием платиновых металлов и рения, а из возможных 35 трехкомпонентных диаграмм с той или иной степенью достоверности и полноты экспериментально определены 13 (37 %), а из возможных 35 четырехкомпонентных систем известны только 4 (11 %) их анализ однако выходит за рамки данного исследования). Многие трехкомпонентные диаграммы изучались только в ограниченных концентрационных пределах, что делает затруднительным их использование для конструирования металлических материалов в широком пределе составов. Известные трехкомпонентные системы могут быть условно сгруппированы согласно структуре металлов, входящих в их состав, следующим образом:

100 % Os—Re—Ru	2 из 12 (17 %) Os—Pt—Ru*; Ir—Os—Ru**
ГЦК—ГЦК—ГПУ 7 из 18 (39 %) Ir—Pt—Ru; Ir—Rh—Ru; Pd—Pt—Ru***; Pd—Rh—Ru; Pt—Rh—Ru***; Ir—Pt—Os)*; Ir—Os—Pt*; (Ir—Re—Rh)****; (Ir—Os—Rh)****	ГЦК—ГЦК—ГЦК 3 из 4 (75 %) Ir—Pd—Pt; Ir—Pd—Rh; Pd—Pt—Rh***; (Ir—Rh—Pt)****

*) проведены только комбинаторные каталитические тесты нескольких составов;
) диаграммы построены на основании геологических данных; *) диаграммы построены на основании анализа диффузионных мультиплетов; ****) проведены исследования сверхпроводимости нескольких составов.

Диаграммы более высокой компонентности, содержащие металлы платиновой группы, известны лишь для некоторых систем, в частности стоит отметить детальный анализ систем Al—Cr—Pt—Ru, выполненный для дизайна жаропрочных алюминиевых сплавов [203], и Mo—Pd—Rh—Ru—Tc, проведенный для изучения поведения топлива ядерных реакторов при повышенных температурах [204].

Одновременно с развитием экспериментальных методов и определением все большего числа фазовых диаграмм развивались теоритические подходы, позволяющие на основе термодинамических данных или *ab initio*, сделать моделирование фазовых диаграмм и тем самым предсказать поведение металлов, ограниченно прибегая к дорогостоящим и трудоемким экспериментам. Наибольших результатов в этом направлении удалось достигнуть, используя эмпирический подход, который получил условное название *CALPHAD* (*CALculation of PHase Diagrams*). Метод изначально был разработан Кауфманом, а затем развит его последователями [205]. На сегодняшний день, *CALPHAD* является одним из самых мощных и популярных инструментов в

материаловедении [206]. Суть подхода заключается в нахождении минимума энергии Гиббса на основании экспериментальных данных, эмпирических и полуэмпирических расчетов [207]. Математическая составляющая метода может быть легко реализована в виде программного обеспечения, позволяющего в автоматическом режиме проводить моделирование диаграмм любой компонентности.

Коротко суть подхода может быть суммирована следующим образом. Для нахождения термодинамически стабильного состояния находится минимум значения энергии Гиббса системы:

$$G = \sum_{i=1}^p n_i G_i^{\varphi} = \min .$$

Энергия Гиббса выбирается как функция температуры, давления и состава. Зависимость от давления, как правило, учитывается только в случае равновесий с участием газов, в случае построения диаграмм металлов такая зависимость может играть роль только при высоких давлениях и разработка подходов, учитывающих сжимаемость металлов находится только в самом начале пути. Как показано экспериментально в данной работе, только давления выше 4-10 ГПа начинают заметно влиять на равновесия в металлических системах.

В общем виде температурная зависимость энергии Гиббса каждого компонента может быть аппроксимирована с помощью полинома:

$$G = a + bT + cT \ln T + \sum d_n T^n ,$$

где a , b , c , d_n – коэффициенты, которые могут быть подобраны или уточнены экспериментально. Как правило, для построения функциональной зависимости выбирают порядки $n = 2, 3, -1, 7 -9$ и т.д. [208].

Для всех элементов в их стабильных состояниях такие температурные

зависимости определены с достаточной точностью и могут быть напрямую использованы в моделировании. Равновесия с участием нескольких модификаций рассчитываются путем учета энтальпии и энтропии соответствующих переходов.

Для системы растворов с несколькими компонентами энергия Гиббса складывается из стандартной энергии Гиббса (G^0), энергии Гиббса смешения в приближении идеальных растворов (G^{ideal}) и добавки, связанной с неидеальностью системы (G^{xs}):

$$G^{\varphi} = G^0 + G^{ideal} + G^{xs} .$$

Стандартная энергия Гиббса и энергия Гиббса смешения для идеального раствора могут быть выписаны в виде аналитических функций и все расчеты фазовых диаграмм сводятся к нахождению модели и функциональной зависимости добавки на неидеальность, G^{xs} , для той или иной системы и комбинации возможных фазовых состояний. Для твердого раствора в двухкомпонентной системе энергия Гиббса записывается следующим образом:

$$G^{\varphi} = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + G^{xs} ,$$

где x_A и x_B – мольные доли компонентов A и B в смеси, причем $x_A + x_B = 1$. Первые два члена суммы, определяющей энергию Гиббса системы, представляют собой стандартные энергии Гиббса компонентов, а третий задает энергию Гиббса смешения, оцененную в приближении идеальных растворов.

Согласно теореме Редлиха-Кислера [209], при расчете бинарной диаграммы обе подсистемы (оба металла в паре) можно рассматривать независимо. В случае использования модели регулярных растворов, что в большинстве случаев является адекватным приближением для сплавов металлов, уравнения для концентрационной зависимости энергии Гиббса смешения можно записать в виде серии полиномов. Такие полиномы могут принимать разный вид в зависимости от

выбранного вида записи энергии Гиббса, но все они в конечном итоге могут быть сведены к суммам типа:

$$G^{xs} = x_A x_B \sum_{i=0}^n {}^i L_{AB} (x_A - x_B)^i,$$

что упрощает анализ. **Набор коэффициентов смещения**, ${}^i L_{AB}$, адекватно и согласованно описывающий систему называется **термодинамической базой данных** системы. Коэффициенты смещения, ${}^i L_{AB}$, таких сумм в общем случае зависят от температуры. Чаще всего температурную зависимость выражают линейно: ${}^i L(T) = a + bT$ [210]. При этом принимается допущение, что параметры смещения, характеризующие систему, не зависят от концентрации. В случае образования промежуточных соединений, упорядочения или магнитных переходов энергия Гиббса системы записывается более сложным образом и, как правило, разбиваются на несколько независимых подсистем.

Описанный формализованный подход позволяет сделать моделирование фазовых диаграмм автоматическим и сводится к подбору адекватной модели и полиномиальных коэффициентов, адекватно описывающих данную систему. Такие коэффициенты могут быть подобраны исходя из существующих экспериментальных фазовых диаграмм, термодинамических данных об энтальпиях смещения, теплоемкости и других параметров, доступных для измерения или достоверной оценки.

Данные, полученные для двухкомпонентных диаграмм, могут быть перенесены на диаграммы более высокой компонентности. Такое перенесение может быть проведено путем графического экстраполирования [211] или с учетом термодинамических параметров, оптимизированных для бинарных систем [212]. Последний способ признан наиболее достоверным и будет рассмотрен ниже на примере нескольких трехкомпонентных систем.

Ряд двухкомпонентных фазовых диаграмм металлов платиновой группы и рения был оптимизирован с использованием подхода *CALPHAD*. Среди этих

диаграмм как и системы ГПУ—ГЦК металлов: Pt—Ru [203, 213, 214], Rh—Ru [215–217], Ru—Pd [216, 218, 219], так и системы ГЦК—ГЦК: Ir—Pt [148]. Серия ГЦК—ГЦК фазовых диаграмм с участием Pt, Pd, Rh, Ir была оптимизирована *ab initio* [220]. Определенный интерес вызывает оптимизация систем с образованием промежуточных упорядоченных фаз, таких как Re—Ta и Re—W [221]. Также в литературе проведен детальный термодинамический анализ трехкомпонентных диаграмм Pt—Ru—Rh [216] и Al—Pt—Ru [213, 214], который позволил сконструировать термодинамические базы данных для этих систем, имеющих промышленное значение.

На заре развития подхода *CALPHAD* Кауфман провел моделирование многих фазовых диаграмм в ГЦК—ГПУ системах в приближении идеальных растворов [222]. Он использовал оценки значений теплот и температур плавления метастабильных состояний металлов, которые во многих случаях были далеки от современных. Для оценки этих параметров он использовал графическую экстраполяцию метастабильных областей на известных фазовых диаграммах, добиваясь согласованных для всех диаграмм значений. В некоторых случаях рассчитанные диаграммы оказались отличными от экспериментальных.

Лесник с соавторами в серии работ позднее провели оптимизацию многих фазовых диаграмм на основе моделей регулярных и субрегулярных растворов [223–226]. Для оптимизации выбирались наиболее надежно определяемые точки на экспериментальных фазовых диаграммах и по этим точкам численно находились параметры смешения. Для систем металлов с одинаковыми кристаллическими структурами в твердой фазе, например, Ir—Pt, в приближении субрегулярных растворов параметры смешения в жидкой и твердой фазе содержат по два параметра. Для нахождения 4 параметров смешения ${}^0L'$, ${}^1L'$, ${}^0L^S$ и ${}^1L^S$ без учета их температурной зависимости необходимо было решить систему из 4 уравнений [226]. Для этого на экспериментальной фазовой диаграмме достаточно найти 2 надежные точки, которые и дадут возможность оценить искомые параметры смешения. Затем по полученным параметрам для индивидуальных фаз строились полные диаграммы и сравнивался ход кривых.

Последовательными приближениями находился набор параметров, позволяющий наиболее точно приблизить линии модели и эксперимента. Параллельная оценка для нескольких экспериментальных точек позволяет надежно оценить параметры смещения путем их оптимизации методом наименьших квадратов.

В случае более сложных систем количество необходимых параметров, описывающих систему, увеличивается, следовательно, увеличивается количество уравнений, подлежащих решению. Комбинация решения обратной задачи – нахождение параметров смещения по известной фазовой диаграмме, что может быть сделано только численно с применением итеративного последовательного приближения с точностью 1–0,5 % – и прямой задачи – расчет фазовой диаграммы по известным параметрам смещения, который всегда может быть проведен аналитически – позволяет быстро и надежно получить параметры смещения и сделать расчет диаграмм состояния при условии, что диаграммы состояния иопределены достаточно надежно. Авторами рассмотрены эвтектические и перитектические типы равновесий [223–226].

В работе [225] проведено моделирование двухкомпонентных диаграмм Pt—Re, Ir—Re, Ir—Ru, Ir—Os, Rh—Re, Pd—Re, Os—Pd, Pd—Ru, Rh—Pd, Ir—Pd и Ir—Pt. Показано, что использование модели частичного упорядочения (учета ближнего взаимодействия между атомами металлов) не дает заметного изменения рассчитанной диаграммы по сравнению с моделями регулярных и субрегулярных растворов. Во всех случаях авторы пытались подобрать параметры смещения на основе имеющегося экспериментального материала, что в ряде случаев не привело к хорошему соответствию между теорией и экспериментом. Хорошего соответствия удалось достичь только в случае системы Pt—Re. Для систем Ir—Re, Ir—Ru, Ir—Os, Rh—Pd, Ir—Pd, Ir—Pt удалось подобрать согласованные системы параметров смещения, но некоторые области диаграмм все-таки показывали сильное расхождение между моделью и экспериментом, что по мнению авторов говорило о необходимости провести дополнительное экспериментальное изучение этих диаграмм. Для Pd—Re, Os—Pd, Pd—Ru, Rh—Re значения параметров смещения, и как следствие модели диаграмм, сильно отличаются друг

от друга. Ряд особенностей на этих диаграммах не удастся уточнить подбором согласованных параметров, что может служить показателем как необоснованности модели расчета, так и недостаточной точностью экспериментальных диаграмм.

Многие металлические системы были оптимизированы в рамках коммерческих баз данных, издаваемых под эгидой *Scientific Group Thermodata Europe* (www.sgte.org) или *MTDATA National Physical Laboratory* (<http://www.npl.co.uk>, [227]). Обе базы данных построены с опорой на существующие фазовые диаграммы, что, как видно из анализа существующих экспериментальных диаграмм, не всегда дает удовлетворительные результаты в силу слабости экспериментальных данных. При оптимизации параметров смещения на сегодняшний момент используются итеративные процедуры, опирающиеся не на решение уравнений, описывающих кривые расслоения, в отдельных точках, а на подборе параметров, описывающих всю линию целиком, что стало возможно с появлением быстродействующей компьютерной техники.

Таким образом, теоритический анализ может рассматриваться не только как источник термодинамической информации о металлических системах, но и важный инструмент по качественной проверке достоверности исходных экспериментальных данных по диаграммам состояния [194]. Действительно, параметры смещения, полученные в результате оптимизации, могут оказаться несогласованными или противоречащими прямым термодинамическим данным, полученным в результате термохимических измерений, что будет свидетельствовать о возможной недостоверности фазовой диаграммы и/или термодинамических данных. Параметры могут оказаться лишены физического смысла или описывать равновесия только частично, что может свидетельствовать о возможных неточностях при построении фазовых диаграмм.

Несмотря на большой фактический материал, а также сравнительно большое количество оптимизированных в рамках *CALPHAD* двух- и многокомпонентных систем, полная база данных для платиновых металлов и рения до сих пор не создана, что не позволяет проводить

моделирование сложных многокомпонентных фазовых диаграмм в автоматическом режиме. Отсутствие достоверных данных по трехкомпонентным системам и системам более высокой компонентности не позволяет проводить сравнение рассчитанных диаграмм с экспериментом и тем самым определить адекватность выбранных моделей. В ряде случаев термодинамические базы данных включены в коммерческие продукты, что не позволяет использовать их повсеместно, а также проверить их достоверность путем независимого рецензирования. Ниже будет представлен анализ современного состояния исследований двухкомпонентных фазовых диаграмм в ГПУ—ГПУ (Os—Re, Re—Ru, Os—Ru) и ГЦК—ГПУ (Pt—Ru, Ir—Ru, Ir—Re, Ir—Os, Re—Rh, Os—Rh) системах на основании литературных и оригинальных данных, включая термодинамическое моделирование равновесных фазовых диаграмм с целью построить согласованную термодинамическую базу данных для металлов платиновой группы и провести моделирование нескольких трехкомпонентных систем с участием металлов платиновой группы.

8.1. Os—Re—Ru

Как было отмечено выше, ГПУ—ГПУ металлические системы (Os—Ru, Re—Ru и Os—Re) обладают полной смешиваемостью как в жидком, так и в твердом состояниях. Их двухкомпонентные диаграммы состояния относятся к I типу по Розебому [192] и подробно описаны в литературе [76, 137–139, 228, 229]. Прямых термодинамических данных о значениях энтропий и энтальпий смешения в этих системах в доступной литературе нет. Моделирование этих диаграмм состояния может быть проведено с использованием как модели идеальных растворов, так и в приближении регулярных растворов.

Остановимся на таком расчете более подробно, чтобы проследить методологию на примере. Условия равновесия в двухфазной системе, содержащей

компоненты A и B , на границе жидкой (l) и твердой (s) фаз, в приближении регулярных растворов выглядят следующим образом:

$$G_A^{os} + RT \ln x_s + x_s^2 L^l = G_A^{ol} + RT \ln x_l + x_l^2 L^s ;$$

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

где x_s и x_l – мольные доли компонента A в твердой и жидкой фазах; G_i^{os} и G_i^{ol} – стандартные энергии Гиббса компонента i в твердой и жидкой фазах, которые выражаются через стандартные энтальпию и энтропию:

$$G_i^{os} = H_i^{os} - TS_i^{os} \text{ и}$$

$$G_i^{ol} = H_i^{ol} - TS_i^{ol} ,$$

где L^l и L^s выражают параметры смешения в твердой и жидкой фазах в приближении регулярных растворов. Соответственно в случае идеальных растворов $L^l = L^s = 0$.

Для систем тугоплавких металлов коэффициенты смешения в жидкой фазе (L^s) как правило близки к нулю. Объем смешения для твердых растворов отрицательный, значит, параметр L^l имеет небольшое отрицательное значение. Величины L^l и L^s могут быть измерены экспериментально или подобраны на основании известных фазовых диаграмм.

Решив приведенную выше систему уравнений, возможно получить предельные концентрации компонентов A и B в жидкой и твердой фазах при определенной температуре T . В качестве стандартных значений энтальпии и энтропии обычно выбирают измеренные для чистых металлов величины. Стоит отметить, что в литературе значения энтальпий плавления для Os, Re и Ru сильно расходятся. Наибольшего соответствия модельных и экспериментальных

диаграмм удастся достичь при использовании энтальпий плавления, приведенных в работах [130, 230, 231]. Температурные зависимости энтальпии и энтропии для чистых металлов были взяты из обновляемой термодинамической базы данных *SGTE v 4.4*. [208], а моделирование двойных и тройных систем было проведено на комплексе программ *PANDAT 8* (v. 4) [232], который позволяет минимизировать энергию Гиббса компонентов и построить моновариантные кривые для фазовых диаграмм. Подбор значений параметров смещения может быть проведен в автоматическом режиме на основе известных фазовых диаграмм и термодинамических данных (модуль *PanOptimizer*) или вручную (модуль *PanPhaseDiagram*).

В силу отсутствия массива достоверных экспериментальных данных по изучаемым системам, подбор параметров осуществлялся, опираясь не только на известные диаграммы, но и на общий термодинамический анализ кривых. Так, вид кривых солидуса и ликвидуса подчиняется правилу Вант-Гоффа:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_B}\right)_{\frac{\beta}{\alpha+\beta}}^{-1} - \left(\frac{\partial T}{\partial x_B}\right)_{\frac{\alpha+\beta}{\alpha}}^{-1} = \frac{\Delta H_A^{\alpha \rightarrow \beta}}{RT_{tr}^2}.$$

Такая зависимость делает невозможным одинаковую выпуклость линий солидуса и ликвидуса, хотя одинаковая выпуклость линий, ограничивающих двухфазные области, является частой ошибкой при построении фазовых диаграмм [194].

На рисунке 8.1.1 приведена смоделированная в приближении идеальных растворов фазовая диаграмма для системы Os—Ru, а также известная в литературе экспериментальная диаграмма [139]. С учетом того, что линия ликвидуса экспериментальной диаграммы возможно получена недостаточно точно, то твердые и жидкие растворы в рассматриваемой системе можно рассматривать как идеальные. Стоит отметить, что экспериментальная диаграмма имеет выпуклую линию солидуса, что противоречит основным правилам построения фазовых диаграмм, таким образом, ее нельзя признать полностью достоверной. Диаграмма, построенная на основе модели идеальных растворов,

такого недостатка лишена.

Для расчета фазовых диаграмм систем Os—Re и Re—Ru модель идеальных растворов не дает удовлетворительных результатов (рисунки 53 и 54). В обоих случаях линия ликвидуса оказывается выпуклой в сторону линии солидуса, что невозможно, поэтому необходимо было использовать модель регулярных растворов с учетом параметров смешения как в жидкой, так и в твердой фазе. Зависимостью их от температуры можно пренебречь. Наиболее близкие экспериментальным линии солидуса и ликвидуса для системы Re—Ru удается получить при использовании параметров смешения:

$${}^0L_{\text{Re,Ru}}^l = 3000 \text{ и } {}^0L_{\text{Re,Ru}}^{hcp} = -1000.$$

Диаграмма системы Os—Re известна лишь условно и реальная ширина расслоения между жидкой и твердой фазами экспериментально не определена. Для получения реалистичной картины, можно выбрать значение параметра ${}^0L_{\text{Os,Re}}^{hcp} = -1000$, а жидкую фазу считать идеальной.

Варьирование параметров смешения в широком пределе не приводит к увеличению расстояния между линиями солидуса и ликвидуса без изменения формы линий, что нельзя признать реалистичным. Таким образом, полученные параметры смешения могут быть достоверно определены только путем прямого измерения температурных зависимостей термодинамических функций для нескольких растворов, либо после достоверного определения линий солидуса и ликвидуса.

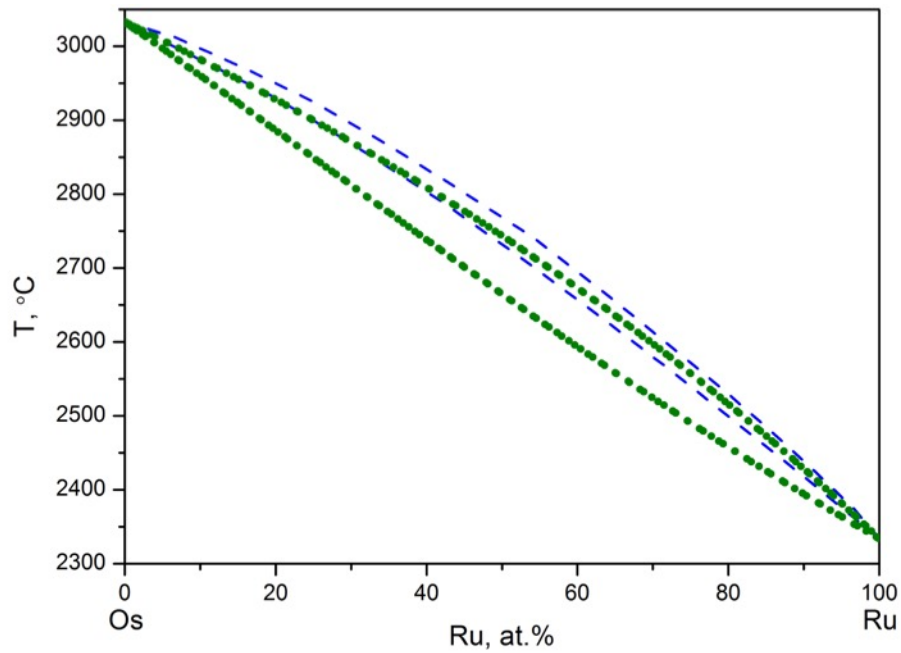


Рисунок 52 Фазовая диаграмма бинарной системы Os–Ru, рассчитанная в приближении идеальных растворов (*точки*), а также известная в литературе экспериментальная диаграмма [139] (*пунктирная линия*)

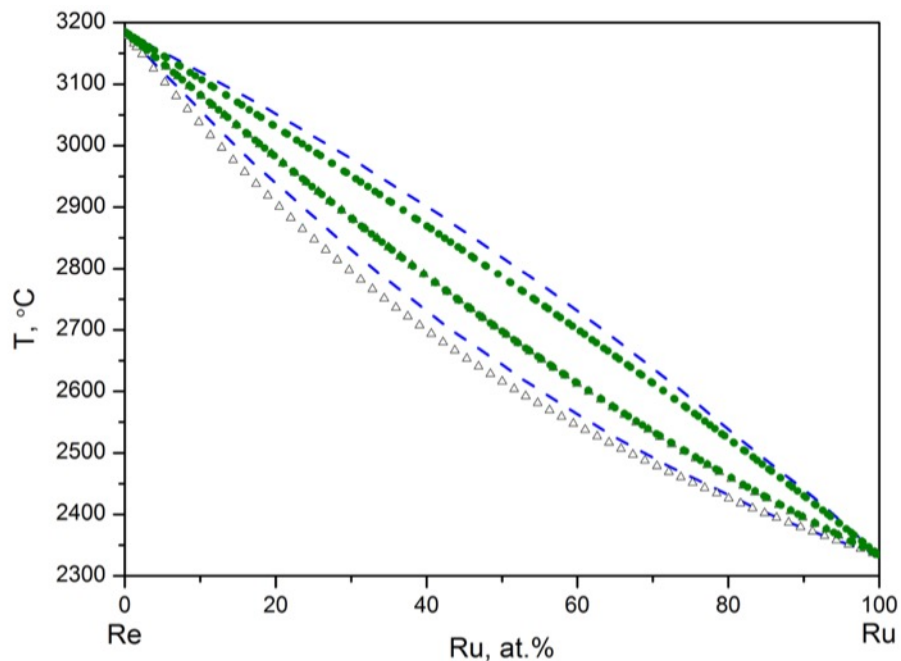


Рисунок 53 Фазовая диаграмма системы Re—Ru, рассчитанная в приближении идеальных растворов (*треугольники*) и регулярных растворов (*точки*), а также известная в литературе экспериментальная диаграмма [138] (*пунктирная линия*)

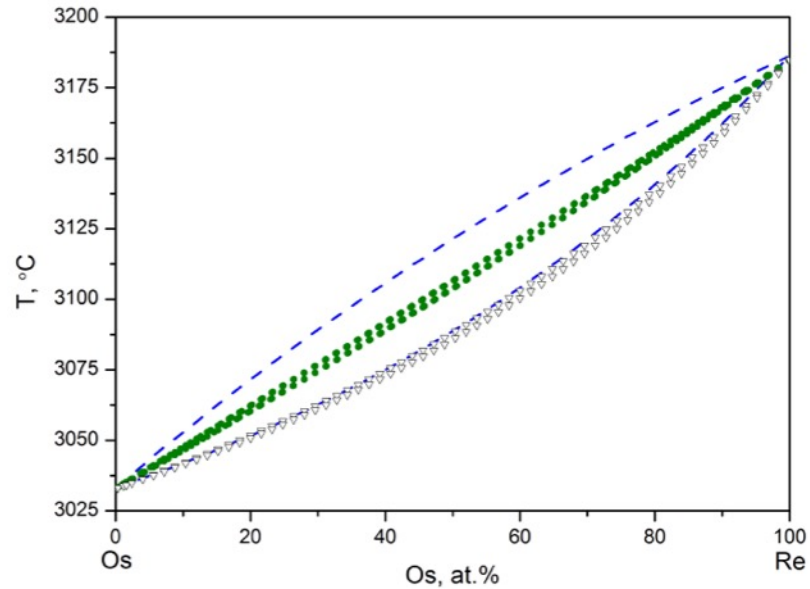


Рисунок 54 Фазовая диаграмма системы Os—Re, рассчитанная в приближении идеальных растворов (треугольники) и регулярных растворов (точки), а также известная в литературе экспериментальная диаграмма [137] (пунктирная линия)

Аналогичным образом может быть построена модель для трехкомпонентной фазовой диаграммы Os—Re—Ru с использованием как модели идеальных растворов, так и с использованием термодинамической базы данных, полученной при анализе двухкомпонентных систем. Экспериментальная диаграмма описана в литературе [228], поэтому сравнение рассчитанной и экспериментальной тернарных диаграмм дает представление о правильности использованной модели.

При моделировании трехкомпонентных систем каждую из бинарных систем, являющихся ребрами диаграммы, можно рассматривать независимо [209]. Важным следствием является то, что при построении трехкомпонентной фазовой

диаграммы энергия Гиббса смешения будет также содержать члены $\sum_{i \neq j} c_i c_j {}^0L_{i,j}$,

которые соответствуют параметрам смешения в двухкомпонентных фазовых диаграммах. При моделировании трехкомпонентных фазовых диаграмм

Миггиани [212] было предложено экстраполировать данные для двухкомпонентных систем на трехкомпонентные следующим образом:

$$G^{\varphi} = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + x_C G_C^0 + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_C \ln x_C) + \\ + x_A x_B \sum_{i=0}^{n_{AB}} {}^i L^{AB} (x_A - x_B)^i + x_A x_C \sum_{i=0}^{n_{AC}} {}^i L^{AC} (x_A - x_C)^i + x_B x_C \sum_{i=0}^{n_{BC}} {}^i L^{BC} (x_B - x_C)^i$$

Одновременно, в уравнение могут быть введены трехкомпонентные параметры вида $\sum_{i \neq j \neq k} c_i c_j c_k {}^0 L_{i,j,k}$, которые отвечают за учет смешения в трехкомпонентной системе. Стоит отметить, что вклад членов $\sum_{i \neq j} c_i c_j {}^0 L_{i,j}$ в сумму больше, чем вклад слагаемых вида $\sum_{i \neq j \neq k} c_i c_j c_k {}^0 L_{i,j,k}$, которыми во многих случаях можно пренебречь, что еще раз подтверждает важность определения параметров смешения, характеризующих именно двухкомпонентные системы.

Прямые экспериментальные данные для системы Os—Re—Ru могут быть использованы для уточнения теоретической модели и подбора трехкомпонентных параметров смешения ${}^0 L_{Os,Re,Ru}^l$ и ${}^0 L_{Os,Re,Ru}^{hcp}$ (рисунок 55). Таким образом, термодинамические базы данных, построенные для двухкомпонентных систем, могут быть напрямую перенесены на трехкомпонентные и многокомпонентные системы, а члены суммы для энергии Гиббса, которые характеризуют смешение в трехкомпонентной системе, могут быть дополнительно введены на основе экспериментов или путем прямого определения энтальпий смешения в трехкомпонентных твердых и жидких растворах.

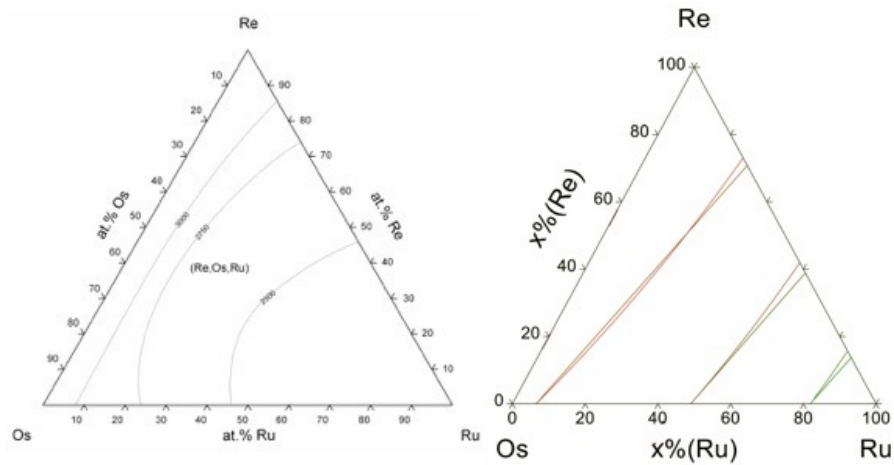


Рисунок 55 Проекция солидуса для тройной системы Os—Re—Ru согласно литературным данным [228] (слева) и рассчитанные в приближении идеальных (зеленые линии) и регулярных растворов (красные линии) (справа). Показаны изотермы 2500, 2750 и 3000 °C (справа налево)

Анализ бинарных фазовых диаграмм в системе Os—Re—Ru ранее не проводился и термодинамическая база данных для них не построена. Используя параметры смешения, полученные для двухкомпонентных систем, удастся построить модель, которая удовлетворительно соответствует экспериментальным данным, особенно в области высоких температур и низких содержаний рутения.

Именно набор соответствующих параметров смешения и называется термодинамической базой данных и может быть использован для предсказания и построения фазовых диаграмм более высокого порядка, а также для моделирования кинетики и микроструктуры затвердевания расплавов различного состава. В этом случае фазовые диаграммы двухкомпонентных систем выступают в качестве своеобразных кирпичиков, комбинируя которые, можно проводить моделирование фазовых диаграмм более высокой компонентности. В свою очередь, термодинамические данные для чистых компонентов являются кирпичиками при построении двухкомпонентных диаграмм.

8.2. Ir—Re—Rh

Данная тройная система содержит два ребра, характеризующихся перитектическими равновесиями. Фазовые диаграммы Ir—Re и Re—Rh относятся к IV типу по Розебому. Третье ребро – фазовая диаграмма Ir—Rh – является диаграммой I-го типа с расслоением на два ГЦК твердых раствора в области солидуса при низких температурах. Последняя диаграмма изучена достаточно подробно в работах [144–148], для нее построена термодинамическая база данных, которая входит во все коммерческие базы данных, издаваемые под эгидой *Scientific Group Thermodata Europe* (www.sgte.org). В эту же базу данных входит оптимизированная бинарная диаграмма Re—Rh, однако, как будет показано ниже, термодинамические параметры, характеризующие эту систему, получены на основании неполных экспериментальных данных и не могут считаться достоверными. Соответствующего моделирования для системы Ir—Re в доступной литературе нет.

Для системы **Ir—Rh** предложены следующие параметры смешения в приближении *суб-суб-регулярных* растворов в твердой фазе: ${}^0L_{Ir,Rh}^{fcc} = -23600$, ${}^1L_{Ir,Rh}^{fcc} = -1300$ и ${}^2L_{Ir,Rh}^{fcc} = -288$, позволяющие достаточно хорошо описать расслоение на два ГЦК твердых раствора при температуре ниже 850 °С. В жидком состоянии система принята близкой к идеальной с положительной регулярной поправкой ${}^0L_{Ir,Rh}^l = 11020 - 1.5T$.

Для системы Ir—Pt предложен параметр смешения в приближении *суб-суб-регулярных* растворов в твердой фазе равный +22000 [147], что позволяет смоделировать широкое расслоение в области твердых растворов. Эти параметры могут быть признаны достоверными и принимались в моделировании трехкомпонентной фазовой диаграммы.

Двухкомпонентная фазовая диаграмма Re—Rh экспериментально определена в работе [143]. Система относится к перитектическому типу (IV тип по Розебому) с температурой инвариантного равновесия 2620 °С. При температуре 1000 °С предельная растворимость рения в родии определена в 15 ат.%, а родия в рении в 24 ат.%. Таким образом, область расслоения в солидусной части оказалась довольно широкой.

Кауфман в работе [222] провел моделирование двухкомпонентных фазовых диаграмм платиновых металлов с рением в приближении идеальных растворов. Так как для расчета необходимо было иметь термодинамические параметры для двух форм каждого металла (ГЦК и ГПУ, одна из которых для платиновых металлов является гипотетической, так как ни один из них не имеет фазовых переходов ни при высоких температурах, ни при высоких давлениях), то параметры стабильности решеток металлов, другими словами, энтальпии и энтропии перехода металлов из одной кристаллической модификации в другую были получены экстраполяцией известных фазовых диаграмм. В целом, для большинства ГПУ металлов ГЦК модификации неизвестны (и наоборот для ГЦК металлов неизвестны ГПУ модификации) и напрямую получить термодинамические данные оказывается невозможно. Такой подход оправдывает себя только в случае, если все бинарные фазовые диаграммы известны вполне достоверно, включая поведение моновариантных кривых на диаграммах состояния, и удастся получить самосогласованную картину для всех металлов, что далеко не так в случае систем тугоплавких металлов. Тем не менее, для всех двухкомпонентных систем удалось получить хорошее соответствие между экспериментальными и рассчитанными диаграммами, кроме систем Ir—Re и Re—Rh, что было интерпретировано Кауфманом, как возможное отклонение их от идеальности.

Система Ir—Os на тот момент экспериментально определена не была, но и в этом случае рассчитанная таким образом фазовая диаграмма сильно отличается от экспериментальной, в первую очередь тем, что рассчитанная диаграмма оказалась эвтектической (V тип по Розебому), а не перитектической.

Позднее авторами работы [225] было показано, что и при использовании модели регулярных растворов также не удастся адекватно провести моделирование, согласующийся с экспериментом. Окамото [194] также подверг критике все три указанные фазовые диаграммы как термодинамически некорректные, как в части солидуса, так и ликвидуса. На рисунке 56 приведена экспериментальная фазовая диаграмма, полученная Тылкиной [143], а также рассчитанная в приближении идеальных растворов [222]. Видно, что модель заметно отличается от экспериментальных данных.

В последнее время были получены твердые растворы Re—Rh в более широком интервале концентраций, так что многие из них попадали в область расслоения диаграммы, определенной Тылкиной и соавторами. Все твердые растворы при этом являются однофазными, а их длительный высокотемпературный отжиг в вакууме не приводит к изменению их атомного объема или фазового состава. Путем отжига смесей мелкодисперсных порошков металлов была установлена возможная граница двухфазной области при температуре для 1000 °С между ГЦК— $\text{Re}_{0,15}\text{Rh}_{0,85}$ и ГПУ— $\text{Re}_{0,25}\text{Rh}_{0,75}$ [153]. Так же были получены однофазные образцы путем термолиза соединений-предшественников и термобарической обработки смесей металлов. На рисунке 56 приведены известные на данный момент твердые растворы согласно таблице 16. Видно, что их фазовый состав сильно расходятся с известной экспериментальной фазовой диаграммой. Неточность в определении фазовой диаграммы может быть связана в первую очередь с трудностью получения равновесных образцов путем прямого сплавления металлов. При использовании в качестве исходных компонентов порошков металлов, полученных путем измельчения компактных металлов, часто не удается получить равновесные лигатуры даже в течение нескольких месяцев, а то и лет.

В последнее время, для получения равновесных систем используется метод «равновесия снизу», предложенный д.х.н. Шубиным в ИНХ СО РАН [233–235]. Для достижения равновесного состояния используются порошки металлов, полученные путем низкотемпературного термолиза соединений. Такие порошки

обладают повышенной реакционной способностью за счет большой активной поверхности и дефектности.

Важным моментом при исследовании высокотемпературного поведения платиновых металлов и сплавов является их повышенная химическая реакционная способность в восстановительной атмосфере [136]. Так, в восстановительной атмосфере платиновые металлы могут реагировать с кварцем. При этом образуются низкоплавкие эвтектики, наличие которых может заметно исказить результаты определения их фазовых диаграмм. В большинстве работ, относящихся к ранней истории изучения фазовых диаграмм металлов платиновой группы, использовался метод дуговой плавки в вакууме с нерасходуемым вольфрамовым электродом. При использовании такого метода возможно загрязнение образцов вольфрамом, хоть и в небольших количествах, и возможное образование интерметаллических соединений вольфрама с другими тугоплавкими металлами, может исказить результаты.

Расчет **фазовой диаграммы Re—Rh** в приближении идеальных растворов с использованием современной термодинамической базы данных для чистых элементов дает диаграмму, которая в целом хорошо соответствует известным однофазным твердым растворам. Тем не менее такая диаграмма расходится с данными Кауфмана, который несомненно пользовался достаточно грубым приближением для оценки термодинамических параметров для чистых металлов. Линия ликвидуса при этом выгнута в сторону линии солидуса, что термодинамически невозможно. Этого удастся избежать, приняв в расчет регулярный параметр ${}^0L_{\text{Re,Rh}}^l = 3000$. Такая диаграмма хорошо соответствует современным экспериментальным данным и может служить хорошей моделью для дальнейшего уточнения.

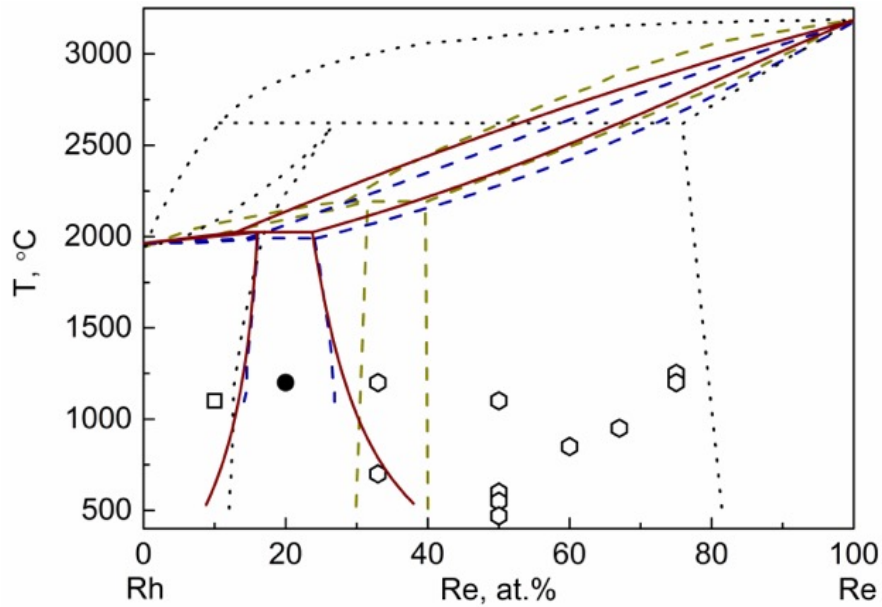


Рисунок 56 Фазовая диаграмма бинарной системы Re—Rh, экспериментально определенная в работе [139] (*черный пунктир*), рассчитанная в приближении идеальных растворов Кауфманом [222] (*коричневый пунктир*), рассчитанная в приближении идеальных растворов с учетом современной базы данных для элементов [78] (*синий пунктир*), и рассчитанная в приближении реальных растворов (${}^0L_{\text{Re,Rh}}^I = 3000$, *красная сплошная линия*). Составы и температуры получения твердых растворов даны согласно таблице 6.3.1.1, черный кружок – двухфазный образец

Аналогичная ситуация наблюдается и при анализе двухкомпонентной системы **Ir—Re**, фазовая диаграмма которой была проанализирована Окамото [236] на основе экспериментальных данных [186, 139, 237]. При температуре 1000 °С взаимная растворимость Re в Ir и Ir в Re была оценена 28 ат.% и 39 ат.%, соответственно, температура перитектического равновесия составляет 2800 °С.

Расчеты Кауфмана и Лесника не дали совпадения моделей и эксперимента, что также было отмечено Окамото, который критиковал эту фазовую диаграмму. В [238] проведено исследование серии кубических твердых растворов в системе Ir—Re и показано, что твердый раствор состава $\text{Ir}_{0,2}\text{Re}_{0,8}$ является двухфазным, а перитектическая температура лежит значительно ниже. Это является еще одним доказательством того, что фазовая диаграмма была определена некорректно.

Металлические системы с технецием в качестве одного из компонентов могут рассматриваться в качестве моделей рениевых систем [239, 240]. Действительно, физико-химические свойства технеция и рения настолько близки, что часто их фазовые диаграммы и свойства твердых растворов близки. Для некоторых двухкомпонентных систем с участием технеция и платиновыми металлами были оценены области стабильности ГПУ твердых растворов. Было показано заметное несовпадение данных, полученных для рения и технеция, что может также служить индикатором частичной недостоверности определенных границ устойчивости твердых растворов на основе рения (рисунок 57). Действительно, если в случае систем Pd—Tc и Pd—Re совпадение областей расслоения в твердой фазе практически количественное, то в парах Pt—Tc/Pt—Re, Ir—Tc/Ir—Re, Rh—Tc/Rh—Re данные, полученные для технеция заметно отличаются от рения, однако хорошо совпадают с оцененными нами путем термодинамического моделирования областями устойчивости ГПУ и ГЦК твердых растворов.

Филатовым из ИНХ СО РАН путем отжига высокодисперсных металлических порошков была определена максимальная растворимость рения в иридии как 13 ат.% при 1200 °С и растворимость иридия в рении 75 ат.% [153]. На данный момент, серия твердых растворов в системе Ir—Re была получена не только путем термолиза соединений-предшественников и отжигом смесей мелкодисперсных порошков металлов, но и путем термобарического синтеза, что позволило установить границы двухфазной области, которые хорошо описываются моделью регулярных растворов.

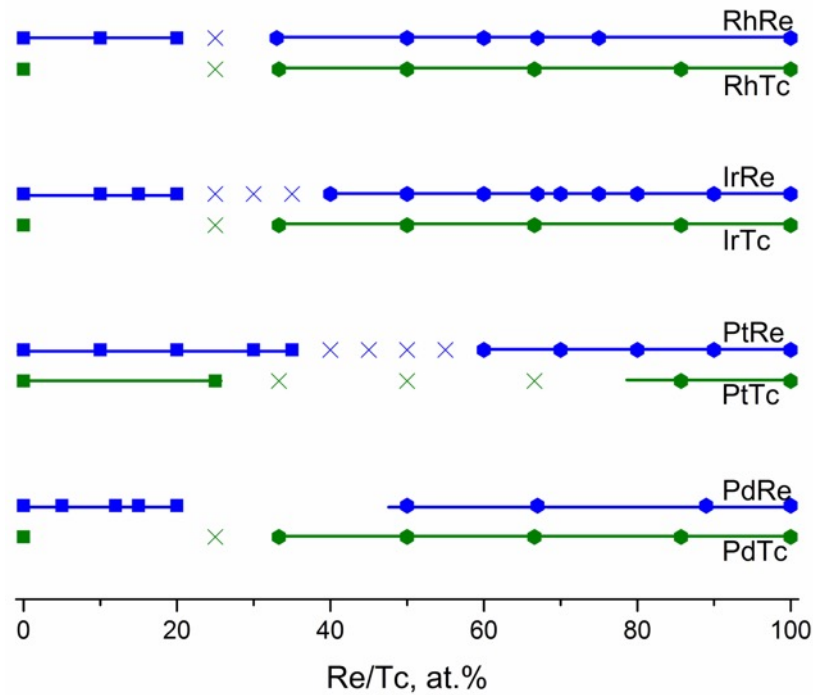


Рисунок 57 Сравнение областей устойчивости ГЦК и ГПУ твердых растворов в системах с участием рения и технеция

Термобарический отжиг, проведенный позднее показал предельную растворимость рения в иридии 25 ат.% при 2000 °С и иридия в рении 68 ат.%, что хорошо соотносится с данными Филатова, если учесть, что как правило границы области расслоения расширяются при уменьшении температуры. Термобарический синтез в данном случае оказался не только удобным способом синтеза образцов металлических фаз, характеризующихся высокими значениями температур плавления, но и хорошим инструментом для установления границ расслоения на фазовых диаграммах при нормальном и повышенном давлении.

На рисунке 58 показана экспериментальная диаграмма, основанная на данных работы [139], а также расчет, проведенный Кауфманом в приближении идеальных твердых растворов. Видно, что известная фазовая диаграмма не соответствует современным экспериментальным данным и должна быть подвергнута существенной коррекции. Расчет, проведенный в приближении идеальных твердых растворов с использованием современной термодинамической базы данных для чистых металлов, дает лучшее соответствие с известными однофазными твердыми растворами.

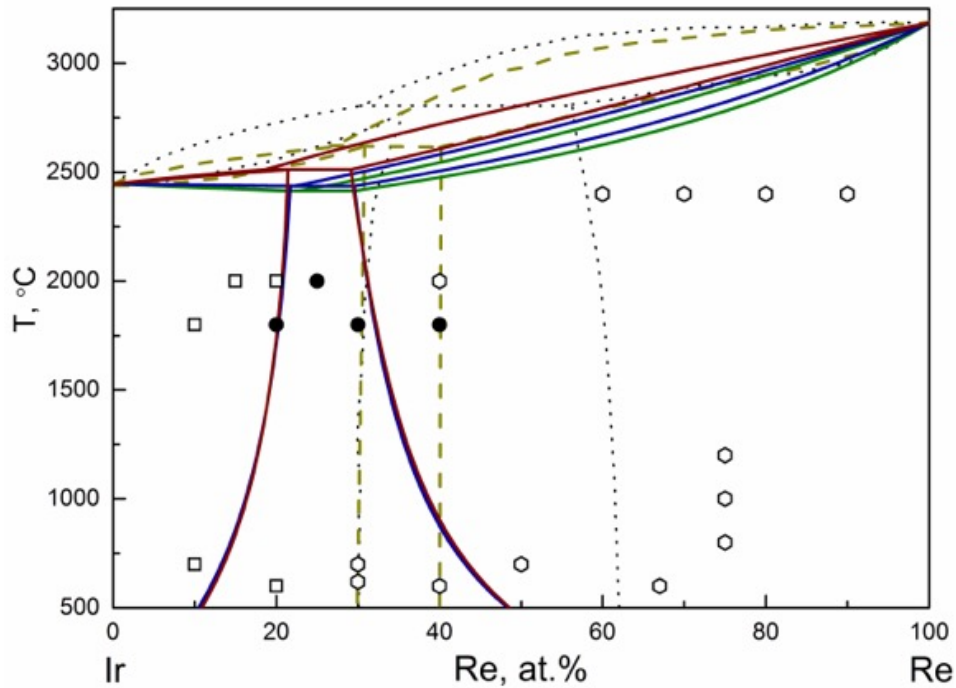


Рисунок 58 Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы Ir—Re, экспериментально определенная в работе [139] (черный пунктир), рассчитанная в приближении идеальных растворов Кауфманом [222] (коричневый пунктир), идеальных растворов [156] (зеленая сплошная линия), в приближении реальных растворов (без учета неидеальности в жидкой фазе, зеленая сплошная линия, и с учетом ${}^0L_{Ir,Re}^I = 8000$, красная сплошная линия). Составы и температуры получения твердых растворов даны согласно таблице 17, черными кружками отмечены двухфазные образцы

Стоит отметить, что диаграмма, рассчитанная в приближении идеальных твердых растворов, является эвтектической со значением температуры инвариантного равновесия $2436\text{ }^\circ\text{C}$, что практически совпадает с температурой плавления чистого иридия ($2446\text{ }^\circ\text{C}$).

Термодинамические характеристики для твердых растворов в системе Re—Rh до сих пор получены не были. Однако для ряда твердых растворов в системе Ir—Re были определены значения энтропий и энтальпий смешения в широком интервале концентраций [241]. Прямые данные были получены путем измерения электродвижущей силы в присутствии твердого электролита (оксидов и фторидов рения). Эксперимент частично опирался на известную фазовую диаграмму,

это уменьшает достоверность данных, однако, как минимум в интервалах 0–20 ат.% Re (ГЦК регион) и 60–100 ат.% Re (ГПУ регион) значения позволяют сделать расчет параметров смешения как для ГЦК, так и для ГПУ твердых растворов (значения параметров смешения слабо отличаются от идеальных):

$${}^0L_{\text{Ir,Re}}^{\text{hcp}} = -652.2 + 0.83T$$

$${}^0L_{\text{Ir,Re}}^{\text{fcc}} = -1070.3 + 1.03T$$

Модель, полученная на основании этих параметров смешения также показана на рисунке 58. Полученная модельная диаграмма является эвтектической с более низкой, чем для случая идеальных растворов температурой инвариантного равновесия, равной 2414 °С. Тем не менее, все известные двухкомпонентные фазовые диаграммы в ГЦК—ГПУ системах с тугоплавкими металлами являются перитектическими, поэтому можно с уверенностью предположить, что и фазовая диаграмма Ir—Re тоже относится к перитектическому, а не эвтектическому типу. Оптимизация параметра ${}^0L_{\text{Ir,Re}}^{\text{liq}}$ дает возможность скорректировать не только ход линии ликвидуса, которая в этом случае вогнута в сторону солидуса, но и получить реалистичный вид диаграммы, а именно диаграмму перитектического типа. Значение ${}^0L_{\text{Ir,Re}}^{\text{liq}} = 4000$ дает температуру инвариантного равновесия 2465 °С. Значение в 2512 °С может быть получено при ${}^0L_{\text{Ir,Re}}^{\text{liq}} = 8000$.

Таким образом, проведенный расчет дает реалистичную модель для построения фазовых диаграмм бинарных систем Ir—Re и Re—Rh. Обе системы можно рассматривать близкими к идеальным. Тем не менее, необходимо в первую очередь достоверно измерить температуры перитектических равновесий, для окончательного выявления хода моновариантных кривых на этих диаграммах, а также для конструирования надежных термодинамических баз данных для этих систем.

В работе [238] определены значения температур плавления серии твердых растворов в трехкомпонентных системах Ir—Re—Rh, Ir—Os—Rh и Ir—Os—Pt в области высоких концентраций иридия, однако полные диаграммы плавкости для этих систем, как и для многих других трехкомпонентных систем с участием платиновых металлов до сих пор не построены [202], хотя эти диаграммы и являются примерами наиболее полно изученных тройных диаграмм с участием платиновых металлов. Изотермы фазовой диаграммы тройной системы Ir—Re—Rh судя по всему не изучались экспериментально, однако значения параметров смешения для двойных подсистем позволяют построить модель для этой диаграммы в приближении идеальных и регулярных твердых растворов. Диаграмма при температурах ниже температуры плавления родия имеет две однофазные области (ГЦК и ГПУ твердые растворы) и относительно узкую двухфазную область расслоения между ними. Выше температуры плавления родия диаграмма распадается на три однофазные области (ГЦК и ГПУ твердые растворы, а также жидкость), между которыми лежат двухфазные области, а также треугольник, содержащий три фазы в равновесии.

8.3. Ir—Os—Ru

Трехкомпонентная система Ir—Os—Ru представляет практический и фундаментальный интерес. Так, она является основой для классификации минералов типа осмистого иридия, как это указывалось выше. Несмотря на очевидную практическую важность, эта тройная диаграмма не построена экспериментально и данные об этой системе на сегодняшний день можно получить только путем моделирования. Как и в случае системы Os—Re—Ru расчет можно провести с использованием модели идеальных растворов, что будет являться хорошим приближением в силу того, что бинарные системы, образующие ее, близки по своим свойствам к идеальным, или используя термодинамические параметры смешения, уточненные для Ir—Ru и Ir—Os.

Система Os—Ru с высокой вероятностью является идеальной, а перитектические фазовые диаграммы Ir—Ru и Ir—Os в солидусной части определены экспериментально вполне достоверно, поэтому они могут быть напрямую использованы для оценки параметров смешения путем решения обратной задачи.

Параметры смешения оказываются равны:

$$\begin{aligned} \circ L_{Ir,Os}^{liq} &= 16644 + 3,5 \cdot T + 0,4 \cdot T \cdot \ln T; \\ \circ L_{Ir,Os}^{\Gamma\PY} &= -23064 - 19,9 \cdot T + 4,9 \cdot T \cdot \ln T; \\ \circ L_{Ir,Os}^{\Gamma\text{ЦК}} &= -37608 - 19,2 \cdot T + 5,1 \cdot T \cdot \ln T; \\ \circ L_{Ir,Ru}^{liq} &= 32348 - 10,4 \cdot T; \\ \circ L_{Ir,Ru}^{\Gamma\PY} &= 9895 - 3,9 \cdot T; \\ \circ L_{Ir,Ru}^{\Gamma\text{ЦК}} &= -3621 - 1,5 \cdot T. \end{aligned}$$

Обе двухкомпонентные системы, Ir—Ru и Ir—Os, оказываются далеки от идеальных и несомненно требуют дополнительного уточнения в области расплавленных металлов. Система Ir—Os оказалась единственной из рассмотренных в данной работе, требующей учета зависимости энергии Гиббса от температуры с помощью функции, зависящей от $T \cdot \ln T$. Только используя функцию такого типа удастся достичь соответствия перитектической температуры и границ расслоения с экспериментальными данными. Параметры смешения сильно зависят от температуры, что требует более детального уточнения с использованием прямых термодинамических данных.

Таким образом, тройная диаграмма Ir—Ru—Os может быть грубо рассчитана в приближении регулярных растворов, однако даже такое приближение может служить стартовой моделью при дальнейших экспериментальных исследованиях (рисунок 59). В случае моделирования в приближении идеальных растворов расслоение в области солидуса находится близко к иридию, что судя по всему не соответствует действительности в свете данных, полученных при изучении продуктов термического разложения солей $[\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_y\text{Os}_{1-y}\text{Cl}_6]$. Тем не менее, трехкомпонентные твердые растворы Ir—Ru—Os удовлетворительно соответствуют расчету, проведенному для рамках модели регулярных растворов.

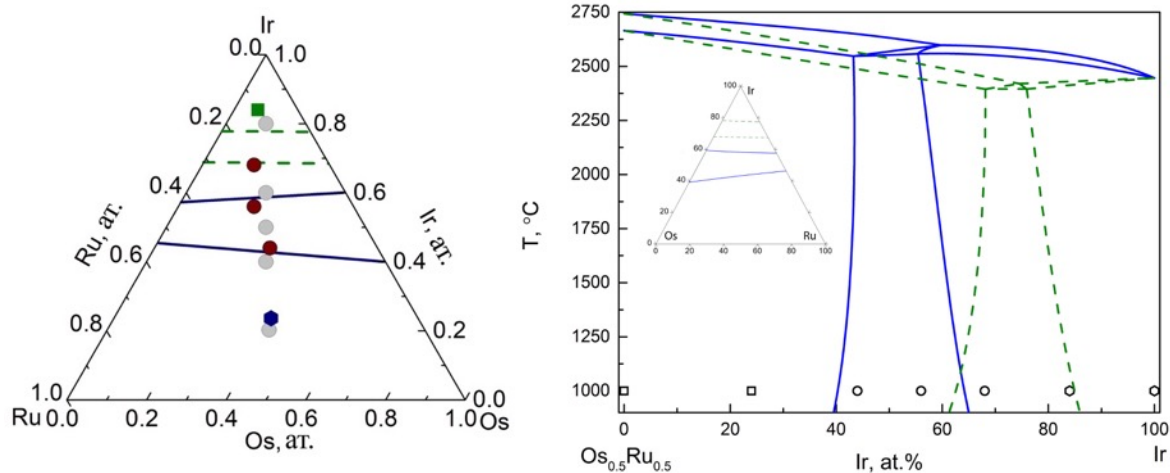


Рисунок 59 Слева: номинальные (серые кружки) и определенные методом ЭДА составы продуктов термоллиза солей $[\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_y\text{Os}_{1-y}\text{Cl}_6]$ (Здесь и далее гексагон – ГПУ твердый раствор, квадрат – ГЦК, кружки – двухфазные образцы). Пунктирные линии соответствуют области расслоения на тройной фазовой диаграмме Ir—Os—Ru, полученной при моделировании в приближении идеальных растворов при температуре 2000 °С, сплошные линии соответствуют модели регулярных растворов. Справа: сечения $\text{Ir}_x\text{Os}_{0,50}\text{Ru}_{0,50}$ тройной фазовой диаграммы Ir—Os—Ru, рассчитанные в приближении идеальных (пунктир) и регулярных растворов на основании моделирования бинарных диаграмм Ir—Os и Ir—Ru (сплашная линия). Квадратами показаны ГЦК твердые растворы, гексагонами – ГПУ, кружки – двухфазные образцы, полученные при термическом разложении $[\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Ir}_y\text{Os}_{1-y}\text{Cl}_6]$. (Вставка: изотермические сечения при 2000 °С)

Таким образом, путем анализа достоверных данных, полученных для серии двухкомпонентных систем с участием платиновых металлов и рения, удастся сконструировать термодинамическую базу данных, которая в последствии может служить для анализа не только фазовых равновесий в таких системах, но и позволит провести моделирование равновесных многокомпонентных фазовых диаграмм. В силу того, что энергия Гиббса смешения для трех- и многокомпонентных систем в первом приближении зависит от энергий смешения двухкомпонентных систем, удастся экстраполировать данные, полученные для граничных двухкомпонентных систем, на многокомпонентные. В дальнейшем такие диаграммы можно использовать в качестве стартовых моделей для уточнения реального хода кривых, а также для моделирования более сложных равновесий, на данный момент недоступных экспериментально.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанный в работе способ синтеза металлических систем исходя из соединений-предшественников различной стехиометрии может быть применен как в лабораторных условиях для получения небольших количеств многокомпонентных металлических твердых растворов, так и в промышленных масштабах. Метод термического разложения соединений-предшественников был опробован на многих бинарных и многокомпонентных системах с твердыми растворами. К сожалению, системы, включающие упорядоченные твердые растворы и интерметаллиды, были изучены значительно меньше, хотя в последнее время им уделяется все больше и больше внимания [185, 186]. В основном были изучены упорядоченные твердые растворы с участием платины и кобальта или железа. Тем не менее, интерметаллиды на основе платиновых металлов представляют интерес и с фундаментальной точки зрения, и с практической. Так, известно несколько десятков интерметаллических соединений платиновых металлов со скандием [242], которые могут представлять практический интерес в качестве микровключений в известные сплавы алюминия или магния для улучшения их механических и коррозионных свойств. Есть надежда, что разработка соединений-предшественников для таких металлических систем – дело недалекого будущего.

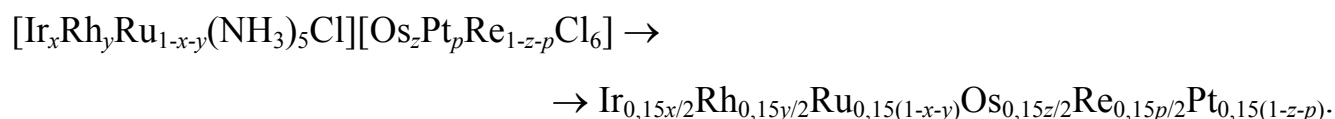
В последнее время активно развиваются тематики, связанные с получением нанесенных гетерогенных катализаторов, исходя из двойных комплексных солей. Пилотные исследования показали, что двойные комплексные соли, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2][\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$, нанесенные на пористые носители, после термического разложения дают активные и селективные катализаторы окисления CO в присутствии большого количества водорода [15, 16, 243]. Такой способ показал свою эффективность и доказательством тому могут служить экспериментальные [18, 244, 248] и обзорные [17, 249] работы, посвященные

получению нанесенных гетерогенных катализаторов при термолизе двойных комплексных солей.

Согласно анализу литературы, посвященной возможностям синтеза нанесенных нанометаллических частиц из металлоорганических соединений [250, 251], можно заключить, что, получение гетерогенных металлических катализаторов, исходя из металлоорганических соединений, является затратным способом и не всегда приводит к желаемым результатам, особенно при промышленном масштабировании, это в первую очередь касается нестойких соединений, требующих специальных мер защиты от воздействия воды и кислорода воздуха.

Операции с двойными комплексными солями можно проводить на промышленной основе в водных растворах без дополнительной защиты от кислорода, что значительно упрощает их промышленный синтез в отличие от кластерных или металлоорганических предшественников. Некоторые двойные комплексные соли (например, соль Магнуса) давно освоены аффинажной промышленностью и являются важными промежуточными продуктами при очистке металлов платиновой группы.

Закономерным развитием синтетических подходов, разработанных автором в течение последних 15-ти лет, является получение многокомпонентных твердых растворов тугоплавких металлов. Используя весь набор доступных хлоропентаминных катионов и гексагалогенидных анионов, были получены 5- и 6-компонентные системы по схеме:



Такие многокомпонентные металлические порошки по составу близки к высоко-энтропийным сплавам [252]. Как и в предыдущих случаях, состав исходного водного раствора определяет состав металлической фазы,

что позволяет при термоллизе контролируемо получать металлические системы во всем интервале соотношений. Таким образом, например, удалось получить первый однофазный ГПУ– $\text{Ru}_{0,20}\text{Rh}_{0,18}\text{Ir}_{0,24}\text{Re}_{0,16}\text{Os}_{0,21}$ с $a = 2,728(1)$, $c = 4,338(2)$ Å, $V/Z = 13,979(2)$ Å³·атом⁻¹. Многие высокоэнтропийные сплавы при детальном рассмотрении оказываются многофазными. Большинство из них при нагревании выше 600–800 °С претерпевают либо фазовое превращение, либо распад на несколько фаз. Тем не менее, ГПУ– $\text{Ru}_{0,20}\text{Rh}_{0,18}\text{Ir}_{0,24}\text{Re}_{0,16}\text{Os}_{0,21}$ является однофазным и устойчив до температуры как минимум 1200 °С и давления как минимум 45 ГПа.

В таблице 27 приведены составы многокомпонентных твердых растворов, полученных из соединений-предшественников. Важно, что не все композиции являются однофазными (рисунок 60).

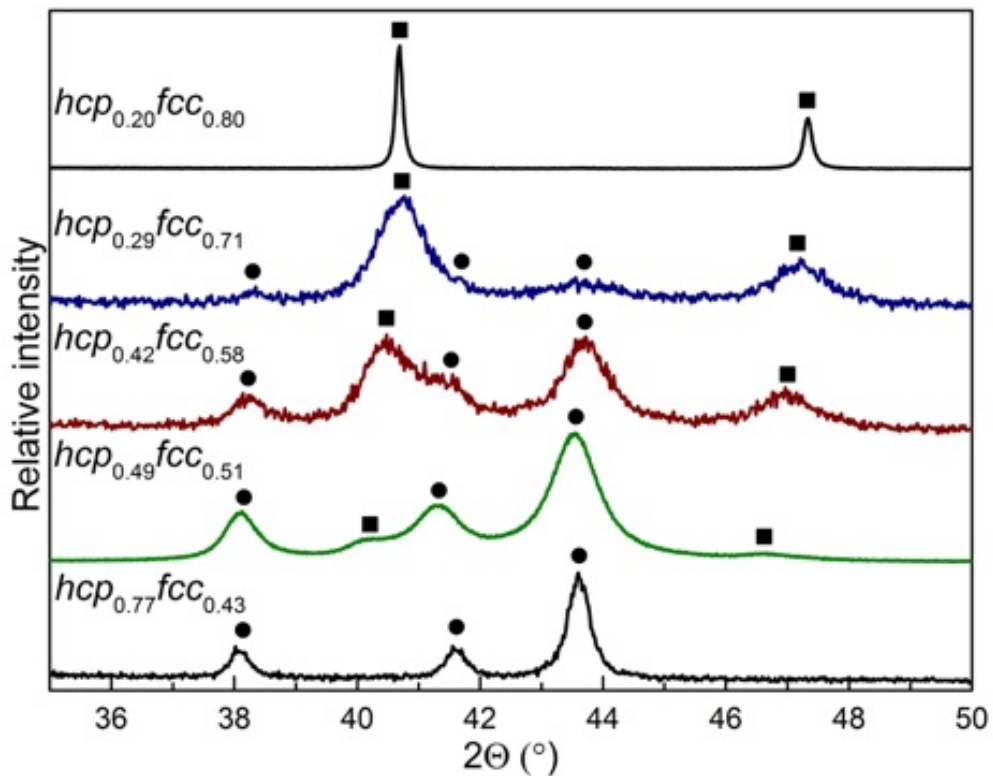


Рисунок 60 Порошковые дифрактограммы, многокомпонентных твердых растворов, полученных при термоллизе соединений-предшественников в атмосфере водорода (5 об.% H_2 в азоте, 1000 °С). Показаны, дифракционные пики, характерные для ГПУ и ГЦК фаз

Таблица 27 Состав многокомпонентных твердых растворов, полученных из соединений-предшественников

Номинальный состав соединения-предшественника / Номинальный состав металлической фазы	Состав согласно ЭДА / Состав согласно STEM	Соотношение ГПУ/ГЦК	Фазовый состав
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,20}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,40}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,24}[\text{IrCl}_6]_{0,20}[\text{ReCl}_6]_{0,40}[\text{OsCl}_6]_{0,40}$ $\text{Ir}_{0,20}\text{Os}_{0,20}\text{Re}_{0,20}\text{Rh}_{0,20}\text{Ru}_{0,20}$	$\text{Ir}_{0,24(1)}\text{Os}_{0,21(1)}\text{Re}_{0,16(1)}\text{Rh}_{0,18(1)}\text{Ru}_{0,20(1)}$ $\text{Ir}_{0,19(1)}\text{Os}_{0,22(1)}\text{Re}_{0,21(1)}\text{Rh}_{0,20(1)}\text{Ru}_{0,19(1)}$	ГПУ _{0,61} ГЦК _{0,39}	ГПУ
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,33}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,33}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,33}[\text{OsCl}_6]_{0,33}[\text{PtCl}_6]_{0,33}[\text{ReCl}_6]_{0,33}$ $\text{Ir}_{0,16}\text{Os}_{0,16}\text{Pt}_{0,16}\text{Re}_{0,16}\text{Rh}_{0,16}\text{Ru}_{0,16}$	$\text{Ir}_{0,18(1)}\text{Os}_{0,25(1)}\text{Pt}_{0,14(1)}\text{Re}_{0,15(1)}\text{Rh}_{0,14(1)}\text{Ru}_{0,14(1)}$ $\text{Ir}_{0,18(1)}\text{Os}_{0,18(1)}\text{Pt}_{0,16(5)}\text{Re}_{0,17(1)}\text{Rh}_{0,16(1)}\text{Ru}_{0,15(1)}$	ГПУ _{0,50} ГЦК _{0,50}	ГПУ+ГЦК
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,20}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,40}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,40}[\text{IrCl}_6]_{0,20}[\text{OsCl}_6]_{0,40}[\text{PtCl}_6]_{0,40}$ $\text{Ir}_{0,20}\text{Os}_{0,20}\text{Pt}_{0,20}\text{Rh}_{0,20}\text{Ru}_{0,20}$	$\text{Ir}_{0,19(1)}\text{Os}_{0,16(1)}\text{Pt}_{0,22(1)}\text{Rh}_{0,17(1)}\text{Ru}_{0,26(1)}$ Не определяли	ГПУ _{0,42} ГЦК _{0,58}	ГПУ+ГЦК
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,23}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,46}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,30}[\text{IrCl}_6]_{0,23}[\text{OsCl}_6]_{0,30}[\text{PtCl}_6]_{0,46}$ $\text{Ir}_{0,23}\text{Pt}_{0,23}\text{Os}_{0,15}\text{Rh}_{0,23}\text{Ru}_{0,15}$	$\text{Ir}_{0,23(3)}\text{Os}_{0,10(1)}\text{Pt}_{0,25(1)}\text{Rh}_{0,22(1)}\text{Ru}_{0,19(3)}$ Не определяли	ГПУ _{0,29} ГЦК _{0,71}	ГПУ+ГЦК
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,27}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,54}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0,20}[\text{IrCl}_6]_{0,27}[\text{OsCl}_6]_{0,20}[\text{PtCl}_6]_{0,54}$ $\text{Ir}_{0,27}\text{Os}_{0,10}\text{Pt}_{0,27}\text{Rh}_{0,27}\text{Ru}_{0,10}$	$\text{Ir}_{0,26(1)}\text{Os}_{0,05(1)}\text{Pt}_{0,31(1)}\text{Rh}_{0,23(1)}\text{Ru}_{0,15(1)}$ Не определяли	ГПУ _{0,20} ГЦК _{0,80}	ГЦК

Шестикомпонентная система Ir–Os–Pt–Re–Rh–Ru не описана в литературе. 6 металлов образуют 15 бинарных фазовых диаграмм: 3 ГЦК–ГЦК и 3 ГПУ–ГПУ с неограниченной растворимостью в твердом виде при высоких температурах, а также 9 ГЦК–ГПУ перитектических фазовых диаграмм с областью расслоения в твердой фазе между ГЦК и ГПУ твердыми растворами. Ir–Os–Pt–Re–Rh–Ru система может быть сконструирована исходя из двух трехкомпонентных подсистем: Os–Re–Ru и Ir–Pt–Rh – каждая из которых имеет неограниченную смешиваемость в твердой фазе. Любой из твердых растворов в этих подсистемах будет иметь ГПУ или ГЦК структуру и может быть рассмотрен, как *псевдо*-ГПУ или *псевдо*-ГЦК металл, соответственно, а твердые растворы между каждым из сплавов из этих подсистем должны иметь область расслоения, аналогичную области расслоения в перитектических двухкомпонентных фазовых диаграммах.

Таким образом, многокомпонентные металлические продукты термолиза (таблица 27) могут быть классифицированы согласно соотношению ГЦК (Ir+Rh+Pt) и ГПУ (Os+Re+Ru) металлов, например, ГПУ–Ir_{0,19}Os_{0,22}Re_{0,21}Rh_{0,20}Ru_{0,19} должен быть записан как ГПУ_{0,61}ГЦК_{0,39}. Согласно такой классификации, данные таблицы 27 могут быть интерпретированы следующим образом: максимальная растворимость ГЦК металлов в ГПУ составляет порядка 40 ат.%, а ГПУ в ГЦК – 20 ат.%. Такое наблюдение позволяет предсказать фазовый состав многокомпонентных металлических систем, получаемых в результате термического разложения соединений-предшественников.

Важно отметить, что такое приближение верно только, если считать многокомпонентные системы близкими к идеальным, что реализуется только при высоких температурах. При температурах ниже 1000 °С 4-х и 5-ти компонентные системы ГЦК металлов (Ir–Pd–Pt–Rh) могут быть многофазными [253] именно в силу наличия расслоения в области твердых растворов в двухкомпонентных ГЦК–ГЦК системах Ir–Pt, Ir–Pd, Ir–Rh и Pd–Rh [202]. Одновременно, некоторые пары ГЦК металлов имеют упорядоченные твердые растворы (такие как Au–Pd,

Cu—Pt и Cu—Pd), что может приводить к образованию интерметаллидов и в многокомпонентных системах. Многокомпонентные металлические системы с ГПУ металлами, например, Co—Sc—Ti—Y—Zr, также могут образовывать широкий ассортимент интерметаллидов, например, CoSc, Au₃Cu- или B₂ [254, 255]. Другими словами, ГПУ—Ir_{0,19}Os_{0,22}Re_{0,21}Rh_{0,20}Ru_{0,19} и ГЦК—Ir_{0,26}Os_{0,05}Pt_{0,31}Rh_{0,23}Ru_{0,15} твердые растворы являются уникальными примерами однофазных твердых растворов в многокомпонентных металлических системах, причем их однофазность находится в широких пределах и может быть рационально предсказана. Твердые растворы по своему составу приближаются к высокоэнтропийным сплавам, т.е. сплавам 5-ти и более элементов с примерно равным соотношением металлов в своем составе. Равновесия в высокоэнтропийных сплавах определяются не энтальпией образования интерметаллических соединений, а энтропией смешения. В последнее время высокоэнтропийные сплавы привлекают к себе повышенное внимание благодаря их исключительным механическим свойствам [252, 256]. Тем не менее, металлы платиновой группы до сих пор не рассматривались, как основные элементы высокоэнтропийных сплавов и твердые растворы, описанные выше по существу являются первой успешной попыткой вовлечения платиновых металлов в контекст металлургии высокоэнтропийных сплавов.

Одновременно с нами, были получены несколько высокоэнтропийных сплавов с участием платиновых металлов путем электродуговой плавки в атмосфере аргона. Получение сплавов в компактном виде путем плавления существенно ограничивает их применение областью конструкционных материалов. В работе [257] описаны двухфазные сплавы AuPdAgPtCu и AuPdAgPtCuNi, содержащие две ГЦК фазы, а также однофазный ГЦК—PdPtRhIrCuNi. Приведенные в работе карты распределения элементов, построенные для однофазного ГЦК—PdPtRhIrCuNi на основании данных сканирующей электронной микроскопии, тем не менее говорят о неравномерном распределении элементов в образцах сплавов: Rh и Ir агрегируются в матрице сплава, а Pd, Cu и Ni – на границах между зернами. Такое поведение говорит

о том, что сплав все-таки является многофазным, а фазы, входящие в его состав, имеют близкие параметры ячейки, которые не разрешаются в условиях дифракционного эксперимента на лабораторном дифрактометре. В целом, образцы сплавленного и отожженного материала показывают микроструктуру дендритного типа и следует фазовой диаграмме типа ГЦК—ГЦК с расслоением с образованием двух ГЦК фаз.

Оба однофазных многокомпонентных твердых раствора, полученных путем термического разложения соединений-предшественников, $\text{ГПУ-Ir}_{0,19}\text{Os}_{0,22}\text{Re}_{0,21}\text{Rh}_{0,20}\text{Ru}_{0,19}$ и $\text{ГЦК-Ir}_{0,26}\text{Os}_{0,05}\text{Pt}_{0,31}\text{Rh}_{0,23}\text{Ru}_{0,15}$, обладают устойчивостью при высоких температурах и давлениях, что делает их исключительными в ряду высокоэнтропийных сплавов, так как большинство высокоэнтропийных сплавов претерпевают фазовые превращения как при нагревании, так и в условиях высоких давлений. Лишь немногие высокоэнтропийные сплавы показывают фазовую устойчивость в экстремальных условиях. На рисунке 61 показаны кривые изобарического расширения при нормальном давлении и изотермической сжимаемости при комнатной температуре для ГПУ твердого раствора, а в таблице 28 даны численные характеристики для уравнений состояния. Оба твердых раствора показывают меньшее термическое расширение по сравнению с чистыми металлами.

Практически одновременно с нашими работами было проведено исследование ряда высокоэнтропийных сплавов при высоких давлениях: ГЦК-CrMnFeCoNi [258–260]. Было показано, что ГЦК-CrMnFeCoNi высокоэнтропийный сплав претерпевает частично обратимое $\text{ГЦК} \rightarrow \text{ГПУ}$ превращение в интервале давлений 20–25 ГПа при комнатной температуре. Это наблюдение говорит о структурной нестабильности высокоэнтропийных сплавов и возможности модифицировать их свойства путем термобарической обработки. Позднее были изучены среднеэнтропийные сплавы (содержащие четыре элемента), а именно ОЦК-HfNbZrTi и ГПУ-ReRuCoFe [258]. Была показана их структурная устойчивость и отсутствие фазовых превращений до давления 80 ГПа и температуры 1300 К. В сплаве $\text{ГПУ-Re}_{0,25}\text{Ru}_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}$ значение

c/a увеличивается как с температурой, так и с давлением аналогично ГПУ– $\text{Ir}_{0,19}\text{Os}_{0,22}\text{Re}_{0,21}\text{Rh}_{0,20}\text{Ru}_{0,19}$. Увеличение значения c/a с температурой характерно для ГПУ металлов, тем не менее рений показывает обратных хот этой температурной зависимости, а его c/a не меняется с давлением.

Многокомпонентные твердые растворы, полученные путем термолитиза соединений-предшественников, показывают не только исключительную стабильность, но и высокую гомогенность как на макроскопическом, так и на микроскопическом уровнях. Это особенно важно, так как большинство высокоэнтропийных сплавов не являются гомогенными, и в них либо присутствует труднодетектируемая дополнительная частичноупорядоченная фаза, либо может быть выявлена агрегация одного или нескольких металлов [261, 262].

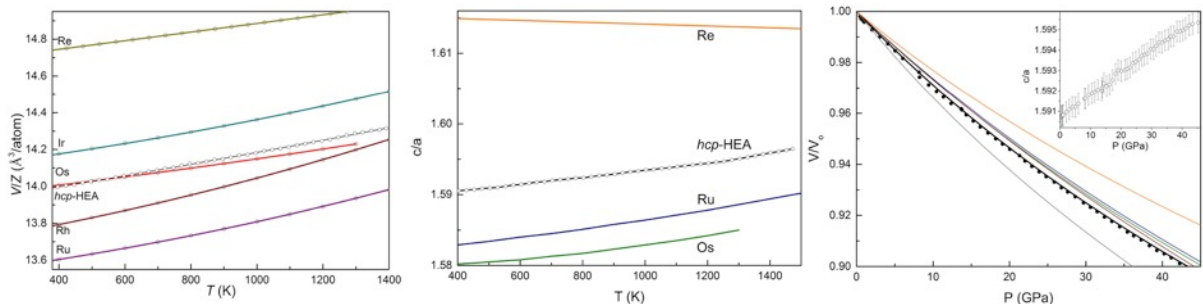


Рисунок 61 Кривые термического расширения (станция порошковой дифракции высокого разрешения I–11, DIAMOND Light Source, $\lambda = 0,494984 \text{ \AA}$) и сжимаемости (дифракционная станция высокого давления ID–15B, ESRF, $\lambda = 0,410962 \text{ \AA}$) для ГПУ– $\text{Ru}_{0,20}\text{Rh}_{0,18}\text{Ir}_{0,24}\text{Re}_{0,16}\text{Os}_{0,21}$ (*hcp*-HEA) и чистых металлов

Таблица 28 Коэффициенты термического расширения многокомпонентных твердых растворов и их модули объемной упругости в сравнении с чистыми металлами

Твердый раствор	$V_0/Z,$ $\text{Å}^3 \cdot \text{атом}^{-1}$	$\alpha_0 \cdot 10^5,$ K^{-1}	$\alpha_1 \cdot 10^9,$ K^{-2}	$B_0, \text{GPa}/B_0'$
ГПУ– $\text{Ru}_{0,20}\text{Rh}_{0,18}\text{Ir}_{0,24}\text{Re}_{0,16}\text{Os}_{0,21}$	13,979(2)	1,98(5)	1,5(2)	317(2)/4,9(1)
ГЦК– $\text{Ir}_{0,26}\text{Os}_{0,05}\text{Pt}_{0,31}\text{Rh}_{0,23}\text{Ru}_{0,15}$	14,105(2)	0,48(3)	10,7(6)	—
ГПУ– ReRuCoFe [258]	13,00	2,1	0	304,6(2,3)/3,8(1)
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)
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)

Данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, полученные для двухфазного $\text{Ir}_{0,18}\text{Os}_{0,18}\text{Pt}_{0,16}\text{Re}_{0,17}\text{Rh}_{0,16}\text{Ru}_{0,15}$, и ГПУ– $\text{Ir}_{0,19}\text{Os}_{0,22}\text{Re}_{0,21}\text{Rh}_{0,20}\text{Ru}_{0,19}$ показаны на рисунках 9.3 и 9.4. Видно отсутствие структурных дефектов в однофазном твердом растворе, что отличает его от бинарных твердых растворов, которые как правило имеют планарные дефекты. Двухфазный образец не показывает пространственного разделения ГЦК и ГПУ фазы, которые присутствуют в образце, как планарные дефекты. Тем не менее, элементы показывают детектируемую агрегацию: Ir, Re и Os концентрируются внутри граней, а Pt, Ru и Rh – на их границах. Такое распределение может быть связано как с особенностями процесса термического разложения, так и с особенностями многокомпонентной фазовой диаграммы Ir–Os–Pt–Re–Rh–Ru.

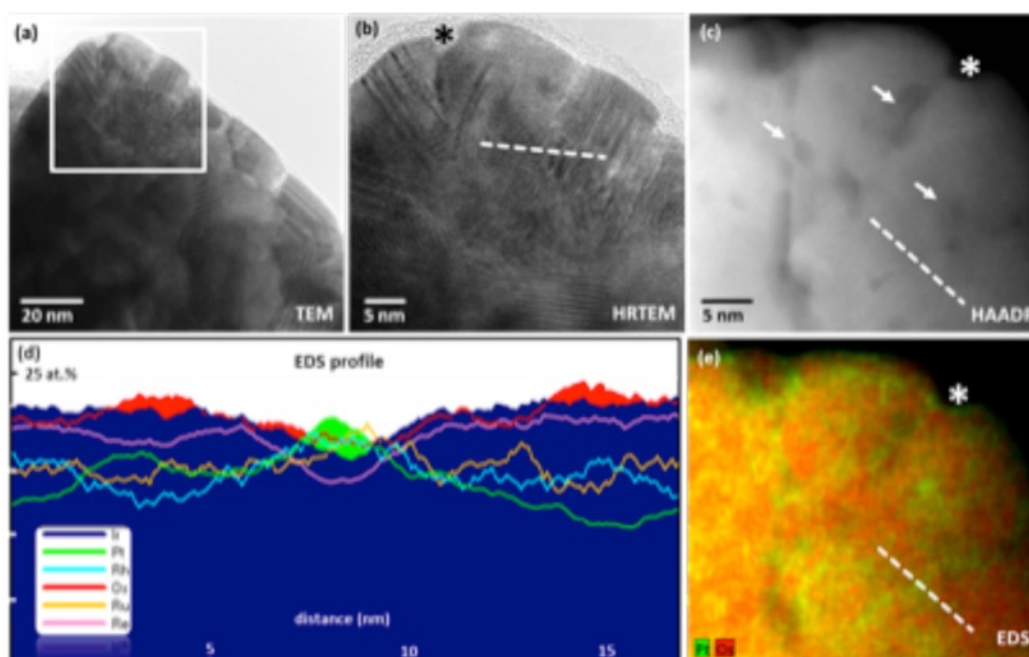


Рисунок 62 Данные электронной микроскопии высокого разрешения и ЭДС для двухфазного $\text{Ir}_{0,18}\text{Os}_{0,18}\text{Pt}_{0,16}\text{Re}_{0,17}\text{Rh}_{0,16}\text{Ru}_{0,15}$

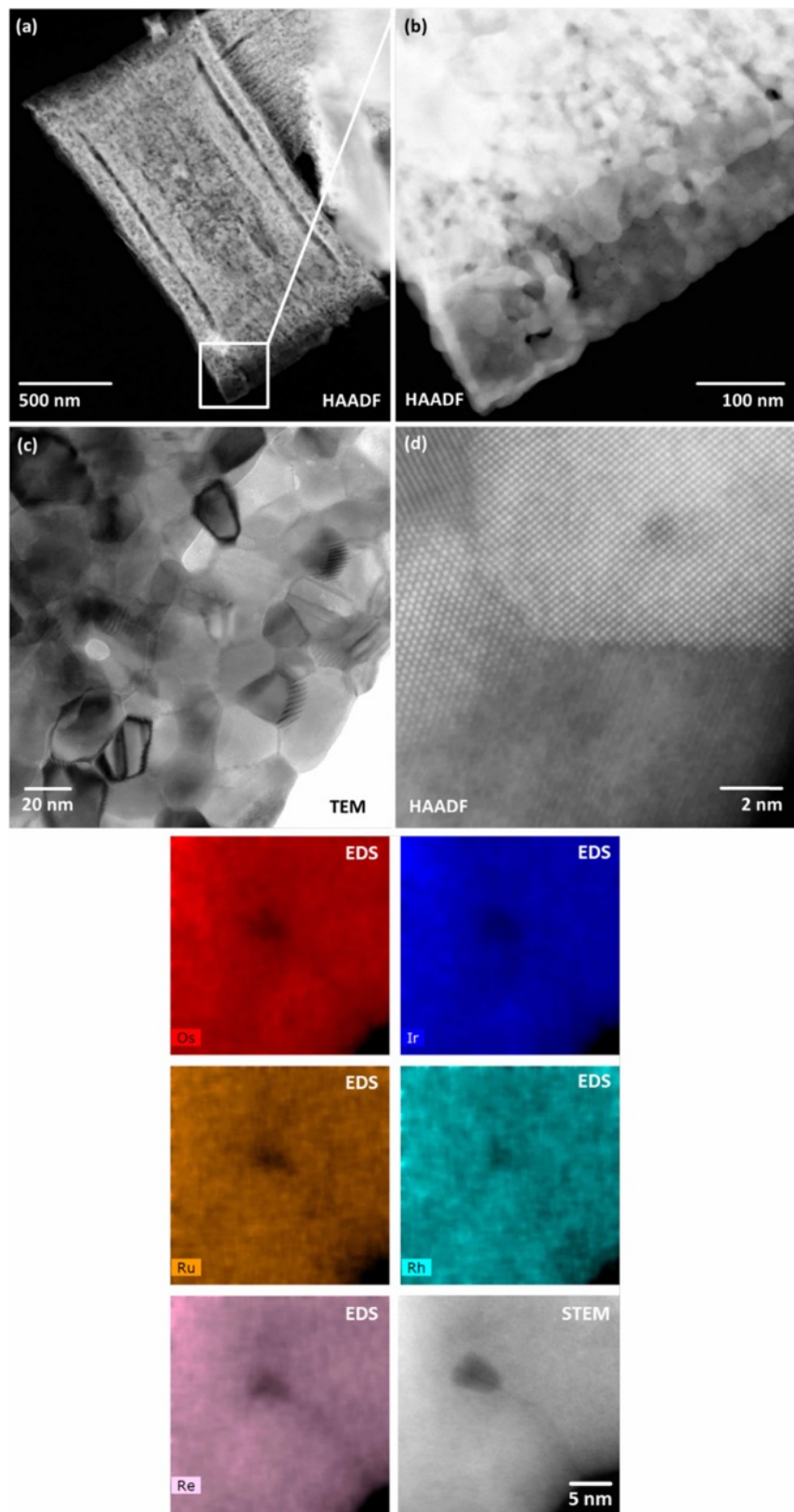


Рисунок 63 Данные электронной микроскопии высокого разрешения и ЭДА для $\text{ГПТ}-\text{Ir}_{0,19}\text{Os}_{0,22}\text{Re}_{0,21}\text{Rh}_{0,20}\text{Ru}_{0,19}$

В обоих многокомпонентных твердых растворах присутствуют наноразмерные поры, которые образуются в результате термического разложения соединения-предшественника. Присутствие как макроскопических, так и микроскопических пор делает изучаемые системы перспективными в плане их каталитической активности. Для расширения спектра возможных применений многокомпонентных металлических твердых растворов было проведено исследование их электрокаталитической активности в реакции окисления метанола в кислой среде. Значения окислительных потенциалов сравнивали с данными для чистых металлов, которые получали термическим разложением в атмосфере водорода $(\text{NH}_4)_2[\text{MCl}_6]$ ($M = \text{Ir}, \text{Re}, \text{Os}, \text{Pt}$) или $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ($M = \text{Rh}, \text{Ru}$) и наносили на электрод аналогичным образом (рисунок 64). Реакция электроокисления метанола в кислой среде была выбрана как реакция, моделирующая активность изучаемых металлических систем в качестве потенциальных элементов топливных элементов.

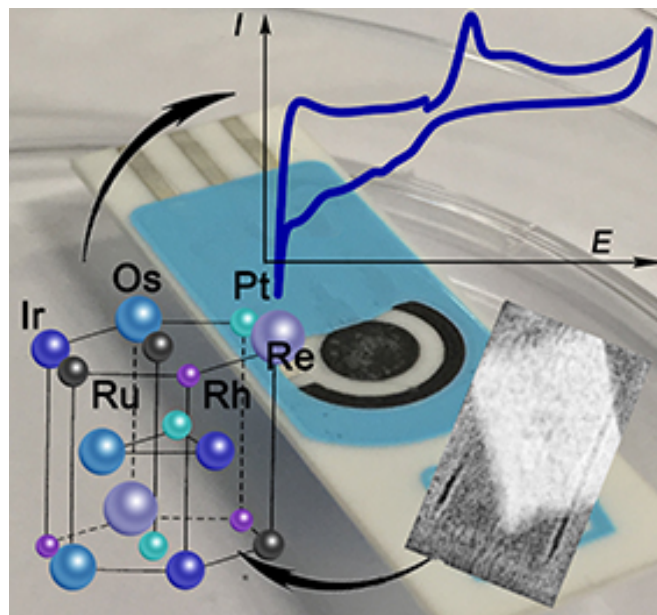


Рисунок 64 Изображение тестового печатного электрода из стеклообразного углерода

Двухфазный образец 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 относительно стандартного водородного электрода) 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 Rh (0,550 В), Pt (0,935 В), Ru (0,516 В), Re (0,510 В), Ir (0,521 В) и Os (0,516 В) (рисунок 65). Низкий потенциал окисления говорит о повышенной активности двухфазного образца в реакции окисления метанола.

Аналогичным образом изучали активность твердых растворов в системе Ir—Re. Чистые иридий и рений не имеют заметной активности в реакции электроокисления метанола. Активность твердых растворов Ir—Re оказалась следующей (рисунок 66): двухфазный $\text{Ir}_{0,85}\text{Re}_{0,15}$ (0,470 В относительно стандартного водородного электрода) > ГПУ– $\text{Ir}_{0,23}\text{Re}_{0,77}$ (0,476 В) > > ГПУ– $\text{Ir}_{0,40}\text{Re}_{0,60}$ (0,490 В) > ГПУ–Re (0,510 В) > ГЦК–Ir (0,521 В) \approx \approx ГЦК– $\text{Ir}_{0,70}\text{Re}_{0,30}$ (0,521 В). Как видно из значений окислительного потенциала, электрокаталитическая активность нелинейно зависит от состава и увеличивается при увеличении содержания рения в твердом растворе, в то же время наибольшую активность показывает двухфазный образец $\text{Ir}_{0,85}\text{Re}_{0,15}$. Это может быть связано с высокой концентрацией структурных дефектов в образце.

Таким образом, многокомпонентные твердые растворы обладают большей электрокаталитической активностью в реакции окисления метанола по сравнению с чистыми металлами. Полученные данные говорят о перспективности использования как двойных, так и многокомпонентных твердых растворов в качестве рабочих электрокатализаторов в топливных элементах. Особенно перспективными кажутся двухфазные металлические системы и системы с высокой концентрацией структурных дефектов.

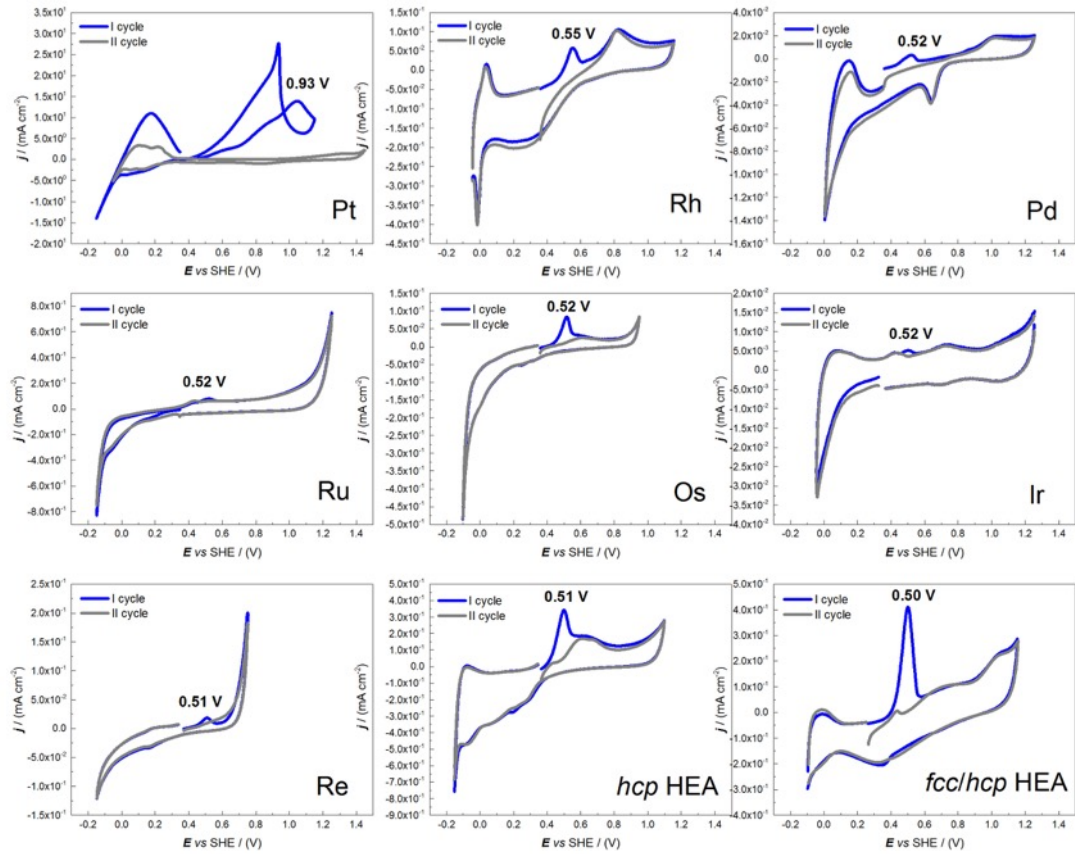


Рисунок 65 Кривые циклической вольтамперометрии изученных многокомпонентных металлических систем и чистых металлов

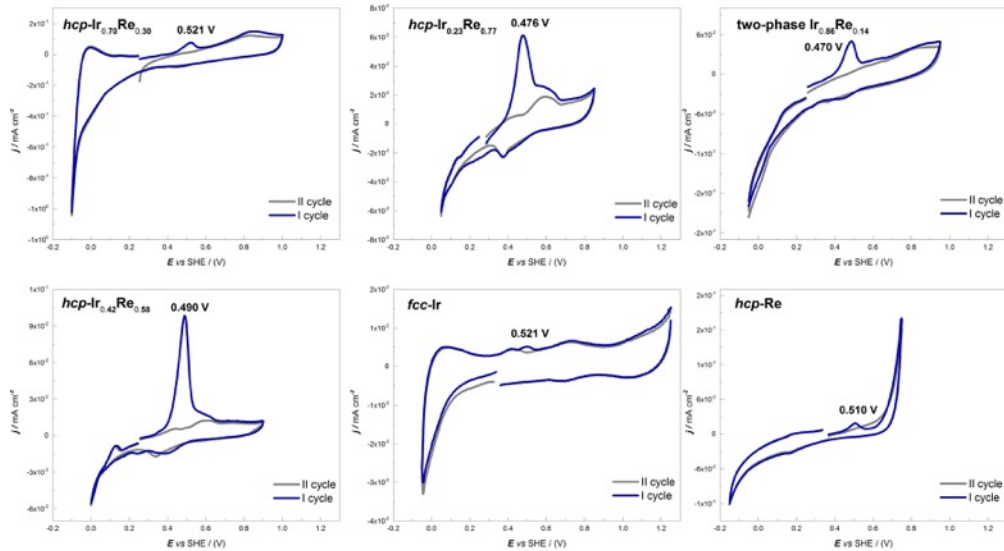


Рисунок 66 Кривые циклической вольтамперометрии изученных металлических порошков в системе Ir—Re

Развитие подходов к синтезу как двойных комплексных солей, так и их твердых растворов, позволяет перейти от направленного получения предшественников двухкомпонентных металлических твердых растворов к предшественникам многокомпонентных систем, в том числе и высокоэнтропийных сплавов. Рациональный подбор катионов и анионов, а также условий кристаллизации и термического разложения (температура, скорость разложения и особенно атмосферы термолиза), позволяет контролировать не только валовый элементный состав металлической фазы, но и ее фазовый состав и морфологию.

Важным фактором, влияющим на выбор двойных комплексных солей в качестве соединений-предшественников, является простота их получения и их высокая стабильность при хранении. Наиболее перспективными системами являются ряды с широким выбором изоформульных и одновременно изоструктурных солей. Изоструктурность двойных комплексных солей позволяет широко варьировать состав донной фазы при кристаллизации, и как результат расширить составы металлических фаз при термическом разложении соединений-предшественников. Такой подход позволяет получать не только двухкомпонентные системы, но и 4-, 5-, 6-ти компонентные композиции.

Знания о механизме термического разложения соединений-предшественников позволяют подобрать оптимальные условия термолиза для получения целевых металлических фаз и рационально подойти к дизайну металлической фазы с контролируемыми свойствами. В результате термического разложения получают нанопористые металлические порошки, многие из которых недоступны для получения другими методами. Такие металлические продукты не только показывают высокую активность в качестве гетерогенных и электрокатализаторов, но и могут рассматриваться в качестве модельных объектов для изучения фундаментальных свойств твердых растворов и построения закономерностей *состав—структура—свойства* в широком интервале композиций. Синтез металлических порошков из соединений-предшественников может также рассматриваться как удобный способ лабораторного прототипирования, во многих случаях такой способ более удобен

и дешевле по сравнению с классическими лабораторными способами индукционной или дуговой плавки, особенно если нет жесткой необходимости иметь плавленную лигатуру на выходе.

Наибольший фундаментальный и практический интерес представляет построение и уточнение многокомпонентных фазовых диаграмм металлических систем в зависимости от давления, что до сих пор является малоизученной областью металлургии. В рамках данной работы впервые получены модели $P-T-x$ фазовых диаграмм для нескольких бинарных систем тугоплавких металлов, что заметно расширяет представления о поведении плохосжимаемых металлических систем в экстремальных условиях.

Высокая электрокаталитическая активность твердых растворов, полученных при термическом разложении двойных комплексных солей по сравнению с чистыми металлами открывает широкие возможности для применения разнообразных металлических композиций в топливных элементах. Нелинейная зависимость электрокаталитической активности от состава, а особенно повышенная активность металлических систем с повышенным содержанием планарных дефектов еще должны быть изучены более детально для более рационального получения активных и селективных электрокатализаторов.

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 шестикомпонентные 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 $[\text{PtBr}_6]^{2-}$, $[\text{IrBr}_6]^{2-}$, $[\text{ReBr}_6]^{2-}$ не являются изоструктурными за счет формирования цепочек анионов с укороченными контактами $\text{Br}\dots\text{Br}$.
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, находящегося в анионной части. Термическое разложение солей $[\text{M}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_6]$ протекает по-другому и сопровождается восстановлением металла в катионе и образованием $(\text{NH}_4)_2[\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_6]$ 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 $\text{Ir}-\text{Os}$ 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 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 $\text{Os}-\text{Re}$, $\text{Os}-\text{Ru}$, $\text{Re}-\text{Ru}$, $\text{Ir}-\text{Re}$ и $\text{Re}-\text{Rh}$ 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_{0,70}Re_{0,30}, 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 область расслоения с увеличением давления при давлениях 10–25 ГПа 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Печенюк, С.И. Свойства двойных комплексных соединений / С.И. Печенюк, Д.П. Домонов // Журнал структурной химии.— 2011.— Т. 52, № 2.— С. 419–435.
2. Корнев, С.В. Синтез и структура двойных комплексов платиновых металлов — предшественников металлических материалов / С.В. Корнев, А.Б. Венедиктов, Ю.В. Шубин и др. // Журнал структурной химии.— 2003.— Т. 44, № 1.— С. 58–73.
3. Губанов, А.И. Структурное исследование солей, содержащих ионы $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{IrF}_6]^{2-}$ / А.И. Губанов, А.М. Даниленко, А.И. Смоленцев и др. // Журнал структурной химии.— 2016.— Т. 57, № 8.— С. 1701–1707.
4. Венедиктов, А.Б. Синтез и свойства двойных комплексных солей состава $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdBr}_4]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) / А.Б. Венедиктов, С.В. Корнев, Ю.В. Шубин и др. // Ж. неорган. химии.— Т. 48, № 3.— С. 379–384.
5. Asanova, T. Study on thermal decomposition of double complex salt $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ / T. Asanova, I. Asanov, A. Zadesenets, E. Filatov, P. Plusnin, S. Korenev, E. Gerasimov // Journal of Thermal Analysis and Chalorimetry.— 2016.— V. 123, № 2.— P. 1183–1195.
6. Asanova, T.I. On formation mechanism of Pd—Ir bimetallic nanoparticles through thermal decomposition of $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$ // T.I. Asanova, I.P. Asanov, A.V. Zadesenets, P.E. Plusnin, S.V. Korenev, M.G. Kim, E.Y. Gerasimov // Journal of Nanoparticles Research.— 2013.— V. 15, № 10.— P. 1994–1996.
7. Логвиненко, В.А. Термический анализ координационных соединений и клатратов / В.А. Логвиненко.— Н: Наука, 1982.— С. 20–21.
8. Шубочкин, Л.К. Термолиз гетероядерных амино-бромидных комплексов Pt(II), Cu(II), Ni(II) / Л.К. Шубочкин, Л.Д. Большакова, Е.Ф. Шубочкина // Журнал неорганической химии.— 1989.— Т. 33, № 1.— С. 255–258.

9. Большакова, Л.Д. Синтез и термические превращения гексаамминоникель(II) гексахлороплатината(IV) полугидрата, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_6] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ / Л.Д. Большакова, В.В. Лапкин // Журнал неорганической химии.— 1997.— Т. 42, № 9.— С. 1497–1501.
10. Большакова, Л.Д. Синтез и термические превращения тетраамминмедь(II) гексахлороплатината(IV) полугидрата, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ / Л.Д. Большакова, В.В. Лапкин // Журнал неорганической химии.— 1998.— Т. 43, № 1.— С. 76–81.
11. Смирнов, И.И. Термолиз соли $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ / И.И. Смирнов, А.И. Рюмин, В.Г. Чумаков, Г.В. Волкова // Журнал неорганической химии.— 1981.— Т. 26, № 8.— С. 2249–2251.
12. Filatov, E. In situ synchrotron X-ray diffraction study of formation of $\text{Rh}_{0.33}\text{Re}_{0.67}$ nanoalloy powder upon thermal decomposition of complex precursor / E. Filatov, Yu. Shubin, M. Sharafutdinov // Zeitschrift für Kristallographie, Supplement.— 2008.— № 10.— S. 185–192.
13. Shubin, Y. In situ synchrotron study of Au—Pd nanoporous alloy formation by single-source precursor thermolysis / Y. Shubin, P. Plyusnin, M. Sharafutdinov // 2012.— Nanotechnology.— V. 23.— 405302.
14. Michelot, B. Tetrachloro—platinate(II) de penta—ammine—chloro—iridium(III) structure et comportement thermique d'un nouveau complexe mixte platine—iridium / B. Michelot, A. Ouali, M.—J. Blais *et al.*, // New Journal of Chemistry.— 1988.— V. 12.— P. 293–298.
15. Снытников, П.В. Биметаллические Pt—Co катализаторы селективного окисления оксида углерода в водородсодержащих смесях / П.В. Снытников, К.В. Юсенко, С.В. Корнев и др., // Кинетика и катализ.— 2007.— Т. 48, № 2.— С. 292–297.
16. Собянин, В.А. Способ приготовления нанесенных полиметаллических катализаторов / В.А. Собянин, П.В. Снытников, Д.В. Козлов и др., // Патент России № 2294240 А. 2005. Бюл. № 22.

17. Шубин, Ю.В. Формирование наноразмерных биметаллических частиц на основе благородных металлов / Ю.В. Шубин, С.В. Коренев // Катализ в промышленности.— 2008.— Т. Спецвыпуск.— С. 69–74.
18. Гуляев, Р.В. Синергетический эффект в катализаторах Pd—Au/CeO₂ реакции низкотемпературного окисления СО / Р.В. Гуляев, Л.С. Кибис, О.А. Стонкус и др., // Журнал структурной химии.— 2011.— Т. 52, № 7.— S126–S140.
19. Плюснин, П.Е. Синтез, кристаллическая структура и термические свойства $[M(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{AuCl}_4]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $M = \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Cr}$ / П.Е. Плюснин, И.А. Байдина, Ю.В. Шубин, С.В. Коренев // Журнал неорганической химии.— 2008.— Т. 53, № 11.— С. 1844–1852.
20. Коренев, С.В. Синтез, строение и термические превращения двойных комплексных солей состава $[\text{Au}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)\text{Cl}][\text{MCl}_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $M = \text{Ir}, \text{Pt}$; $n = 0–2$ / С.В. Коренев, Е.В. Макотченко, П.Е. Плюснин, И.А. Байдина, Ю.В. Шубин // Изв. АН. Серия Хим.— 2006.— С. 416–421.
20. Armentano, D. Hexachlororhenate(IV) salts of ruthenium(III) cations: X-ray structure and magnetic properties / D. Armentano, J. Mattinez-Lillo // *Inorganica Chimica Acta*.— 2012.— V. 380.— P. 118–124.
21. Nakamoto, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds / K. Nakamoto — N.—York, 1997.— Part B.— 384 p.
22. Бонштедт-Куплетская, А.М. Определение удельного веса минералов / А.М. Бонштедт-Куплетская — М.: Изд.—во АН СССР, 1951.— С. 56.
23. Fei, Y. Toward an internally consistent pressure scale / Y. Fei, A. Ricolleau, M. Frank *et al.*, // *Proceedings of the National Academy of Science*.— 2007.— V. 104, № 22.— P. 9182–9186.
24. Petříček, V. Jana2006. The crystallographic computing system / V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus — Praha: Institute of Physics, 2006.— 40 p. <http://www-xray.fzu.cz/jana/jana.html>.
25. Karunakaran, C. Toroid-anvil high-pressure high-temperature AC conductivity measurements on fast-ion conductors / C. Karunakaran, S.N. Vaidya // *High-Temp. High-Pres*.— 1994.— V. 26, № 4.— P. 393–400.

26. Guignard, J. The large volume press facility at ID06 beamline of the European synchrotron radiation facility as a High Pressure-High Temperature deformation apparatus / J. Guignard, W.A. Crichton // *Review in Scientific Instrumentation*.— 2015.— V. 86.— 085112.
27. Le Godec, Y. Thermoelastic behaviour of hexagonal graphite-like boron nitride / Y. Le Godec, D. Martinez-Garcia, M. Mezouar *et al.* // *High Pressure Research*.— 2000.— V. 17, № 1.— P. 35–46.
28. Goncharov, A.F. Thermal equation of state of cubic boron nitride: Implications for a high-temperature pressure scale / A.F. Goncharov, J.C. Crowhurst, J.K. Dewhurst *et al.*, // *Physical Reviews B*.— 2007.— V. 75.— 224114.
29. Dubrovinsky, L.S. Thermal Expansion of Periclase (MgO) and Tungsten (W) to Melting Temperatures / L.S. Dubrovinsky, S.K. Saxena // *Physical Chemistry of Minerals*.— 1997.— V. 24.— P. 547–550.
30. Dewaele, A. P – V – T equation of state of periclase from synchrotron radiation measurements / A. Dewaele, G. Fiquet, D. Andrault, D. Hausermann // *Journal of Geophysical Research*.— 2000.— V. 105.— P. 2869–2877.
31. Dyadkin, V. SNBL Tool box. Grenoble / V. Dyadkin — Grenoble: Swiss Norwegian Beamline at ESRF, 2013.— 30 p.
32. Rajiv, P. Powder 3D Parametric: A program for automated sequential and parametric Rietveld refinement using Topas R / P. Rajiv, R. Dinnebier, M. Jansen // *Materials Science Forum*.— 2010.— V. 651.— P. 97–104.
33. TOPAS v.4.0, Bruker AXS – 2009.
34. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. Черняева И.И.— М.: Наука, 1964.— 340 с.
35. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Брауэра, Г.М., Мир: 1985.— Т. 5.— С. 1728–1730.
36. Сеницын, Н.М. Взаимодействие иридия с хлором в расплавах хлоридов щелочных металлов / Н.М. Сеницын, В.Н. Пичков, А.С. Козлов и др., // *Ж. неорганической химии*.— 1980.— Т. 25, № 10.— С. 2603–2609.

37. Sloth, E.N. Exchange of radioiridium between hexachloroiridate(III) and hexachloroiridate(IV) ions / E.N. Sloth, C.S. Garner // *Journal of the American Chemical Society*.— 1955.— V. 77, № 6.— P. 1440–1444.
38. Allen, A.D. Halogenoammine complexes of Os(III) / A.D. Allen, J.R. Stevens // *Canadian Journal of Chemistry*.— 1973.— V. 51.— P. 92–98.
39. Коренев, С.В. Получение и свойства $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ / С.В. Коренев, А.Б. Венедиктов, К.В. Юсенко, Ю.В. Шубин // *Координационная химия*.— 2000.— Т. 26, № 8.— С. 381–383.
40. Шубин, Ю.В. Рентгенографическое исследование двойных комплексов $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}^*\text{Cl}_4]$ — предшественников металлических порошков (где $\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}, \text{Co}$; $\text{M}^* = \text{Pt}, \text{Pd}$) / Ю.В. Шубин, С.В. Коренев, К.В. Юсенко и др., // *Известия АН, Серия химическая*.— 2002.— № 1.— С. 39–43.
41. 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.
42. Gillard, R.D. Catalytic approaches to complex compounds of rhodium(III) / R.D. Gillard, J.A. Osborn, G. Wilkinson // *Journal of Chemical Society*.— 1965.— V. 3.— P. 1951–1965.
43. Наумов, Н.Г. Синтез и кристаллическая структура $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ / Н.Г. Наумов, А.В. Вировец, Н.В. Подберезская и др., // *Журнал структурной химии*.— 1997.— Т. 38, № 5.— С. 1018–1024.
44. 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, А.И. Байдина и др., // *Журнал структурной химии*.— 2006.— Т. 47, № 4.— С. 745–749.
45. Vogt, L.H. The Crystal and Molecular Structure of Ruthenium — Sulfur Dioxide Coordination Compounds. I. Chlorotetraammine(sulfur dioxide)ruthenium(II) Chloride / L.H. Vogt, J.L. Katz, S.E. Wiberly // *Inorganic Chemistry*.— 1965.— V. 4, № 8.— P. 1157–1163.

46. Fergusson, J.E., Ruthenium ammines / J.E. Fergusson, J.L. Love, J.N. Armor // *Inorganic Synthesis*.— 1972.— V. 13.— P. 208–213.
47. Lever, F.M. Ammine Complexes of Ruthenium / F.M. Lever, A.R. Powell // *Journal of Chemical Society A*.— 1969.— P. 1477–1482.
48. Latimer, W.M. Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions / W.M. Latimer - N.-Y.: Prentice-Hall, 1952.— 400 p.
49. Seddon, E.A. The Chemistry of the Ruthenium / E.A. Seddon, K.R. Seddon — Amsterdam – N. York – Tokyo: Elsevier, 1984.— 1373 p.
50. Powder Diffraction File. Alphabetical Index. Inorganic Phases, JCPDS.— Int. Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA.— 1983.— 1023 p.
51. Brodersen, K. Strukturuntersuchungen an Rhodiumhalogeniden / K. Brodersen, G. Thiele, I. Reche // *Journal of Less-Common Metals*.— 1968.— V. 15, № 1.— S. 151–153.
52. 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 термолиза. Кристаллическая структура $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$ / С.А. Громилов, С.В. Коренев, И.А. Байдина и др. // *Журнал структурной химии*.— 2002.— Т. 43, № 3.— С. 514–520.
53. 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 и др., // *Журнал структурной химии*.— 2004.— Т. 45, № 3.— С. 508–515.
54. Корольков, И.В. Двойные комплексные соли с катионом $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ в качестве аниона: синтез и свойства. Кристаллическая структура $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$ / И.В. Корольков, С.А. Мартынова, К.В. Юсенко, С.В. Коренев // *Журнал неорганической химии*.— 2010.— Т. 55, № 9.— С. 1429–1433.
55. 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 // *Ж. неорганической химии*.— 2007.— Т. 52, № 11.— С. 1843–1848.

56. Korolkov, I.V. Double Complex Salts with $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ Cation and $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ Anion: Synthesis and Properties. Crystal Structure of the $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$ / I.V. Korolkov, S.A. Martynova, K.V. Yusenko, S.A. Gromilov // Acta Cryst.— 2009.— V. A65, Supp.— P. C284—C285.
57. Юсенко, К.В. Синтез, структура и исследование продуктов термоллиза $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$ / К.В. Юсенко, И.В. Корольков, С.А. Громилов, С.В. Коренов // Журнал структурной химии.— 2007.— Т. 48, № 2.— С. 385—388.
58. 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 др. // Журнал структурной химии.— 2005.— Т. 46, № 1.— С. 111—117.
59. Юсенко, К.В. Синтез, структура и исследование термоллиза гексабромоплатината(IV) хлоропентамминродия(III) / К.В. Юсенко, С.А. Громилов, И.А. Байдина и др. // Журнал структурной химии.— 2002.— Т. 43, № 4.— С. 699—705
60. Юсенко, К.В. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов $[\text{M}^I(\text{NH}_3)_5][\text{M}^{II}\text{Br}_6]$ ($\text{M}^I = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{M}^{II} = \text{Re}, \text{Ir}$) / К.В. Юсенко, Е.А. Шушарина, С.А. Громилов // Журнал структ. химии.— 2010.— Т. 51, № 5.— С. 963—969.
61. 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. Коренов // Журн. структур. химии.— 2005.— Т. 46, № 1.— С. 111—117.
62. Мартынова, С.А. Рентгенографическое исследование $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$ и продуктов их термоллиза. Кристаллохимический анализ системы Ru—Re / С.А. Мартынова, К.В. Юсенко, И.В. Корольков и др. // Журнал структурной химии.— 2009.— Т. 50, № 1.— С. 126—132.
63. Юсенко, К.В. Кристаллическое строение двойных комплексных солей состава $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) / К.В. Юсенко, С.А. Громилов, И.А. Байдина и др. // Журнал структурной химии.— 2003.— Т. 44, № 1.— С. 74—82.

64. 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 др., // Журнал структурной химии.— 2002.— Т. 43, № 4.— С. 749–751.
65. 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 др. // Журнал неорганической химии.— 2004.— Т. 49, № 4.— С. 1253–1258.
66. Шушарина, Е.А. Мотив трехслойной плотнейшей укладки кластерных анионов в структуре $[\text{RhPy}_4\text{Cl}_2]_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ / Е.А. Шушарина, К.В. Юсенко, Н.В. Куратьева и др. // Журнал структурной химии.— 2008.— Т. 49, № 2.— С. 387–389.
67. 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.
68. 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.
69. Храненко, С.П. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6](\text{MoO}_4)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{M}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Ru}, \text{Ir}$). Синтез и кристаллическая структура / С.П. Храненко, Е.А. Быкова, К.В. Юсенко и др., // Журнал структурной химии.— 2013.— Т. 54, № 5.— С. 893–899.
70. 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.
71. Юсенко, К.В. Синтез и исследование двойных комплексных солей $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$) / К.В. Юсенко, Д.Б. Васильченко, А.В. Задесенец и др. // Журнал неорганической химии.— 2007.— Т. 52, № 10.— С. 1589–1593.

72. 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 $\text{Co}_{0.50}\text{Ir}_{0.50}$ / E.Yu. Filatov, K.V. Yusenko, E.S. Vikulova *et al.*, // *Zeitschrift für Kristallographie*.— 2009.— V. 30, Supplement.— P. 263–268.
73. 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.
74. Корольков, И.В. Синтез неравновесных твердых растворов $\text{Pt}_x\text{Os}_{1-x}$. Кристаллическая структура $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ / И.В. Корольков, А.И. Губанов, К.В. Юсенко и др. // *Журнал структурной химии*.— 2007.— Т. 48, № 3.— С. 530–536.
75. Корольков, И.В. Исследование металлических твердых растворов, полученных при термоллизе солей, содержащих Pt и Re. Кристаллическая структура $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ / И.В. Корольков, А.В. Задесенец, С.А. Громилов и др. // *Журнал структурной химии*.— 2006.— Т. 47, № 3.— С. 503–511.
76. Савицкий, Е.М. Сплавы рения / Е.М. Савицкий, М.А. Тылкина, К.Б. Поварова — М.: Наука, 1965.— 335 с.
76. Yusenko, K.V. High-pressure high-temperature stability of *hcp*- $\text{Ir}_x\text{Os}_{1-x}$ ($x = 0.50$ 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.
77. 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.

78. Yusenko, K.V. Ir—Re binary alloys under extreme conditions and their electro-catalytic 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.
79. Fergusson, J.E. Infrared, structural and magnetic studies of solid solutions of potassium hexachlorometallates(IV) $K_2[(Pt/M)Cl_6]$ ($M = Re, Os, Ir$) / J.E. Fergusson, A.M. Greenaway // *Australian Journal of Chemistry*.— 1980.— V. 33, № 1.— P. 209–213.
80. Коренев, С.В. Твердый раствор $[Pd(NH_3)_4][Ir_{0.5}Os_{0.5}Cl_6]$: Синтез и свойства / С.В. Коренев, С.А. Громилов, А.И. Губанов, А.Б. Венедиктов // *Коорд. химия*.— 2003.— Т. 29, № 3.— С. 219–221.
81. Harris, D.C. The nomenclature of the natural alloys of osmium, irridium and ruthenium based on new compositional data of aloys from world-wide occurrences / D.C. Harris, L.J. Carbri // *Canadian Mineralogist*.— 1973.— V. 12.— P. 104–112.
82. Powder Diffraction. Theory and Practice / Ed.: Dinnebier, R.E., Billinge S.J.L.— 2008.— 574 p.
83. Pecharsky, V. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, 2. Edition / V. Pecharsky, P. Zavalij — Springer Science, 2009.— 741 p.
84. Harris, K.D.M. Crystal Structure Determination from Powder Diffraction Data / K.D.M. Harris, M. Tremayne // *Chemistry of Materials*.— 1996.— V. 8, № 11.— P. 2554–2570.
85. Чернышев, В.В. Определение кристаллических структур методами порошковой дифракции / В.В. Чернышев // *Известия АН. Серия Химическая*.— 2001.— Вып. 12.— С. 2171–2190.
86. David W.I.F. Structure determination from powder diffraction data / W.I.F. David, K. Shankland // *Acta Cryst.*— 2008.— A64.— P. 52–64.

87. Лисойван, В.И. Аспекты точности в дифрактометрии поликристаллов / В.И. Лисойван, С.А. Громилов — Новосибирск: Наука, 1989.— 340 с.
88. 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.
89. Will, G. Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data / G. Will — Springer, 2005.— 250 p.
90. Černý, R. FOX: A friendly tool to solve nonmolecular structures from powder diffraction / R. Černý, V. Fevre-Nicoline // Powder Diffraction.— 2005.— V. 20, № 4.— P. 359–365.
91. Černý, R. Direct space methods of structure determination from powder diffraction: principles, guidelines and perspectives / R. Černý, V. Fevre-Nicoline // Zeitschrift für Kristallographie.— 2007.— B. 222.— S. 105–113.
92. Favre-Nicolin, V. FOX, 'free objects for crystallography': a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction / V. Favre-Nicolin, R. Černý // Journal of Applied Crystallography.— 2002.— V. 35.— P. 734–743.
93. Le Bail, A., Structure Determination from Powder Diffraction Database (1994–2004), <http://www.crystal.org/iniref.html>.
94. Байдина, И.А. Получение и изучение строения комплексных солей Co(III) с перренат-анионом / И.А. Байдина, Е.Ю. Филатов, Е.В. Макотченко, А.И. Смоленцев // Журнал структурной химии.— 2012.— Т. 53, №1.— С. 117–123.
95. Keel, A.Y. A general strategy to solve the phase problem in RNA crystallography / A.Y. Keel, R.P. Rambo, R.T. Batey, J.S. Kieft // Structure.— 2007.— V. 15, № 7.— P. 761–772.
96. Kazantsev, A.V. Crystal structure of a bacterial ribonuclease P RNA / A.V. Kazantsev, A.A. Krivenko, D.J. Harrington D.J. *et al.*, // Proc. National Academy of Science.— 2005.— V. 102, № 38.— P. 13392–13397.

97. Cruse, W. Destabilizing effect of a fluorouracil extra base in a hybrid RNA duplex compared with bromo and chloro analogues / W. Cruse, P. Saludjian, A. Neuman, T. Prangé // *Acta Crystallographica D*.— 2001.— D57, № 11.— P. 1609–1613.
98. Hetmanczyk, Ł. Phase transitions in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ investigated by neutron scattering methods / Ł. Hetmanczyk, N. Górska, J. Hetmanczyk *et al.*, // *Chemical Physics*.— 2013.— V. 412.— P. 1–6.
99. Mikuli, E. Phase transition and molecular motions in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ studied by differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy / E. Mikuli, A. Migdał-Mikuli, N. Górska *et al.*, // *Journal of Molecular Structure*.— 2003.— V. 651—653.— P. 519–524.
100. Garnier, E. Structure of Bis[pentaamminechloroiridium(III)] Hexachloroplatinate(IV) Dichloride / E. Garnier // *Acta Crystallographica C*.— 1993.— C49.— P. 578–580.
101. Wyckoff, R.W.G. Crystal structures / R.W.G. Wyckoff — N.-York: Interscience publ., 1951.— V. II.— Chap. IX.— text p. 10.
102. Evans, R.S. Molecular and crystal structures of halopentaamminerhodium(III) complexes, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ and $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$ / R.S. Evans, E.A. Hopcus, J. Bordner, A.F. Schreiner // *J. Crystal and Molecular Structures*.— 1973.— V. 3.— P. 235–345.
103. Зефирова, Ю.В. О сокращенных межмолекулярных контактах атомов в кристаллах / Ю.В. Зефирова, П.М. Зоркий // *Журнал структурной химии*.— 1976.— Т. 17, № 6.— С. 994–998.
104. Spek, A. L. PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool / A.L. Spek — Utrecht University, The Netherlands, 2002. <http://www.cryst.chem.uu.nl/platon>
105. Подберезская, Н.В. Строение кристаллов неорганических координационных соединений с комплексными ионами $[\text{MA}_5\text{X}]$ и $[\text{MX}_5\text{A}]$, содержащими нейтральные (A) и кислые (X) лиганды, в аспекте плотнейшей упаковки / Н.В. Подберезская, Т.С. Юданова, С.А. Магарилл и др. // *Журнал структурной химии*.— 1991.— Т. 32, № 6.— С. 137–150.

106. Борисов, С.В. О катионных подрешетках в структурах неорганических соединений / С.В. Борисов // Журнал структурной химии.— 1986.— Т. 27, № 3.— С. 164–166.
107. Близнюк, Н.А. Расчет атомной ретикулярной плотности, регулярности и сходства атомных матриц: алгоритмы, программы, примеры / Н.А. Близнюк, С.В. Борисов — Новосибирск, 1989.— Препринт 89—14.— С. 37–41.
108. Hambley, T.W. Comparisons of *pi*-bonding and hydrogen bonding in isomorphous compounds: $[M(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ($M = \text{Cr, Co, Rh, Ir, Ru, Os}$) / T.W. Hambley, P.A. Lay // Inorganic Chemistry.— 1986.— V. 25, № 25.— P. 4553–4558.
109. Задесенец, А.В. Синтез, структурные характеристики и термические свойства $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$ / А.В. Задесенец, С.П. Храненко, Ю.В. Шубин и др. // Координационная химия.— 2006.— Т. 32, № 4.— С. 389–394.
110. Wendlandt, W.W. The thermal properties of transition metal ammine complexes / W.W. Wendlandt, J.P. Smith — Amsterdam: ELSEVIER, 1976.— 235 p.
111. Шубочкин, Л.К. Химия платиновых и тяжелых металлов / Л.К. Шубочкин — М.: Наука, 1975.— 200 с.
112. Николаев, А.В. Термическая устойчивость комплексных соединений платины и палладия / А.В. Николаев, А.М. Рубинштейн // Известия Института платины.— 1948.— Вып. 21.— С. 126–144.
113. Nolan, M.J. Vibrational spectra of substituted platinum(IV) ammine complexes. I: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{3+}$, $X = \text{Cl, Br}$; *mer*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^+$ and $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^-$ / M.J. Nolan, D.W. James // Journal of Raman Spectroscopy.— 1973.— V. 1, № 3.— P. 259–269.
114. James, D.W. Vibrational spectra of substituted platinum(IV) ammine complexes. II: *cis* and *trans* isomers of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^{2+}$ and $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_4]$, where $X = \text{Cl, Br}$ and I / D.W. James, M.J. Nolan // Journal of Raman Spectroscopy.— 1973.— V. 1, № 3.— P. 271–284.
115. Бокий, Г.Б. Рентгеноструктурное исследование соли Чугаева / Г.Б. Бокий, Л.А. Попова // Известия сектора платины.— 1946.— Вып. 25.— С. 156–175.

116. Гинденгершель, Х.И. О составе соли Л. А. Чугаева / Х.И. Гинденгершель // Изв. сект. платины.— 1955.— Вып. 31.— С. 47–53.
117. Inger-Stocka, J., Determination of the kinetic parameters of thermal decomposition of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ by Kissinger's method / J. Inger-Stocka // Journal of Thermal Analysis.— 1990.— V. 36, № 6.— P. 2139–2145.
118. Inger-Stocka, J. The effect of experimental methods and measurement conditions on values of the kinetic parameters of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ thermal decomposition / J. Inger-Stocka // Journal of Thermal Analysis.— 1993.— V. 40, № 3.— P. 1357–1365.
119. Tanaka, N. Kinetics and Mechanisms of Thermal Decomposition Reactions of Cobalt(III) Complexes. Hexamine, Halogenoammine- and Oxalatoamminecobalt(III) Complexes / N. Tanaka, K. Nagase, S. Nakagura // Bull. of the Chemical Society of Japan.— V. 41, № 5.— P. 1143–1146.
120. 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.
121. Мартынова, С.А. Синтез и исследование соединений-предшественников металлических рутений-содержащих систем с Pt, Ir, Os, Re, Cu: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Мартынова Светлана Анатольевна. ИНХ СО РАН.— Новосибирск, 2015.— 20 с.
122. Мартынова, С.А. Двойные комплексные соли с катионом $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и $[\text{M}\Gamma_6]^{2-}$ в качестве анионов: Магистерская диссертация / Мартынова Светлана Анатольевна. НГУ.— Новосибирск, 2007.— 54 с.
123. Structure determination from powder diffraction data / Ed.: David W. I. F., Shankland K., McCusker L. M., Baerlocher Ch. International Union of Crystallography Monographs on Crystallography No. 13.— Oxford: IUCr/Oxford Uni. Press, 2002.— 337 p.
124. Villars P., Cenzual K., Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on DVD), Release 2016/17, ASM International®, Materials Park, Ohio, USA

125. Гинье, А. Рентгенография кристаллов / А. Гинье — М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1961.— 393 с.
126. Kraus, W. POWDERCELL 2.4, Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the Resulting X-ray Powder Patterns / W. Kraus, G. Nolze — Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 2000.— 10 p.
127. Черепанова, С.В., Рассеяние рентгеновских лучей на одномерно разупорядоченных структурах / С.В. Черепанова // Журнал структурной химии.— 2012.— Т. 53, Приложение.— S113–S136.
128. Neder, R.B. Diffuse Scattering and Defect Structure Simulations. A cook book using the program DISCUS / R.B. Neder, T. Proffen — Oxford University Press, 2008.— 240 p. Материалы и программное обеспечение также доступны онлайн по адресу: <http://discus.sourceforge.net/>
129. Arblaster, J.W. Crystallographic Properties of Iridium Assessment of properties from absolute zero to the melting point / J.W. Arblaster // Platinum Metals Review.— 2010.— V. 54.— P. 93–102.
130. Arblaster, J.W. Crystallographic Properties of Osmium Assessment of properties from absolute zero to 1300 K / J.W. Arblaster // Platinum Metals Review.— 2013.— V. 57.— P. 177–185.
131. Zen E-an, Validity of “Vegard’s Law” / Zen E-an // American Mineralogist.— 1956.— V. 41.— P. 523–524.
132. Denton, A.R. Vegard's Law / A.R. Denton, N.W. Ashcroft // Physical Review A.— 1991.— V. 43.— P. 3161.
133. Pearson, W.B. The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys / W.B. Pearson — New York: Wiley-Interscience, 1972.— 600 p.
134. King, H.W. Quantitative size-factors for metallic solid solutions / H.W. King // Journal of Material Science.— 1966.— V. 1, № 1.— P. 79–90.
135. Selbach, E. Electrical resistivity and lattice parameters of sputtered iridium alloys / E. Selbach, H. Jacques, K. Eiermann *et. al.* // Thin Solid Films.— 1987.— V. 149. № 1.— P. 17–28.

136. Raub, E. Metals and alloys of the platinum group / E. Raub // *Journal of Less-Common Metals*.— 1959.— V. 1, № 1.— P. 3–18.
137. Савицкий, Е.М. Диаграмма состояния системы рутений—рений / Е.М. Савицкий, М.А. Тылкина, В.И. Полякова // *Журнал неорганической химии*.— 1962.— Т. 7, № 2.— С. 439–441.
138. Rudy, E. Untersuchungen im System Ruthenium—Rhenium / E. Rudy, B. Kieffer, H. Frohlich // *Zeitschrift für Metallkunde*.— 1962.— В. 53, № 2.— S. 90–92.
139. Тылкина, М.А., Диаграмма состояния сплавов осмий-рутений / М.А. Тылкина, В.П. Полякова, Е.М. Савицкий Е.М. // *Журнал неорганической химии*.— 1962.— Т. 7, №6.— С. 1467–1469.
140. Шубин, Ю.В. Синтез $[M(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}$), изучение продуктов термолиза, кристаллическая структура $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$ / Ю.В. Шубин, Е.Ю. Филатов, И.А. Байдина и др. // *Журнал структурной химии*.— 2006.— Т. 47, № 6.— С. 1114–1121.
141. 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.
142. Darling, A.S. Rhodium Platinum Alloys. A Critical Review of Their Constitution and Properties A.S. Darling, A.M.I. Mech // *Platinum Metals Review*.— 1961.— V. 5, № 2.— P. 58–65.
143. Тылкина, М.А. Диаграммы состояния сплавов рения с металлами платиновой группы (родий, палладий, платина) / М.А. Тылкина, И.А. Циганова, Е.М. Савицкий Е.М. // *Журнал неорганической химии*.— Т. 1962, № 8.— С. 1916–1928
144. Tripathi, S.N. Thermodynamic Properties of Binary Alloys of Platinum Metals. III. Iridium—Rhodium / S.N. Tripathi, M.S. Chandrasekharaiah // *Zeitschrift für Metallkunde*.— 1983.— В. 74.— S. 241–245.

145. Darling, A.S. Iridium Platinum Alloys. A Critical Review of Their Constitution and Properties / A.S. Darling, A.M.I. Mech // Platinum Metals Review.— 1960.— V. 4, № 1.— P. 18–26.
146. Raub, E. Die Palladium—Iridium Legierungen / E. Raub, W. Plate // Zeitschrift für Metallkunde.— 1957.— B. 48.— S. 444–447.
147. Yamabe-Mitarai, Y. An investigation of phase separation in the Ir—Pt binary system / Y. Yamabe-Mitarai, T. Aoyagi, T. Abe // Journal of Alloys and Compounds.— 2009.— V. 484, № 1–2.— P. 327–334.
148. Tripathi, S.N. The Ir—Rh (Iridium—Rhodium) system / S.N. Tripathi, S.R. Bharadwaj, M.S. Chandrasekharaia // Journal of Phase Equilibria.— 1991.— V. 12, № 5.— P. 606–608.
149. Friedel, J. Deviations from Vegard's Law / J. Friedel // Philosophical Magazine Series.— 1954.— V. 7, № 46:376.— P. 514–516.
150. Наумов, А.В. Рениевые ритмы / А.В. Наумов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия.— 2007.— Т. 48, № 6.— С. 36–41.
151. Naor, A. Properties and applications of Rhenium and its alloys / A. Naor, H. Eliaz, E. Gileadi, S.R. Taylor // The AMMTIAC Quarterly.— 2010.— V. 5, № 1.— P. 11–15.
152. Шубин, Ю.В. Формирование и структурно-фазовые превращения наноразмерных биметаллических частиц на основе благородных металлов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук: 02.00.04 / Шубин Юрий Викторович. ИНХ СО РАН.— Новосибирск, 2009.— 35 с.
153. Филатов, Е.Ю. Получение и рентгенографическое исследование наноразмерных биметаллических порошков, содержащих платиновые металлы: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Филатов Евгений Юрьевич. ИНХ СО РАН.— Новосибирск, 2009.— 20 с.
154. 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.
155. Filatov, E.Yu. Study of nanoalloys formation mechanism from single-source precursors $[M(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$, $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ / E.Yu. Filatov, Yu.V. Shubin, S.V.

- Korenev // *Zeitschrift für Kristallographie. Supplement.*— 2007.— V.26.— P. 283–288.
156. Yusenko, K.V. Phase diagram of the iridium—rhenium metallic system / K.V. Yusenko // *Platinum Met. Rev.*— 2013.— V. 57, № 1.— P. 57–65.
157. Громилов, С.А. Фазовые превращения твердого раствора $\text{Re}_{0,3}\text{Ir}_{0,7}$ / С.А. Громилов, И.В. Корольков, К.В. Юсенко и др. // *Журнал структурной химии.*— 2005.— Т. 46, № 3.— С. 487–491.
158. Gromilov, S.A. Thermobaric synthesis of the $\text{Ir}_x\text{Re}_{1-x}$ ($0,2 \leq x \leq 0,4$) solid solutions / S.A. Gromilov, T.V. Diachkova, E.A. Bykova *et al.* // *International Journal of Material Science.*— 2013, № 5.— P. 476–482.
159. Yusenko, K.V. Crystal structures and properties of $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / K.V. Yusenko, E.A. Shusharina, I.A. Baidina, S.A. Gromilov // *Acta Crystallographica.*— 2007.— V. A63, Supplement.— C158—C159.
160. Raub, E. Die Ruthenium-Iridium-Legierungen / E. Raub // *Zeitschrift für Metallkunde.*— 1964.— B. 55, № 6.— S. 316–320.
161. Ерёменко, В.Н. Температура нонвариантных равновесий в системах Zr—Ru и Ru—Ir / В.Н. Ерёменко, В.Г. Хоружая, Д.Т. Штепа // *Металлы.*— 1988.— №1.— С. 197–202.
162. Корнев, С.В. Синтез и кристаллическая структура $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ / С.В. Корнев, С.Ф. Солодовников, С.В. Филатов и др. // *Журнал неорганической химии.*— 2000.— Т. 45, № 1.— С. 22–27.
163. Occelli, F. Experimental Evidence for a High-Pressure Isostructural Phase Transition in Osmium / F. Occelli, D.L. Farber, J. Badro *et al.* // *Physical Review Letters.*— 2004.— V. 27.— 93(9):095502.
164. Tonkov, E.Y. Phase transformations of elements under high pressure / E.Y. Tonkov, E.G. Ponyatovsky — CRC Press LLC, 2005.— 377 p.
165. McMahon, M.I. High-pressure structures and phase transformations in elemental metals / M.I. McMahon, R.J. Nelmes // (2006): *Chemical Society Reviews.*— 2006.— V. 35.— P. 943–963.

166. Dubrovinsky, L. Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar / L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, V. Prakapenka, A. Abakumov // *Nature Communications*.— 2012.— V. 3.— 1163.
167. Dubrovinsky, L. The most incompressible metal osmium at static pressures above 750 gigapascals / L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, E. Bykova *et al.* // *Nature*.— 2015.— V. 525.— P. 226–229.
168. Cerenius, Y. Compressibility measurements on iridium / Y. Cerenius, L. Dubrovinsky // *Journal of Alloys and Compounds*.— 2000.— V. 306, № 1–2.— P. 26–29.
169. Godwal, B.K. High-pressure behavior of osmium: An analog for iron in Earth's core / B.K. Godwal, J. Yan, S.M. Clark, R. Jeanloz // *Journal of Applied Physics*.— 2012.— V. 111.— 112608.
170. Blackburn, L.D. Phase Transformations in Iron-Ruthenium alloys under high-pressure / L.D. Blackburn, L. Kaufman, M. Cohen // *Acta Metallurgica*.— 1965.— V. 13.— P. 533–541.
171. Halevy, I. High pressure study and electronic structure of the super-alloy HfIr₃ / I. Halevy, S. Salhov, M.L. Winterrose *et al.* // *Journal of Physics: Conference Series*.— 2010.— V. 215, № 1.— 012012.
172. Громилов, С.А. Рентгенографическое исследование продуктов термобарической обработки твердого раствора Re_{0,67}Rh_{0,33} / С.А. Громилов, Ю.В. Шубин, Е.Ю. Филатов и др. // *Журнал структурной химии*.— 2008.— Т. 49, № 1.— С. 52–57.
173. Громилов, С.А. Образование твердых растворов в системе Re—Rh при термобарической обработке наноразмерных металлических порошков / С.А. Громилов, Ю.В. Шубин, Е.Ю. Филатов и др. // *Журнал структурной химии*.— 2011.— Т. 52, № 3.— С. 520–525.
174. Громилов, С.А. Изучение продуктов термобарической обработки Re_{0,50}Rh_{0,50} / С.А. Громилов, Т.В. Дьячкова, К.В. Юсенко и др. // *Журнал структурной химии*.— 2009.— Т. 50, № 2.— С. 320–324.

175. Kantor, I. BX90: A new diamond anvil cell design for X-ray diffraction and optical measurements / I. Kantor, V. Prakapenka, A. Kantor *et al.* // *Reviews in Scientific Instrumentation*.— 2012.— V. 83.— 125102.
176. Kупенко, I. Portable double-sided laser-heating system for Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction experiments at synchrotron facilities with diamond anvil cells / I. Kупенко, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia *et al.* // *Rev. in Scientific Instr.*— 2012.— V. 83, N 12.— 124501.
177. Kurnosov, A. A novel gas-loading system for mechanically closing of various types of diamond anvil cells / A. Kurnosov, I. Kantor, T. Boffa-Ballaran *et al.* // *Rev. in Scitific Instr.*— 2008.— V. 79.— 045110.
178. Poirier, J.-P. Introduction to the physics of the Earth's interior / J.-P. Poirier — Camb. Univ. Press (Virtual Publishing).— Edition 2, 2003.— 326 p.
179. Angel, R.J. Equations of State / R.J. Angel // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*.— 2001.— V. 41.— P. 35—60. Компьютерная программа и другие материалы по уточнению уравнений состояния могут быть найдены онлайн по ссылке: <http://www.rossangel.com/>
180. Varotsos, P., Alexopoulos, K., In *Thermodynamics of Point Defects and Their Relation with Bulk Properties Series, Defects in Solids*, Amelinckx, S., Gevers, R., Nihoul, J., Eds. North-Holland Publ. Co.: Amsterdam 1986.— P. 325–347; P. 156–158.
181. Gebali, T.H. Superconductivity of Solid Solutions of Noble Metals / T.H. Gebali, E.B.T. Matthias, V.B. Compton *et al.* // *Physical Reviews*.— 1963.— V. 129, № 1.— P. 182–183.
182. Okamoto, H. The Ir—Os (Iridium—Osmium) System / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria*.— 1994.— V. 15.— P. 55–57.
183. Okamoto, H. The Ir—Ru (Iridium—Ruthenium) System / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria*.— 1992.— V. 13, № 5.— P. 565–567.
184. Reiswig, R.D. The Osmium—Iridium Equilibrium Diagram / R.D. Reiswig, J.M. Dickinson // *Transactions of Metallurgical Society. AIME*.— 1964.— V. 230.— P. 469–472.

185. Vacher, H.C. Structure of some iridium—osmium alloys / H.C. Vacher, C.J. Bechtoldt, E. Maxwell // *J. Metals*.— 1954.— V. 6, № 1.— P. 80–83.
186. Rudman, P.S. Lattice parameters of some *hcp* binary alloys of rhenium and osmium: Re—W, Re—Ir, Re—Pt; Os—Ir, Os—Pt / P.S. Rudman // *Journal of Less-Common Metals*.— 1967.— V. 12, № 1.— P. 79–81.
187. Юркин, Г.Ю. Упорядочение и магнитные свойства наноструктурированных частиц CoPt / Г.Ю. Юркин, С.В. Комогорцев, Р.С. Исхаков, А.А. Зимин, Е.Ю. Филатов, С.В. Коренев, Ю.В. Шубин, Е.В. Еремин // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*.— 2017.— Т. 81, № 3.— С. 327–329.
188. Боярский, Л.А. Магнетизм ансамбля наночастиц экваторного сплава $\text{Co}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$ / Л.А. Боярский, В.А. Далецкий, С.В. Коренев, А.К. Фадин, Е.Ю. Филатов, Ю.В. Шубин // *Вестник НГУ. Серия: Физика*.— 2010.— Т. 5, Вып. 1.— С. 56–60.
189. Kirik S.D. / Structures and isomerization in diamminedichloropalladium(II) / S.D. Kirik, L.A. Solovyov, M.L. Blokhina, A.I. Blokhin, I.S. Yakimov // *Acta Crystallographica B*.— 1996.— V. 52, № 6.— P. 909–916.
190. Sarlis, N.V. Estimating the Compressibility of Osmium from Recent Measurements of Ir–Os Alloys under High Pressure / N.V. Sarlis, E.S. Skordas // *Journal of Physical Chemistry*.— 2016.— V. 120, № 9.— P. 1601–1604.
191. Krishnan, R.S. Thermal expansion of crystals / R.S. Krishnan, R. Srinivasan, S. Devanarayanan — Oxford: Pergamon Pr., 1979.— 500 p.
192. Халдояниди, К.А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями / К.А. Халдояниди — Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2004.— 382 с.
193. Диаграммы состояния двойных металлических систем: в 3 т. / Под. ред. Н.П. Лякишева.— М.: Машиностр., 2001.— Т. 3. кн. 2.— 448 с.
194. Okamoto, H. Binary alloy phase diagrams requiring further studies / H. Okamoto, T.B. Massalski // *Journal of Phase Equilibria*.— 1994.— V. 15.— С. 500–511.

195. Harris, D.C. Nomenclature of platinum-group-element alloys: review and revision / D.C. Harris, L.J. Cabri // *Canadian Mineralogist*.— 1991.— V. 29.— P. 231–237.
196. Bird, J.M. Evidence of a deep mantle history in terrestrial osmium-iridium-ruthenium alloys / J.M. Bird, W.A. Basset // *Journal of Geophysics Research*.— 1980.— V. 85.— P. 5461–5470.
197. Cabri, L.J. Mineralogy and Distribution of Platinum-group Mineral (PGM) Placer Deposits of the World / L.J. Cabri, D.C. Harris, T.W. Weiser // *Exploration and Mining Geology*.— 1996.— V. 5, № 2.— P. 73–167.
198. Fonseca, R.O.C. New constraints on the genesis and long-term stability of Os-rich alloys in the Earth's mantle / R.O.C. Fonseca, V. Laurenz, G. Mallmann *et al.* // *Geochim. et Cosmochim. Acta*.— V. 87.— P. 227–242.
199. Zhao, J.-C. A Combinatorial Approach for Structural Materials / J.-C. Zhao // *Advanced Engineering Materials*.— 2001.— V. 3, № 3.— P. 143–147.
200. Zhao, J.-C. Reliability of the Diffusion-Multiple Approach for Phase Diagram Mapping / J.-C. Zhao // *Journal of Materials Science*.— 2004.— V. 39.— P. 3913–3925.
201. McGill, I.R. Some ternary and higher order platinum group metal alloys a preliminary review and assessment of their constitution and properties / I.R. McGill // *Platinum Metals Review*.— 1988.— V. 31, № 1.— P. 74–90.
202. Chunxiao, H. Phase Diagrams of Precious Metal Alloys and Structure Parameters of Precious Metal Compounds / H. Chunxiao, L. Guanfang — Beijing.: Met. Ind. Press, 2010.— 724 p.
203. Cornish, L.A. Building a Thermodynamic Database for Platinum-Based Superalloys: Part I / L.A. Cornish, R. Süß, A. Watson, S.N. Prins // *Platinum Metals Review*.— 2007.— V. 51, № 3.— P. 104–115.
204. Kaye, M.H. Thermodynamic treatment of noble metal fission products in nuclear fuel / M.H. Kaye, B.J. Lewis, W.T. Thompson // *Journal of Nuclear Materials*.— 2007.— V. 366.— P. 8–27.
205. Kaufman, L. Computer calculation of Phase Diagrams / L. Kaufman, H. Bernstein — New York: Acad. Press, 1970.— 334 p.

206. Chang, Y.A. Phase diagram calculation: past, present and future / Y.A. Chang, S. Chen, F. Zhang *et al.* // Progress in Materials Science.— 2004.— V. 49.— P. 313–345.
207. Saunders, N. CALPHAD, Calculation of Phase Diagrams: A Comprehensive Guide / N. Saunders, A.P. Miodownik — Pergamon Press, 1998.— 400 p.
208. Dinsdale, A.T. SGTE data for elements / A.T. Dinsdale // CALPHAD.— 1991.— V. 15, № 4.— P. 317–425. численные данные доступны онлайн: <http://www.sgte.org/>.
209. Kattner, U. The Thermodynamic Modeling of Multicomponent Phase Equilibria / U. Kattner // JOM.— 1997.— P. 14–19.
210. Kumar, K.C. Some guidelines for thermodynamic optimisation of phase diagrams / K.C. Kumar, P. Wollants // Journal of Alloys and Compounds.— 2001.— V. 320.— P. 189–198.
211. Hillert, M. Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases / M. Hillert // CALPHAD.— 1980.— V. 4, № 1.— P. 1–12.
212. Muggianu, Y.M. Enthalpies of formation of liquid alloy bismuth—gallium—tin at 723 K. Choice of an analytical representation of integral and partial excess functions of mixing / Y.M. Muggianu, M. Gambino, J.P. Bros // J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.— 1975.— V. 72.— P. 88–88.
213. Hutchinson, J.M. Solubility Relationships in the Ruthenium-Platinum System / J.M. Hutchinson // Platinum Metals Review.— 1972.— V. 16, № 3.— P. 88–90.
214. Watson, A. Building a Thermodynamic Database for Platinum-Based Superalloys: Part II. / A. Watson, R. Süß, L.A. Cornish // Platinum Metals Review.— 2007.— V. 51, № 4.— P. 189–198.
215. Gürler, R. A computer assessment of the ternary Ru—Rh—Pd system / R. Gürler // J. Nuclear Materials.— 1992.— V. 199, № 1.— P. 22–28.
216. Gürler, R. A computer assessment of the Ru—Rh and Ru—Pd systems / R. Gürler // Journal of Alloys Compounds.— 1993.— V. 191.— P. 31–35.

217. Gossé, S. Ruthenium Thermodynamics in Nuclear Waste Glasses / S. Gossé, S. Schuller, Ch. Guéneau, H. Boucetta // Materials Research Society Proceedings.— 2012.— V. 1369.— mrss11-1369-xx02-07.
218. Rand, M.H. Thermodynamics and phase diagrams of Mo—Pd—Ru and related systems / M.H. Rand, P.E. Potter // Physica B+C.— 1981.— V. 103, № 1.— P. 21–30.
219. Gossé, S. Thermodynamic Modelling of the Pd—Te—Ru System for Nuclear Waste Glasses Application / S. Gossé, S. Schuller, Ch. Guéneau // MRS Proceedings.— 2010.— V. 1265.— 1265-AA03-04.
220. Turchi, P.E.A. Stability and ordering properties of *fcc* alloys based on Rh, Ir, Pd, and Pt / P.E.A. Turchi, V. Drchal, J. Kudrnovský // Physical Review B.—2006.— V. 74.— P. 064202
221. Liu, Z.-K. Evaluation of the thermodynamic properties of the Re—Ta and Re—W systems / Z.-K. Liu, Y.A. Chang // Journal of Alloys and Compounds.— 2000.— V. 299.— P. 153–162.
222. Kaufman, L. Phase Stability in Metals and Alloys / eds. Rudman P.S., Stringer J., Jaffee R.I. Mc Graw-Hill, N.-Y., 1967.— P. 125—145.
223. Лесник, А.Г. Определение параметров взаимодействия компонентов бинарных сплавов с помощью экспериментальных диаграмм состояния. Расчет диаграмм состояния с найденными параметрами взаимодействия / А.Г. Лесник, В.В. Немоскаленко, А.А. Овчаренко // Металлофизика.— 1979.— Т. 75.— С. 3–19.
224. Лесник, А.Г. Расчет диаграмм состояния некоторых бинарных сплавов с помощью ЭВМ / А.Г. Лесник, В.В. Немоскаленко, А.А. Овчаренко — Киев: Препринт Ин-та металлофизики, 1977.— Т. 77, № 6. — 52 с.
225. Лесник, А.Г. Расчет с помощью ЭВМ диаграмм состояния некоторых бинарных сплавов в приближении субрегулярных растворов / А.Г. Лесник, В.В. Немоскаленко, А.А. Овчаренко // Металлофизика.— 1979.— Т. 75.— С. 20–31.

226. Лесник, А.Г. Учет ближнего порядка при расчете с помощью ЭВМ диаграмм состояния бинарных сплавов, не содержащих соединения / А.Г. Лесник, В.В. Немоскаленко, А.А. Овчаренко // *Металлофизика*.— 1978.— Т. 74.— С. 18–27.
227. Davies, R.H. MTDATA - Thermodynamics and Phase Equilibrium Software from the National Physical Laboratory / R.H. Davis, A.T. Dinsdale, J.A. Gisby *et al.*, // *CALPHAD*.— 2002.— V. 26, № 2.— P. 229–271.
228. Савицкий, Е.М. Диаграмма состояния системы осмий—рений—рутений / Е.М. Савицкий, М.А. Тылкин, В.П. Полякова // *Журнал неорганической химии*.— 1963.— Т. 8, № 1.— С. 74–76.
229. Winkler, O. Untersuchungen über die Abriebfestigkeit von Edelmetallen und hochschmelzenden Unedelmetallen / O. Winkler // *Zeitschrift für Elektrochemie*.— 1943.— B. 49, № 4-5.— S. 221–228.
230. Arblaster, J.W. Thermodynamic Properties of the Platinum Metals on ITS-90 / J.W. Arblaster // *Platinum Metals Review*.— 1996.— V. 40, № 2.— P. 62–63.
231. Arblaster, J.W. The Thermodynamic Properties of Rhenium on ITS-90 / J.W. Arblaster // *CALPHAD*.— 1996.— V. 20, № 3.— P. 343–352.
232. Chen, S.-L. The PANDAT Software Package and its Applications / S.-L. Chen, S. Daniel, F. Zhang *et al.* // *CALPHAD*.— 2002.— V. 26, № 2.— P. 175–188.
233. Shubin, Yu.V. Determination of the equilibrium miscibility gap in the Pd–Rh alloy system using metal nanopowders obtained by decomposition of coordination compounds / Yu.V. Shubin, P.E. Plyusnin, S.V. Korenev // *Journal of Alloys and Compounds*.— V. 662.— P. 1055–1060.
234. Веснин, Ю.И. Равновесная растворимость в системе иридий—палладий / Ю.И. Веснин, Ю.В. Шубин, С.В. Корнев // *Журнал физической химии*.— Т. 70, № 2.— 1996.— С. 217–221.
235. Корнев, С.В. Изучение процессов термического разложения соли $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{IrCl}_6]$ в различных условиях / С.В. Корнев, С.В. Филатов, Ю.В. Шубин и др. // *Журн. неорган. химии*.— 1996.— Т. 41, № 5.— С. 770–775.

236. Okamoto, H. The Ir—Re (Iridium—Rhenium) system / H. Okamoto // Journal of Phase Equilibria.— 1992.— V. 13, № 6.— P. 649–650.
237. Haase, G. Untersuchungen an Thermoelmenten aus dem System Iridium-Rhenium / G. Haase, G. Schneider // Zeitschrift für Physik.— 1956.— B. 144, № 1–3.— P. 256–262.
238. Harmon, D.P. Iridium-base Alloys and Their Behavior in the Presence of carbon / AFML-TR-66-290, Aerojet-General Corp., Final report, February 1967.— 115 p.
239. Darby, J.B. A survey of the binary systems of technetium with group VIII transition elements / J.B. Darby, L.J. Norton, J.W. Downey // Journal of Less-Common Metals.— 1963.— V. 5, № 5.— P. 397–402.
240. Darby, J.B. Intermediate phases in binary systems of technetium-99 with several transition elements / J.B. Darby, D.J. Lam, L.J. Norton, J.W. Downey // Journal of Less-Common Metals.— 1962.— V. 4, № 6.— P. 558–563.
241. Резухина, Т.Н. Термодинамическое исследование сплавов рений—иридий / Т.Н. Резухина, Л.М. Вареха, Т.И. Горшкова, В.Н. Дмитриева // Журнал физической химии.— 1980.— Т. 54, № 5.— С. 1172–1178.
242. Riva, S. The scandium effect in multicomponent alloys / S. Riva, K.V. Yusenko, N.P. Lavery *et al.* // International Materials Reviews.— 2016.— V. 61, № 3.— P. 203–228.
243. Юсенко, К.В. Синтез и исследование $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2][\text{M}(\text{NO}_2)_4]$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$) и продуктов их термолиза / К.В. Юсенко, Ю.В. Шубин, О.Н. Скрыбина и др. // Журнал неорганической химии.— 2006.— Т. 51, № 4.— С. 573–582.
244. Potemkin, D.I. Preferential CO oxidation over bimetallic Pt—Co catalysts prepared via double complex salt decomposition / D.I. Potemkin, E.Y. Filatov, A.V. Zadesenets *et al.* // Chemical Engineering Journal.— 2012.— V.207–208.— P. 683–689.
245. Potemkin, D.I. Silica, alumina and ceria supported Au—Cu nanoparticles prepared via the decomposition of $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ single-source precursor: Synthesis, characterization and catalytic performance in CO PROX /

- D.I. Potemkin, E.Y. Semitut, Y.V. Shubin *et al.* // *Catalysis Today*.— 2014.— V.235.— P. 103–111.
246. Потемкин, Д.И. Биметаллический Au—Cu/CeO₂ катализатор: синтез, структура и каталитические свойства в избирательном окислении CO / Д.И. Потемкин, П.В. Снытников, Е.Ю. Семитут и др. // *Катализ в Промышленности*.— 2013.— № 5.— С. 45–53.
247. Simonow, A.N. Hydrogen electrooxidation over palladium—gold alloy: Effect of pretreatment in ethylene on catalytic activity and CO tolerance / A.N. Simonov, P.E. Plusnin, Yu. V. Shubin *et al.* // *Electrochimica Acta*.— 2012.— V. 76.— P. 344–353.
248. Gubanov, A.I. [Pd(NH₃)₄]MoO₄ as a precursor for Pd—Mo-containing catalysts: Thermal behavior, X-ray analysis of the thermolysis products and related catalytic studies / A.I. Gubanov, E.Y. Filatov, E.Y. Semitut *et al.* // *Thermochimica Acta*.— 2013.— V. 566.— P. 100–104.
249. Buchwalter, P. Multimetallic Catalysis Based on Heterometallic Complexes and Clusters / P. Buchwalter, J. Rose, P. Braunstein // *Chemical Reviews*.— 2015.— V. 115, № 1.— P. 28–126.
250. Cadenbach, T. Substituent-free Ga by hydrogenolysis of coordinated GaCp*: synthesis and structure of highly fluxional [Ru₂(Ga)(GaCp*)₇(H)₃] / T. Cadenbach, C. Gemel, R. Schmid, M. Halbherr, K. Yussenko *et al.* // *Angewandte Chemie (Int.Ed.)*.— 2009.— V. 48, № 21.— P. 3872–3876.
251. Meilikhov, M. Metals@MOF: loading MOFs with metal nanoparticles for hybrid functions / M. Meilikhov, K. Yussenko, D. Esken *et al.* // *European Journal of Inorganic Chemistry*.— 2010.— P. 3701–3714.
252. Miracle, D.B. A critical review of high entropy alloys and related concepts / D.B. Miracle, O.N. Senkov // *Acta Mater*.— 2017.— 122.— P. 448–511.
253. Freudenberger, J. Face Centred Cubic Multi-Component Equiatomic Solid Solutions in the AuCuNiPdPt System / J. Freudenberger, D. Rafaja, D. Geissler *et al.* // *Metals*.— 2017.— V. 7, № 4.— P. 135/1–18.

254. Dshemuchadse, J. Some Statistics on Intermetallic Compounds / J. Dshemuchadse, W. Steurer // *Inorganic Chemistry*.— 2015.— V. 54, № 3.— P. 1120–1128.
255. Steurer, W., Dshemuchadse, J., *Intermetallics: Structures, Properties, and Statistics* // International Union of Crystallography Monographs on Crystallography — Oxford: IUCr/Oxford Uni. Press, 2016.— 592 p.
256. Gao M.C., Yeh J.W., Liaw P.K., Zhang Y., Eds.: *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*; Springer: Cham, Switzerland, 2016.
257. Sohn, S. Noble metal high entropy alloys / S. Sohn, Y. Liu, J. Liu *et al.* // *Scripta Materialia*.— 2017.— V. 126.— P. 29–32.
258. Ahmad, A.S. Structural stability of high entropy alloys under pressure and temperature / A.S. Ahmad, Y. Su, S.Y. Liu *et al.* // *Journal of Applied Physics*.— 2017.— V. 121.— 235901.
259. Tracy, C.L. High pressure synthesis of a hexagonal close-packed phase of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi / C.L. Tracy, S. Park, D.R. Rittman *et al.* // *Nature Communications*.— 2017.— V. 8.— 15634
260. Zhang, F. Polymorphism in a high-entropy alloy / F. Zhang, Y. Wu, H. Lou *et al.* // *Nature Communications*.— 2017.— V. 8.— 15687
261. Kozak, R. Single-phase high-entropy alloys – an overview / R. Kozak, A. Sologubenko, W. Steurer // *Zeitschrift für Kristallographie*.—2015.— V. 230, № 1.— P. 55–68.
262. Погребняк, А.Д. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе / А.Д. Погребняк, А.А. Багдасарян, И.В. Якущенко, Б.М. Береснев // *Успехи химии*.— 2014.— 83, № 11.— С. 1027–1061.

**ПРИЛОЖЕНИЕ I. Кристаллографические характеристики солей $[M^I(NH_3)_5Cl]_2[M^{II}Cl_6]Cl_2$, $[M^I(NH_3)_5Cl][M^{II}Cl_6]$
и $[M^I(NH_3)_5Cl][M^{II}Br_6]$**

Таблица П1 Кристаллографические характеристики двойных комплексных солей состава $[Rh(NH_3)_5Cl]_2[MCl_6]Cl_2$

Соединение	$[Rh(NH_3)_5Cl]_2[ReCl_6]Cl_2$	$[Rh(NH_3)_5Cl]_2[OsCl_6]Cl_2$	$[Rh(NH_3)_5Cl]_2[IrCl_6]Cl_2$	$[Rh(NH_3)_5Cl]_2[PtCl_6]Cl_2$
Цвет	Св.-Зеленый	Красный	Черный	Оранжевый
$a, \text{Å}$	11,2377(12)	11,1946(12)	11,213(2)	11,238(2)
$b, \text{Å}$	7,9615(8)	7,9203(8)	7,910(2)	7,901(2)
$c, \text{Å}$	13,3856(14)	13,3954(14)	13,420(3)	13,419(3)
$\beta, ^\circ$	100,046(2)	99,881(2)	99,75(3)	99,48(3)
$V, \text{Å}^3$	1179,2	1170,1	1173,1	1175,2
ПГС	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$
Z	2	2	2	2
Мол. вес	916,85	920,86	922,86	925,72
$D_{\text{выч.}}, \text{г/см}^3$	2,582	2,614	2,613	2,616
$D_{\text{изм.}}, \text{г/см}^3$	$2,57 \pm 0,02$	$2,610 \pm 0,005$	$2,58 \pm 0,02$	$2,61 \pm 0,02$
R	0,0171	0,0141	0,0224	0,028
Номер в базе данных PDF	00-56-1388 и 01-073-4243	00-56-373 и 01-073-4244	01-073-4204	00-56-373 и 01-072-8179
Номер в базе данных ICSD	98117 и 250190	250191	250038	98117

Таблица П2 Кристаллографические характеристики двойных комплексных солей состава $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$

Соединение	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$ (Garnier1993)
Цвет	Зеленый	Красный	Черный	Оранжевый
a , Å	11,2499(13)	11,1901(13)	11,221(2)	11,243(2)
b , Å	7,9641(9)	7,9138(9)	7,912(2)	7,894(2)
c , Å	13,3899(15)	13,4384(18)	13,427(3)	13,406(2)
β , °	99,926(2)	99,640(3)	99,62(3)	99,44(2)
V , Å ³	1181,7	1390,0	1175,3	1173,6
ПГС	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$
Z	2	2	2	2
Мол. вес	1095,44	1099,50	1101,48	1104,35
$D_{\text{выч.}}$, г/см ³	3,079	3,068	3,112	3,127
$D_{\text{изм.}}$, г/см ³	—	$3,08 \pm 0,02$	$3,10 \pm 0,02$	$3,13 \pm 0,02$
Номер в базе данных PDF	01-73-4243 и 01-073-4232	00-56-345, 01-076-6153 и 01-076-6154	00-56-372 и 01-073-4205	00-54-1050 и 01-088-2113
Номер в базе данных ICSD	250179	158872 и 158873	250039	41216

Таблица ПЗ Кристаллографические характеристики двойных комплексных солей состава $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$

Соединение	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$
Цвет	Зеленый	Красный	Черный	Оранжевый
a , Å	11,309(2)	11,266(2)	11,261(2)	11,288(2)
b , Å	8,014(1)	7,974(1)	7,949(1)	7,938(1)
c , Å	13,450(2)	13,4448(2)	13,452(2)	13,433(2)
β , °	99,76(2)	99,60(2)	99,49(1)	99,23(3)
V , Å ³	1201,3(1)	1191,2(1)	1187,6(1)	1187,9(1)
ПГС	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$
Z	2	2	2	2
Мол. вес	913,18	917,18	919,18	922,07
$D_{\text{выч.}}$, г/см ³	2,524	2,564	2,570	2,578
$D_{\text{изм.}}$, г/см ³	$2,52 \pm 0,02$	$2,54 \pm 0,02$	$2,53 \pm 0,02$	$2,60 \pm 0,02$
Номер в базе данных PDF	00-58-775	00-58-774	—	—
Номер в базе данных ICSD	166751	168920	416511	416449

Таблица П4 Кристаллографические характеристики двойных комплексных солей состава $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$

Соединение	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$
Цвет	Зеленый	Кирпично-Красный	Коричневый
$a, \text{Å}$	11,88(6)	11,605(2)	11,67(6)
$b, \text{Å}$	8,337(7)	8,355(2)	8,348(7)
$c, \text{Å}$	15,74(4)	15,670(3)	15,65(3)
$\beta, ^\circ$	104,7(4)	106,16(3)	105,7(3)
$V, \text{Å}^3$	1508,0	1459,3	1468,0
ПГС	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$P2_1/m$
Z	4	4	4
Мол. вес	622,44	626,43	628,45
$D_{\text{выч.}}, \text{г/см}^3$	2,742	2,851	2,844
$D_{\text{изм.}}, \text{г/см}^3$	—	$2,847 \pm 0,002$	—
Номер в базе данных PDF	—	01-072-8174	—
Номер в базе данных ICSD	—	98112	—

Таблица П5 Кристаллографические характеристики двойных комплексных солей состава $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$

Соединение	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$
Цвет	Красный	Зеленый	Оранжево-коричневый
$a, \text{Å}$	11,5826(4)	11,417(6)	11,568(3)
$b, \text{Å}$	8,3310(4)	8,337(4)	8,314(2)
$c, \text{Å}$	15,1235(4)	15,895(8)	16,104(3)
$\beta, ^\circ$	90,909(3)	106,35(5)	110,15(5)
$V, \text{Å}^3$	1459,3	1451,8	1454,1
ПГС	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$P2_1/m$
Z	4	4	4
Мол. вес	626,43	711,59	720,62
$D_{\text{выч.}}, \text{г/см}^3$	3,258	3,257	3,287
$D_{\text{изм.}}, \text{г/см}^3$	$3,24 \pm 0,02$	$3,19 \pm 0,02$	—
Номер в базе данных PDF	00-58-776	00-58-773	—

Таблица П6 Кристаллографические характеристики двойных комплексных солей состава $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$

Соединение	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_6]$
Цвет	Зеленый	Красный	Коричневый	Оранжевый
$a, \text{Å}$	11,6332(3)	11,593(3)	11,552(2)	11,310(2)
$b, \text{Å}$	8,3513(2)	8,3181(2)	8,355(1)	8,332(1)
$c, \text{Å}$	15,2956(5)	15,2344(4)	15,132(2)	15,184(3)
$\beta, ^\circ$	90,863(3)	90,707(4)	90	90,03(2)
$V, \text{Å}^3$	1485,8(1)	1468,9(1)	1460,49(2)	1430,9(1)
ПГС	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$Pmmm$	$P2_1/m$
Z	4	4	4	4
Мол. вес	620,60	624,62	626,61	629,47
$D_{\text{выч.}}, \text{г/см}^3$	2,774	2,824	2,826	2,92
$D_{\text{изм.}}, \text{г/см}^3$	$2,73 \pm 0,02$	$3,81 \pm 0,02$	—	$2,6 \pm 0,1$
Номер в базе данных PDF	00-58-727	00-58-726	00-57-0203	00-57-0204

Таблица П7 Кристаллографические характеристики для двойных комплексных солей $[M^I(NH_3)_5Cl][M^II Cl_6]$ и $[Co(NH_3)_5Cl]_2[IrCl_6]Cl_2$

Соединение	$[Cr(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$	$[Os(NH_3)_5Cl][ReCl_6]$	$[Co(NH_3)_5Cl][IrCl_6]$	$[Co(NH_3)_5Cl]_2[IrCl_6]Cl_2$
Цвет	Черный	Коричневый	Черный	Черный
$a, \text{Å}$	11,726	11,6510(3)	11,640	11,139(1)
$b, \text{Å}$	8,333	8,3815(2)	8,291	7,865(1)
$c, \text{Å}$	15,755	16,2518(1)	15,699	13,312(1)
$\beta, ^\circ$	105,13	109,947(2)	106,15	99,93(1)
$V, \text{Å}^3$	1577,54	1490(1)	1584,48	1148,8
ПГС	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$C2/m$
Z	4	4	4	2
Мол. вес	577,54	709,76	584,47	834,92
$D_{\text{выч.}}, \text{г/см}^3$	—	3,163	—	2,414
$D_{\text{изм.}}, \text{г/см}^3$	—	3,14±0,02	—	2,41±0,01
Номер в базе данных PDF	—	00-56-341	—	01-73-4203
Номер в базе данных ICSD	—	171485	—	250037

Таблица П8 Кристаллографические характеристики двойных комплексных солей состава $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MBr}_6]$

Соединение	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$
Цвет	Красный	Красный	Фиолетовый
$a, \text{Å}$	8,541(5)	12,013(2)	12,030(6)
$b, \text{Å}$	12,015(6)	8,401(2)	8,532(5)
$c, \text{Å}$	16,496(9)	15,999(3)	16,382(6)
Угол, °	$\alpha = 73,695(10)$ $\beta = 89,746(9)$ $\gamma = 89,676(9)$	$\beta = 91,13(3)$	$\beta = 106,23(1)$
$V, \text{Å}^3$	1624,7	1614,4	1614,4
ПГС	$P \bar{1}$	$P2_1/m$	$P2_1/m$
Z	4	4	4
Мол. вес	889,19	898,06	1614,4
$D_{\text{выч.}}, \text{г/см}^3$	3,635	3,70	3,683
Номер в базе данных PDF	01-073-4318, 01-080-8877 и 00-057-0205	01-072-8177	00-057-0865 и 01-080-8875
Номер в базе данных ICSD	421155 и 250267	98115	421153

Таблица П9 Кристаллографические характеристики двойных комплексных солей состава $[\text{Ir}/\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MBr}_6]$

Соединение	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$
Цвет	Красный	Красный	Фиолетовый
$a, \text{Å}$	8,538(5)	11.917(2)	12,002(2)
$b, \text{Å}$	12,099(6)	8.396(1)	8,504(1)
$c, \text{Å}$	16,592(6)	15.966(2)	15,941(3)
Угол, °	$\alpha = 73,76(1)$ $\beta = 89,46(1)$ $\gamma = 89,24(1)$	$\beta = 90,0(1)$	$\beta = 90,78(1)$
$V, \text{Å}^3$	1654,0	1430,9	1626,8
ПГС	$P \bar{1}$	$P2_1/m$	$P2_1/m$
Z	4	4	4
Мол. вес	978,45	896,18	893,32
$D_{\text{выч.}}, \text{г/см}^3$	3,929		
Номер в базе данных ICSD	421154	—	—

Таблица П10 Средние длины связей М—L, эффективные радиусы ионов и размеры подъячеек солей $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$

Комплекс	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$
$d(\text{M}-\text{N}_{\text{тр}}), \text{Å}$	2,063	2,055	2,070	2,072
$\overline{d(\text{M}-\text{N})}, \text{Å}$	2,064	2,063	2,072	2,076
$d(\text{M}-\text{Cl})_{\text{катион}}, \text{Å}$	2,338	2,336	2,341	2,343
$\overline{d(\text{M}-\text{Cl})}_{\text{анион}}, \text{Å}$	2,350	2,330	2,324	2,322
$R_{\text{эф}}^{\text{кат}}$	3,864	3,863	3,872	3,876
$R_{\text{эф}}^{\text{ан}}$	4,220	4,200	4,194	4,192
$2\sqrt{2} R_{\text{эф}}^{\text{кат}}$	10,929	10,926	10,952	10,963
$2R_{\text{эф}}^{\text{кат}}$	7,728	7,726	7,744	7,752
$2(\sqrt{\frac{2}{3}}+1)R_{\text{эф}}^{\text{кат}}$	14,038	14,034	14,067	14,082
$a_{\text{к}}, \text{Å}$	6,742	6,721	6,718	6,704
$b_{\text{к}}, \text{Å}$	6,886	6,857	6,861	6,869
$c_{\text{к}}, \text{Å}$	7,962	7,920	7,910	7,901
Среднее ($a_{\text{к}}, b_{\text{к}}, c_{\text{к}}$), Å	7,20	7,17	7,16	7,16
$\alpha_{\text{к}}, ^\circ$	54,68	54,72	54,80	54,89
$\beta_{\text{к}}, ^\circ$	45,10	45,31	45,46	45,64
$\gamma_{\text{к}}, ^\circ$	50,60	50,74	50,82	50,90
Среднее ($\alpha_{\text{к}}, \beta_{\text{к}}, \gamma_{\text{к}}$) °	50,13	50,26	50,36	50,48

Таблица П11 Средние длины связей М—L, эффективные радиусы ионов и линейные размеры подъячеек $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$

Комплекс	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{OsCl}_6]\text{Cl}_2$	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_6]\text{Cl}_2$
$d(\text{M}—\text{N}_{\text{TP}}), \text{Å}$	2,091	2,103	2,070	2,073
$\overline{d(\text{M} - \text{N})}, \text{Å}$	2,084	2,090	2,081	2,084
$d(\text{M}—\text{Cl})_{\text{катион}}, \text{Å}$	2,346	2,345	2,354	2,355
$\overline{d(\text{M} - \text{Cl})}_{\text{анион}}, \text{Å}$	2,351	2,331	2,321	2,319
$R_{\text{эф}}^{\text{кат}}$	3,884	3,890	3,881	3,884
$R_{\text{эф}}^{\text{ан}}$	4,221	4,201	4,191	4,189
$2\sqrt{2}R_{\text{эф}}^{\text{кат}}$	10,986	11,002	10,98	10,986
$2R_{\text{эф}}^{\text{кат}}$	7,768	7,780	7,762	7,768
$2(\sqrt{\frac{2}{3}}+1)R_{\text{эф}}^{\text{кат}}$	14,111	14,132	14,10	14,111
$a_{\text{к}}, \text{Å}$	6,740	6,719	6,715	6,697
$b_{\text{к}}, \text{Å}$	6,892	6,853	6,865	6,869
$c_{\text{к}}, \text{Å}$	7,964	7,914	7,912	7,894
Среднее ($a_{\text{к}}, b_{\text{к}}, c_{\text{к}}$), Å	7,20	7,162	7,16	7,15
$\alpha_{\text{к}}, ^\circ$	54,71	54,73	54,81	54,93
$\beta_{\text{к}}, ^\circ$	45,17	45,52	45,54	45,67
$\gamma_{\text{к}}, ^\circ$	50,62	50,86	50,86	50,91
Среднее ($\alpha_{\text{к}}, \beta_{\text{к}}, \gamma_{\text{к}}$) °	50,17	50,37	50,40	50,50

Таблица П12 Средние длины связей М—L, эффективные радиусы ионов и линейные размеры подъячеек $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}\Gamma_6]$

Комплекс	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$
$d(\text{M}-\text{N}_{\text{тр}}), \text{Å}$	—	2,035	—	2,12	2,124
$\overline{d}(\text{M}-\text{N}), \text{Å}$	—	2,045	—	2,078	2,090
$d(\text{M}-\Gamma)_{\text{катион}}, \text{Å}$	—	2,322	—	2,321	2,325
$\overline{d}(\text{M}-\tilde{A})_{\text{анион}}, \text{Å}$	—	2,333	—	2,498	2,469
$R_{\text{эф}}^{\text{кат}}$	—	3,845	—	3,878	3,890
$R_{\text{эф}}^{\text{ан}}$	—	4,203	—	4,398	4,369
$a_{\text{к}}, \text{Å}$	7,870	7,835	7,825	5,867	8,401
$b_{\text{к}}, \text{Å}$	5,940	5,803	5,835	8,008	6,007
$c_{\text{к}}, \text{Å}$	5,732	5,727	5,721	6,008	5,800
Среднее ($a_{\text{к}}, b_{\text{к}}, c_{\text{к}}$), Å	6,514	6,455	6,460	6,63	6,740
$\alpha_{\text{к}}, ^\circ$	79,97	79,03	79,34	73,70	90,78
$\beta_{\text{к}}, ^\circ$	46,65	46,84	46,85	78,71	43,60
$\gamma_{\text{к}}, ^\circ$	75,30	73,84	73,30	46,71	90,00
Среднее ($\alpha_{\text{к}}, \beta_{\text{к}}, \gamma_{\text{к}}$) °	67,31	66,57	66,83	66,34	74,79

**ПРИЛОЖЕНИЕ II. Анализ структур соединений $[M^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[M^{II}\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$
методом катионных подрешеток**

Рассматривая упаковку частиц как плотнейшую упаковку шаров, возможно из общего мотива структуры оценить линейные параметры ячейки. В первом приближении катионы и анионы можно описать сферами радиуса с эффективными радиусами, равными сумме средней длины связи металл—лиганд и радиуса Ван-дер-Ваальса лиганда:

$$R_{\text{эф}}^{\text{кат}} = \overline{d(M-N)} + r_{\text{в.д.в}}(\text{NH}_3) \text{ и } R_{\text{эф}}^{\text{ан}} = \overline{d(M-Cl)} + r_{\text{в.д.в}}(\text{Cl}), r_{\text{в.д.в}}(\text{NH}_3) = 1,80, \\ r_{\text{в.д.в}}(\text{Cl}) = 1,87, r_{\text{в.д.в}}(\text{Br}) = 1,90 \text{ \AA}.$$

В исследуемых структурах $[M^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[M^{II}\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$ параметр a является расстоянием между параллельными сторонами правильного шестиугольника со стороной $2R_{\text{эф}}^{\text{кат}}$, поэтому $a = 2\sqrt{2} R_{\text{эф}}^{\text{кат}}$. Параметр b соответствует стороне этого гексагона, то есть $b = 2R_{\text{эф}}^{\text{кат}}$. Параметр c отвечает упаковке двух слоев катионов и содержит в себе высоту тетраэдра со стороной $2R_{\text{эф}}^{\text{кат}}$ и удвоенный радиус катиона, то есть $c = 2(\sqrt{\frac{2}{3}} + 1)R_{\text{эф}}^{\text{кат}} = 3,6R_{\text{эф}}^{\text{кат}}$. Расчитанные таким образом линейные параметры элементарной ячейки для $[M^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[M^{II}\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$ приведены в Приложении. Отличие от параметров, определенных экспериментально, составляет для разных комплексов от 1 до 4 %; первые два параметра ячейки (a и c) могут быть оценены еще более точно, если использовать средние значения $R_{\text{эф}}^{\text{кат}}$ и $R_{\text{эф}}^{\text{ан}}$. Например, в случае $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$ $\langle R_{\text{эф}} \rangle = 4,03 \text{ \AA}$, тогда $a = 11,40$, $b = 8,06$, $c = 14,51 \text{ \AA}$, но и эти значения приближаются к экспериментальным не более чем на 2 %.

В структуре двойной комплексной соли $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{OsCl}_6]$ подобную оценку сделать труднее, так как плотноупакованные слои направлены перпендикулярно направлению (0 1 2), а не вдоль какой-либо грани ячейки.

Поэтому адекватной оценки параметров элементарных ячеек комплексов сделать не удается.

Для определения общего мотива взаимного расположения комплексных частиц и средних расстояний $M...M$ в структурах, мы воспользовались методом катионных подрешеток [106]. Суть метода состоит в следующем. Самые сильные отражения (с учетом факторов повторяемости, Лоренца и поляризации) в области $d_{hkl} \sim 2,7-3,7 \text{ \AA}$ на дифрактограмме соответствуют плоскостям, наиболее плотно заполненным тяжелыми атомами (в нашем случае это центральные атомы металлов). Прямые, образованные пересечением плотноупакованных плоскостей, зададут минимальную подъячейку, узлам которой будут следовать тяжелые атомы. Для нахождения таких плоскостей выбирают три отражения, матрица из индексов $(h \ k \ l)$ которых имеет детерминант, равный количеству тяжелых фрагментов в ячейке, и рассчитывают вектора минимальных трансляций подъячейки по формулам, приведенным в [107]. Длины этих векторов дадут средние значения расстояний $M...M$.

В случае двойных комплексных солей состава $[M^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[M^{II}\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$ массы координационных катионов и анионов примерно одинаковы, их эффективные радиусы также близки, поэтому, с учетом $Z = 2$, число тяжелых фрагментов в ячейке равно 6. Для всех описываемых соединений мы выбрали три отражения: $(0 \ 0 \ \bar{3})$, $(\bar{2} \ 0 \ 1)$ и $(1 \ 1 \ 1)$. Они образуют матрицу с детерминантом, равным 6. Вектора подъячейки в кристаллографических осях выражаются следующим образом: $\mathbf{a}_k = -1/6\mathbf{a} + 1/2\mathbf{b} - 1/3\mathbf{c}$, $\mathbf{b}_k = -1/2\mathbf{a} + 1/2\mathbf{b}$, $\mathbf{c}_k = \mathbf{b}$. Их длины и углы между ними приведены в Приложении. Вектора подъячейки направлены таким образом, что длины a_k и c_k соответствуют средним расстояниям между центрами катионов и анионов, а длина b_k — расстояниям между катионами или между анионами в структуре. В ряду комплексов $[M^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[M^{II}\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$ средние значения линейных параметров a_k , b_k , c_k , а соответственно и расстояний $M...M$, имеют наибольшие значения для Re, а наименьшие для Ir.

Наиболее важные результаты метод катионных подъячеек дает в случае комплексов $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$, так как в этом случае только лишь данные

о значении параметров элементарных ячеек позволяют оценить средние расстояния $M...M$ при отсутствии других структурных данных. Матрица с таким детерминантом 8 при $Z = 4$ строится на векторах $(0 \bar{1} 2)$, $(\bar{2} 0 0)$ и $(0 \bar{2} 0)$. Вектора подъячейки в кристаллографических осях выражаются следующим образом: $a_k = 1/2c$, $b_k = -1/2a$, $c_k = 1/2b + 1/4c$. Метрики таких подъячеек приведены Приложении I.

Для соединения $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$ матрица индексов строится на векторах: $(0 1 2)$, $(\bar{2} 0 0)$ и $(0 0 \bar{4})$. Вектора подъячейки выражаются следующим образом: $a_k = b$, $b_k = -1/2a$, $c_k = 1/2b - 1/4c$. Вектора подъячейки направлены таким образом, что длина a_k соответствует средним расстояниям между катионами или между анионами в структуре, а длины b_k и c_k — расстояниям между центрами катионов и анионов. Для $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$ матрица индексов строится на векторах: $(0 2 0)$, $(2 0 0)$ и $(\bar{1} 0 2)$. Вектора подъячейки выражаются следующим образом: $a_k = 1/2a + 1/4c$, $b_k = 1/2c$, $c_k = 1/2b$. Вектора подъячейки направлены таким образом, что длина a_k соответствует средним расстояниям между катионами и анионами в структуре, а длины b_k и c_k — расстояниям между центрами анионов или катионов, соответственно.

Близость углов к значению 60° позволяет говорить о том, что в данном случае мы имеем дело с гранецентрированной ячейкой, то есть наш элементарный ромбоэдр можно преобразовать в ромбоэдр большего объема, содержащий 12 тяжелых фрагментов, причем он будет иметь гранецентрированную ячейку. Этот факт еще раз подтверждает близость мотива построения $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][M\Gamma_6]$ к построению в структурном типе хлорида натрия.

Сравнивая значения расстояний $M...M$ в комплексах, можно отметить, что они уменьшаются в ряду Re, Ir, Os для солей $[M^I(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][M^{II}\text{Cl}_6]$, и заметно меньше, чем у бромидных аналогов. Хотя размеры аниона $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ лежат между значениями размеров рениевого и иридиевого анионов, расстояния $M...M$ в нем наименьшие, что может говорить о более плотной упаковке за счет водородных связей. Расстояния $M...M$ практически не изменяются в ряду комплексов $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[M\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$ (выпадает лишь комплекс с рением в анионе).

Эти расстояния заметно больше, чем соответствующие расстояния в комплексах первого типа, что говорит о менее плотной упаковке координационных частиц.

Средние расстояния $M...M$ в комплексах заметно больше кратчайших расстояний в чистых металлах. Для Pt такое расстояние равно 2,77, Re — 2,74, Ir — 2,71, Os — 2,70, Rh — 2,68 Å.

При анализе данных порошковой и монокристаллической рентгенографии все полученные комплексы можно разделить на несколько групп. Во-первых, комплексы типа $[M^I(NH_3)_5Cl]_2[M^{II}Cl_6]Cl_2$, все они оказались изоструктурными с близкими кристаллохимическими параметрами. Во-вторых, комплексы $[Rh(NH_3)_5Cl][MCl_6]$ ($M = Re, Ir, Pt$) и $[Ir(NH_3)_5Cl][ReCl_6]$, которые изоструктурны комплексу $[Rh(NH_3)_5Cl][OsCl_6]$. К третьей группе можно отнести все оставшиеся комплексы со стехиометрией 1:1, они изоструктурны между собой, но не изоструктурны с комплексами, находящимся в предыдущей группе. В четвертую группу попадают комплексы с гексабромометаллатами в анионе, эти комплексы не изоструктурны друг с другом, на их структуру по-видимому влияют относительные размеры катиона и аниона, а также характер водородных связей.